



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Chimie-Biologie-Santé*

---

Présentée et soutenue par *Hélène Bonin-Dubarle*  
Le *27/04/2009*

Titre : *Variations autour de la réaction de Suzuki-Miyaura: nouveaux partenaires et nouveaux ligands*

---

### JURY

*Pr Montserrat Gomez-Simon (Présidente)*  
*Dr Sylvain Darses (Rapporteur)*  
*Pr Damien Prim (Rapporteur)*  
*Dr Patrice Demonchaux (Examineur)*  
*Dr Emmanuel Gras (Directeur de thèse)*

---

**Ecole doctorale :** *Ecole Doctorale des Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie des Molécules d'Intérêt Biologique*  
**Directeur(s) de Thèse :** *Dr Emmanuel Gras*  
**Rapporteurs :** *Dr Sylvain Darses, Pr Damien Prim*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie des Molécules d'Intérêt Biologique, sous la direction d'Emmanuel Gras, Chargé de Recherche au CNRS. Je tiens tout d'abord à le remercier, pour son accueil et son soutien durant ces trois excellentes années passées dans la bonne humeur. Il m'a permis de m'améliorer sur tous les plans, grâce à ses nombreuses suggestions, réflexions et autres recommandations, tout en me laissant une grande autonomie et une liberté de pensée. Ces années de thèse garderont un caractère particulier grâce à lui.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Montserrat Gomez-Simon, Professeur à l'université de Toulouse, ainsi qu'à Damien Prim, Professeur à l'université de Versailles-St Quentin, et à Sylvain Darses, Maître de Conférence à l'ENSCP, pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir juger mon travail.

Que Frédéric Gauchet, Patrice Demonchaux et Dominique Delbrayelle, ainsi que tout le service R&D de la société Minakem, soient assurés de ma plus profonde gratitude pour leur soutien non seulement financier, mais aussi et surtout scientifique et humain.

Je tiens également à remercier le Dr Philip W. Dyer, de l'université de Durham (Angleterre), pour son accueil chaleureux et sa gentillesse lors de mon séjour dans son laboratoire. Les échanges scientifiques que nous avons pu avoir m'ont également beaucoup aidé à avancer. Je salue vivement les membres de l'équipe que j'ai rencontré là-bas, et qui m'ont tout de suite témoigné une grande sympathie et une amitié sincère : Dan Smith, Will Wright, Dr Pippa Monks et Dr Lise Baiget.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon meilleur compagnon de recherche, Rodrigue Leuma Yona. Son amitié sincère, son sourire et sa bonne humeur permanentes m'ont permis de passer d'excellentes années. Nos discussions passionnées sur la chimie ou le sport resteront longtemps dans ma mémoire...De même, je tiens à assurer Arnaud et Sébastien de ma profonde amitié. Je me souviendrai longtemps de nos déjeuners animés. Enfin, un grand merci aux autres « étudiants » que je n'ai pas forcément eu le temps de connaître ou d'apprécier autant : Bruno, Céline...Merci également à tout le laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien.

Pour terminer, j'ai une pensée particulière pour mon mari Cédric, ma sœur Caroline et ma mère, ainsi que toute ma famille. Je les remercie du plus profond du cœur pour leur soutien pendant ces années et toutes celles qui ont précédées.



Introduction.....	13
-------------------	----

## I. Etude bibliographique sur la réaction de Suzuki-Miyaura et les dérivés du bore associés..... 15

I.1. Introduction.....	15
I.2. Mécanisme de la réaction de Suzuki-Miyaura.....	17
<b>I.2.1</b> L'addition oxydante.....	18
<b>I.2.2</b> La transmétallation.....	18
<b>I.2.3</b> L'élimination réductrice.....	20
I.3. Les différents partenaires de réaction.....	20
<b>I.3.1</b> Bases.....	20
<b>I.3.2</b> Les dérivés électrophiles.....	21
<b>I.3.3</b> Les catalyseurs.....	22
I.3.3.1 Les catalyseurs de palladium.....	22
I.3.3.2 Les catalyseurs de nickel.....	23
I.3.3.3 Les catalyseurs de cuivre.....	24
<b>I.3.4</b> Les dérivés borés.....	25
I.3.4.1 Les acides boroniques.....	25
I.3.4.1.1 Synthèse des acides boroniques.....	26
I.3.4.1.1.1 Piégeage électrophile de dérivés organométalliques.....	26
I.3.4.1.1.2 Synthèse en présence d'un dialkoxyborane ou d'un diboronyle en présence d'un catalyseur métallique.....	27
I.3.4.1.1.2.1 Boronylation par couplage d'halogénures d'aryles.....	27
I.3.4.1.1.2.2 Boronylation par activation de liaisons C-H.....	27
I.3.4.1.1.3 Hydroboration des alcènes et des alcynes.....	28
I.3.4.1.1.3.1 Hydroboration syn.....	28
I.3.4.1.1.3.2 Hydroboration anti.....	29
I.3.4.1.1.4 Transmétallation.....	30
I.3.4.1.2 Utilisation des acides boroniques dans d'autres réactions.....	31
I.3.4.1.2.1 Oxydation en alcool.....	31
I.3.4.1.2.2 Réaction de Petasis.....	31
I.3.4.1.2.3 Couplages C-Hétéroatomes.....	32
I.3.4.1.2.4 Additions 1,4 sur des énonés.....	32
I.3.4.1.3 Inconvénients des acides boroniques.....	33
I.3.4.2 Les esters boroniques.....	34
I.3.4.3 Les trifluoroborates de potassium.....	36
I.3.4.4 Les dioxazaborocanes.....	38
I.3.4.5 Autres dérivés borés.....	39

I.3.4.5.1 Les trialkyleborates de lithium.....	39
I.3.4.5.2 Les trihydroxyborates de sodium .....	40
I.3.4.5.3 Les tétraaryleborates de sodium.....	40
I.3.4.5.4 Les triolborates cycliques.....	41
I.4. Conclusion.....	42
<b>II. Synthèse et couplage de Suzuki-Miyaura de nouveaux dioxazaborocanes .....</b>	<b>43</b>
II.1. Présentation et objectifs du projet.....	43
II.2. Synthèse et couplage de cycloalkyles borés.....	46
<b>II.2.1 Synthèse des cycloalkyles trifluoroborates de potassium.....</b>	<b>46</b>
II.2.1.1 Utilisation de la réaction de Simmons-Smith sur le vinyle trifluoroborate de potassium .....	46
II.2.1.2 Utilisation du bromure de cyclopropyle magnésium.....	47
II.2.1.3 Utilisation du cyclopropyle lithium .....	48
II.2.1.3.1 Synthèse du cyclopropyle lithium.....	48
II.2.1.3.2 Synthèse de l'acide cyclopropyle boronique.....	49
II.2.1.3.3 Synthèse du cyclopropyle trifluoroborate de potassium .....	50
II.2.1.4 Conclusions .....	51
<b>II.2.2 Synthèse des alkyles dioxazaborocanes.....</b>	<b>52</b>
II.2.2.1 Synthèse des cycloalkyle dioxazaborocanes .....	52
II.2.2.1.1 Synthèse du cyclopropyle dioxazaborocane .....	52
II.2.2.1.2 Utilisation d'une autre source de lithium pour la génération du lithien .....	53
II.2.2.1.2.1 Utilisation de la 2-phényle pyridine .....	54
II.2.2.1.2.2 Utilisation du naphthalène .....	54
II.2.2.1.2.3 Utilisation du DBB .....	55
II.2.2.1.2.4 Conclusion.....	55
II.2.2.1.3 Structure du cyclopropyle dioxazaborocane .....	56
II.2.2.1.4 Etude de la stabilité de la liaison B-N de <b>5</b> dans différents solvants .....	57
II.2.2.1.5 Synthèse du cyclobutyle dioxazaborocane.....	62
II.2.2.2 Synthèse de cyclopropyle N-alkyle dioxazaborocanes .....	63
II.2.2.2.1 Synthèse du cyclopropyle N-méthyle dioxazaborocane.....	63
II.2.2.2.2 Synthèse du cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane .....	64
II.2.2.3 Synthèse d'autres dérivés alkyle dioxazaborocanes .....	65
II.2.2.4 Conclusion.....	66
<b>II.2.3 Couplage du cyclopropyle dioxazaborocane sur des dérivés halogénés.....</b>	<b>67</b>
II.2.3.1 Tentatives de couplages direct du dioxazaborocane.....	67
II.2.3.2 Couplage de l'acide boronique généré in situ .....	69
II.2.3.2.1 Régénération de l'acide boronique .....	69

II.2.3.2.2 Couplage de l'acide cyclopropyle boronique .....	70
II.2.3.3 Tentatives de couplage d'autres dérivés cyclopropyles borés.....	72
II.2.3.4 Conclusion.....	73
II.3. Synthèse et couplage de Suzuki-Miyaura de dérivés aryles dioxazaborocanes.....	74
<b>II.3.1</b> Synthèse et structure des aryles dioxazaborocanes .....	74
<b>II.3.2</b> Couplage des aryles dioxazaborocanes sur des halogénures d'aryle .....	79
II.3.2.1 Mise au point de conditions de couplage .....	79
II.3.2.2 Application à d'autres exemples.....	81
II.3.2.3 Conclusion.....	82
<b>II.3.3</b> Couplages des aryles dioxazaborocanes sur des aryles diazoniums .....	83
II.3.3.1 Les couplages d'esters boroniques sur des aryles diazoniums.....	83
II.3.3.2 Synthèse des sels de diazonium.....	84
II.3.3.3 Mise au point de conditions de couplage .....	85
II.3.3.4 Application à d'autres exemples.....	88
II.3.3.5 Conclusion.....	91
<b>II.3.4</b> Conclusion.....	92
II.4. Conclusion.....	92
III. Rappel bibliographique sur les carbènes N-hétérocycliques .....	93
III.1. Introduction.....	93
III.2. Les carbènes stables.....	94
<b>III.2.1</b> Les carbènes de Bertrand.....	94
<b>III.2.2</b> Les carbènes d'Alder .....	95
<b>III.2.3</b> Les carbènes N-hétérocycliques .....	95
III.2.3.1 Stabilité des carbènes N-hétérocycliques .....	96
III.2.3.1.1 Les imidazol-2-ylidènes.....	96
III.2.3.1.2 Les imidazolin-2-ylidènes.....	97
III.2.3.2 Synthèse des carbènes N-hétérocycliques.....	97
III.2.3.2.1 Synthèse des azoliums, suivi d'une déprotonation.....	97
III.2.3.2.2 Autres voies de synthèse des imidazol-2-ylidènes .....	99
III.2.3.2.3 Autres voies de synthèse des imidazolin-2-ylidènes .....	99
<b>III.2.4</b> Utilisation des carbènes N-hétérocycliques en chimie organique .....	99
III.2.4.1 Le carbène N-hétérocyclique comme nucléophile .....	99
III.2.4.2 Le carbène N-hétérocyclique comme catalyseur .....	100
<b>III.2.5</b> Les carbènes N-hétérocycliques : ligands de choix en chimie de coordination..	103
III.2.5.1 Propriétés des ligands .....	103
III.2.5.2 Synthèse des complexes métalliques .....	106
III.2.5.2.1 Génération du carbène <i>in situ</i> par déprotonation par une base puis métallation .....	106

III.2.5.2.2 Formation d'un précurseur neutre, génération <i>in situ</i> du carbène par chauffage puis métallation .....	106
III.2.5.2.3 Génération du carbène par déprotonation <i>in situ</i> et métallation par des anions basiques métallés. ....	107
III.2.5.2.4 Isolation du carbène puis métallation.....	107
III.2.5.2.5 Transmétallation.....	108
III.2.5.3 Utilisation en catalyse.....	108
III.2.5.3.1 Réactions de couplages de Heck .....	109
III.2.5.3.2 Réaction de Buchwald-Hartwig.....	109
III.2.5.3.3 Autres réactions de couplage .....	110
III.2.5.3.4 Hydrogénation des oléfines .....	111
III.2.5.3.5 Métathèse .....	112
III.2.5.3.6 Catalyse asymétrique.....	115
III.2.5.3.7 Autres réactions .....	115
III.3. Conclusion.....	116

#### IV. Synthèse et utilisation en catalyse pour le couplage de Suzuki-Miyaura de nouveaux complexes de palladium ..... 117

IV.1. Objectif du projet .....	117
IV.2. Synthèse et évaluation catalytique des complexes de palladium fluorés .....	121
<b>IV.2.1</b> Synthèse des imidazoliums fluorés.....	121
IV.2.1.1 Synthèse par substitution nucléophile .....	122
IV.2.1.2 Synthèse par utilisation de la réaction de Huisgen.....	122
IV.2.1.2.1 Synthèse des imidazoliums propargyliques .....	123
IV.2.1.2.2 Synthèse des azotures fluorés .....	123
IV.2.1.2.3 Synthèse des imidazoliums fluorés .....	124
IV.2.1.2.4 Conclusion .....	125
<b>IV.2.2</b> Synthèse de complexes métalliques fluorés .....	125
IV.2.2.1 Synthèse de complexe d'argent.....	125
IV.2.2.2 Synthèse de complexes de palladium .....	126
<b>IV.2.3</b> Tests catalytiques effectués sur le complexe <b>83</b> .....	128
<b>IV.2.4</b> Conclusion .....	130
IV.3. Synthèse et évaluation catalytique des complexes de palladium non fluorés .....	131
<b>IV.3.1</b> Synthèse des ligands .....	131
IV.3.1.1 Synthèse des imidazoliums propargyliques.....	131
IV.3.1.2 Synthèse des azotures .....	131
IV.3.1.3 Synthèse des ligands.....	132
IV.3.1.4 Conclusion .....	136
<b>IV.3.2</b> Synthèse des complexes d'argent.....	136

<b>IV.3.3</b> Synthèse de complexes de palladium.....	139
IV.3.3.1 Synthèse par réaction de Fukuyama .....	139
IV.3.3.2 Synthèse par transmétallation .....	142
IV.3.3.3 Synthèse par génération in situ du carbène .....	146
IV.3.3.4 Synthèse par utilisation de [Pd(OAc) <sub>2</sub> ] dans le DMSO .....	146
IV.3.3.5 Conclusion .....	147
<b>IV.3.4</b> Tests catalytiques sur le complexe de palladium <b>111</b> .....	147
<b>IV.3.5</b> Conclusion .....	148
IV.4. Conclusion .....	149
V. Conclusion et perspectives .....	151
VI. Partie expérimentale .....	153
VII. Références bibliographiques.....	305



## **Liste des abréviations utilisées dans ce manuscrit**

AcOEt : acétate d'éthyle

AcOH : acide acétique

9-BBN : 9-borobicyclo[3.3.1]nonane

B(OiPr)<sub>3</sub> : triisopropyle borate

CCM : chromatographie sur couche mince

CHCl<sub>3</sub> : chloroforme

Cu(OAc)<sub>2</sub> : acétate de cuivre

DBB : 4,4'-di-tert-butyle biphényle

DCM : dichlorométhane

DME : diméthoxyéthane

DMF : diméthyle formamide

DMSO : diméthyle sulfoxyde

Et<sub>2</sub>O : éther diéthylique

EtOH : éthanol

IMes : bromure de 1,3-dimésityle imidazolium

L ou L\* : ligand

MeCN : acétonitrile

MeOH : méthanol

MeTHF : 2-méthyle tétrahydrofurane

MTBE : méthyle tert-butyle éther

NiCl<sub>2</sub>dppf : [1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocene]dichloronickel(II)

NiCl<sub>2</sub>dppp : [1,3-Bis(diphénylphosphino)propane]dichloronickel (II)

PCy<sub>3</sub> : tricyclohexyle phosphine

PdCl<sub>2</sub>dppf : [1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II)

Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> : tris-dibenzylidèneacétone-dipalladium (0)

Pd(OAc)<sub>2</sub> : acétate de palladium

SIMes : 1,3-dimésityle-2-pentafluorobenzène imidazoline

TA : température ambiante

TBAF : fluorure de tétrabutyle ammonium

*t*-BuLi : tert-butyle lithium

*t*-BuOK : tert-butylate de potassium

TFA-*d* : acide trifluoro-acétique deutéré

TFE : trifluoro-éthanol

TFE-*d* : trifluoro-éthanol deutéré

THF : tétrahydrofurane

TON : turn-over number

TOF : turn-over frequency

Zn(Et)<sub>2</sub> : diéthyle zinc

## Introduction générale

Les réactions de couplage carbone-carbone sont des réactions essentielles en chimie organique. Les couplages  $Csp^2-Csp^2$  ont longtemps représenté un challenge synthétique majeur. Le développement de méthodes catalytiques s'appuyant sur des complexes de métaux de transition (que l'on appellera dans la suite de ce manuscrit « complexes organométalliques ») a apporté plusieurs solutions à ce problème. Parmi toutes ces approches métallo-catalysées, la réaction de Suzuki-Miyaura est celle qui a connu un développement académique et industriel le plus important. Cette réaction, réalisée à partir d'un dérivé boré et d'un dérivé électrophile, en présence d'un catalyseur organométallique et d'une base, présente de nombreux avantages par rapport aux autres réactions de couplage existantes. Il existe, en effet, de nombreux dérivés borés utilisables pour ces couplages et dont la synthèse est relativement simple. Ces dérivés, tout comme les sous-produits borés de la réaction de couplage, sont très peu toxiques, contrairement aux dérivés de l'étain utilisés dans les couplages de Stille par exemple. Les conditions de réaction pour le couplage de Suzuki-Miyaura sont, de plus, relativement douces et permettent d'obtenir une gamme très large de produits avec des fonctionnalisations très variées.

Les acides boroniques, utilisés classiquement dans cette réaction, présentent cependant des problèmes de stabilité. C'est pourquoi d'autres partenaires de couplage, comme les esters boroniques ou les trifluoroborates de potassium, qui sont beaucoup plus stables que les acides correspondants, ont été mis au point. Ces dérivés ont pu être utilisés avec des conditions et des rendements de couplage similaires aux réactions avec les acides correspondants. Dans le cadre de notre collaboration industrielle avec la société Minakem, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un dérivé stable de l'acide cyclopropyle boronique, extrapolable à l'échelle industrielle. Comme la purification des esters boroniques n'est pas toujours aisée, et que l'utilisation du  $KHF_2$  lors de la synthèse des trifluoroborates de potassium peut s'avérer problématique de par sa corrosivité, et nécessiter l'utilisation de matériels particuliers, nous nous sommes alors intéressés à la synthèse d'un autre dérivé boré, connu pour sa stabilité : le dioxazaborocane. Ce type de composé, obtenu par condensation de la diéthanolamine sur un acide boronique, est particulièrement stable, car la paire d'électron libre de l'atome d'azote vient se coordiner sur l'orbitale vacante de l'atome de bore. Ces dérivés sont connus depuis très longtemps, et ont fait l'objet de nombreuses publications. Leur stabilité exceptionnelle a principalement été utilisée pour caractériser des acides boroniques trop instables pour être isolés ou pour protéger cette fonction acide lors

de transformations chimiques de la molécule. Cependant, leur utilisation dans des couplages de Suzuki-Miyaura n'a été que très peu exploitée.

En plus de notre travail sur les dérivés borés, nous nous sommes également intéressés à la synthèse de nouveaux ligands et de nouveaux complexes de palladium recyclables pour la catalyse de la réaction de Suzuki-Miyaura. En effet, l'utilisation de catalyseurs recyclables et utilisables dans des procédés continus est très intéressante d'un point de vue non seulement économique, mais également environnemental. Parmi les différentes solutions permettant de recycler des complexes métalliques (immobilisation sur des résines ou des polymères, ou recyclage par extraction de solvants non miscibles), notre choix s'est porté sur l'extraction avec des systèmes solvants organiques/solvants perfluorés (molécules où tous ou presque tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor). Ces solvants perfluorés présentent des propriétés particulières, et notamment celle du thermomorphisme, c'est-à-dire qu'ils sont très peu solubles avec la plupart des solvants organiques à température ambiante, tandis qu'ils deviennent parfaitement miscibles à plus haute température. Ainsi, la synthèse de complexes comportant des motifs perfluorés devrait permettre leur recyclage par simple extraction liquide/liquide après la réaction. Cette technique a déjà fait l'objet de très nombreuses publications et a permis de mettre en place des systèmes de catalyse en continu où le catalyseur est recyclé avec une perte d'activité très faible.

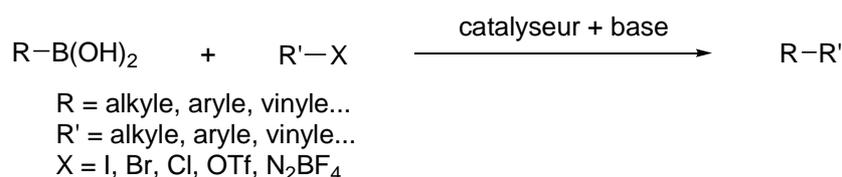
Afin d'avoir des complexes organométalliques très stables et pouvant être utilisés plusieurs fois, il est nécessaire d'utiliser des ligands formant avec le palladium une liaison très forte. Parmi les différents types de ligands existants, le carbène N-hétérocyclique nous a semblé être le meilleur choix, puisque ces ligands sont connus pour être facilement synthétisables, et pour former des complexes organométalliques particulièrement robustes tant vis-à-vis d'une gamme de conditions réactionnelles que lors des manipulations « courantes ».

Dans la première partie de ce manuscrit, nous ferons d'abord une étude bibliographique sur la réaction de Suzuki-Miyaura, et plus particulièrement sur les différents partenaires utilisés. Les résultats concernant la synthèse d'un dérivé boré stable du cyclopropyle et son couplage avec des dérivés halogénés seront alors discutés. Les voies de synthèse et de couplage utilisées pour le dérivé cyclopropyle et appliquées aux dérivés aryles seront ensuite détaillées. Après une étude bibliographique sur les carbènes N-hétérocycliques, les résultats concernant la synthèse des ligands et des complexes de palladium ainsi que les tests catalytiques réalisés sur certains complexes seront exposés dans la seconde partie de cette thèse.

# I. Etude bibliographique sur la réaction de Suzuki-Miyaura et les dérivés du bore associés

## I.1. Introduction

La réaction de couplage C-C est une réaction fondamentale de la chimie organique. Il existe de très nombreuses méthodes impliquant des dérivés organométalliques et catalysées par des métaux de transition permettant de réaliser ce couplage, parmi lesquelles les réactions de Corriu-Kumada-Tamao (dérivés organomagnésiens),<sup>1-4</sup> Negishi (dérivés organozinciques),<sup>5-7</sup> Hiyama (organosilicones)<sup>8-10</sup> ou Stille (dérivés organostannylés).<sup>11, 12</sup> La réaction de Suzuki-Miyaura<sup>13-16</sup> permet, quant à elle, de coupler des dérivés halogénés, triflates ou diazoniums avec des dérivés borés en présence d'un catalyseur organométallique et d'une base.



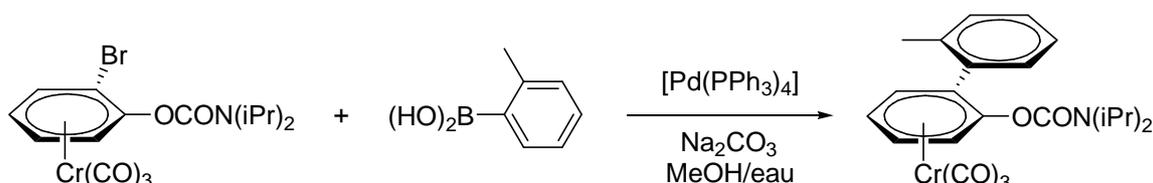
**Figure I-1 - Schéma réactionnel de la réaction de Suzuki –Miyaura avec un acide boronique**

C'est l'une des réactions de couplage les plus utilisées actuellement car elle présente de nombreux avantages. Il existe tout d'abord de nombreux dérivés borés de natures diverses (aryles, hétéroaryles, vinyles, alkyles...) utilisables pour la réaction de Suzuki-Miyaura : acides boroniques, esters boroniques, trifluoroborates de potassium... La synthèse et les propriétés de chacun de ces dérivés seront évoqués en détails ultérieurement. La plupart de ces composés sont facilement synthétisables et relativement stables. La plupart sont même disponibles commercialement. De plus, ces dérivés, tout comme les sous-produits de réaction, facilement séparables des autres produits, sont peu toxiques, contrairement aux dérivés organostannylés par exemple. Les conditions de réaction sont également relativement douces, puisque certaines réactions sont possibles à température ambiante et avec des charges catalytiques très basses, et utilisables à l'échelle industrielle pour la plupart. Enfin, l'eau est employable comme solvant<sup>17</sup> ou co-solvant.

La réaction de Suzuki-Miyaura est universelle puisqu'elle permet de coupler des dérivés borés aryles, hétéroaryles, vinyles, voire même alkyles, avec tous types de dérivés halogénés, triflates ou diazoniums. Cette réaction n'est pas trop sensible à l'encombrement stérique des électrophiles et permet d'obtenir une large gamme de produits avec des

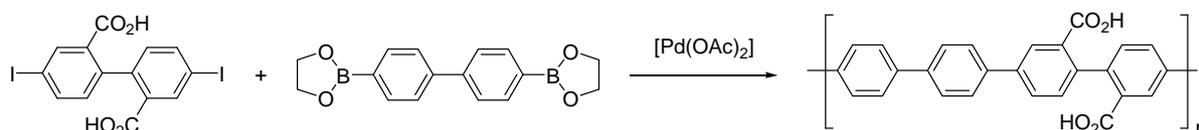
fonctionnalisations très variées. En effet, il est possible de synthétiser toutes sortes de dérivés : aryles-aryles, aryles-vinyles, aryles-alkyles, vinyles-vinyles, vinyles-alkyles, alkyles-alkyles... Dans ce manuscrit, nous nous limiterons à l'étude de la synthèse de composés biaryles et au couplage des alkyles secondaires borés avec des aryles.

Les biaryles sont, en effet, une famille de composés très importante, avec des domaines d'application variés. Ils sont utilisés dans la synthèse de ligands,<sup>18</sup>



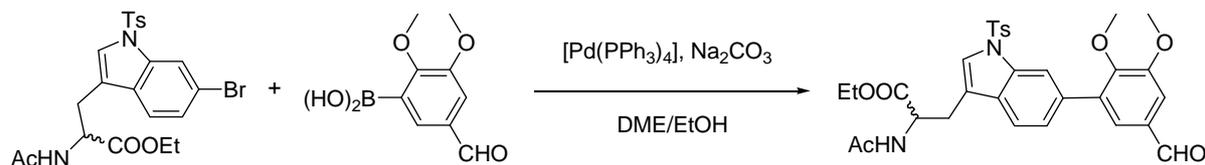
**Figure I-2 – Synthèse d'un nouveau ligand par réaction de Suzuki-Miyaura**

ou encore, pour l'obtention de polymères,<sup>19</sup>

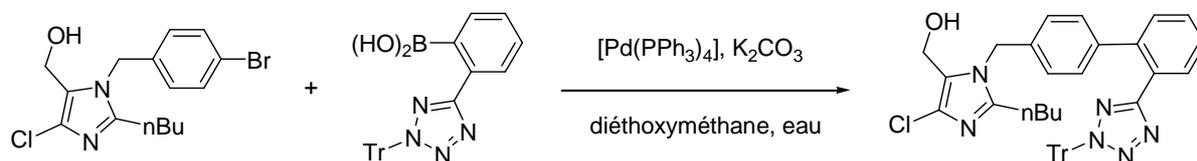


**Figure I-3 – Synthèse de polymères par réaction de Suzuki-Miyaura**

et surtout dans la synthèse de produits naturels ou de médicaments (antibiotiques, anti-inflammatoires...).<sup>14, 20, 21</sup>



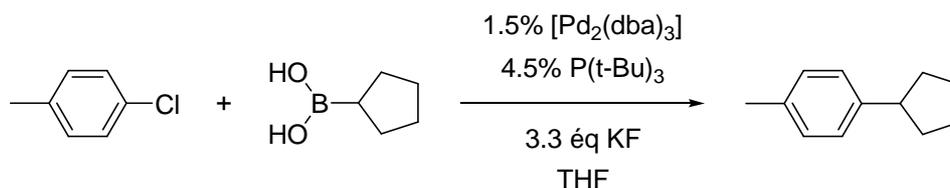
**Figure I-4 – Synthèse d'un intermédiaire de la Vancomycine (antibiotique) par réaction de Suzuki-Miyaura<sup>20</sup>**



**Figure I-5 – Synthèse du Losartan (médicament contre l'hyper-tension) par réaction de Suzuki-Miyaura<sup>21</sup>**

Les dérivés alkyles borés étant très facilement obtenus par hydroboration des alcènes, le couplage de ces dérivés est devenu une réaction importante qui a principalement été utilisée dans la synthèse de produits naturels.<sup>13, 22</sup> Les réactions de couplage avec des alkyles secondaires sont plus difficiles (transmétallation très lente<sup>23</sup>) et nécessitent des

catayseurs plus spécifiques.<sup>24, 25</sup> Le couplage des dérivés cyclopropyles sera évoqué plus particulièrement dans le chapitre II.



**Figure I-6 – Conditions de Fu pour le couplage des dérivés alkyles secondaires borés<sup>24</sup>**

La réaction de Suzuki-Miyaura a fait l'objet de très nombreuses améliorations au fil des années. De gros efforts ont notamment été fournis pour mettre au point des systèmes catalytiques performants, et de nombreux groupes ont travaillé au développement de catalyseurs polyvalents et extrêmement efficaces, permettant par exemple de coupler des dérivés chlorés à température ambiante (voir section I.3.3.1.).<sup>26, 27</sup> Le développement de réactions utilisant des catalyseurs recyclables et/ou sans ligands a également connu un essor important. Une réaction de couplage sans catalyseur sous champ micro-onde a même été mise au point.<sup>28</sup>

L'inconvénient de cette réaction est qu'elle est souvent substrat-dépendante, et que les conditions de réactions doivent être adaptées en fonction de la réaction voulue. Les variations de conditions opératoires sont néanmoins relativement mineures.

## I.2. Mécanisme de la réaction de Suzuki-Miyaura

Le mécanisme de la réaction de Suzuki-Miyaura a été étudié par différents groupes, notamment par spectrométrie de masse<sup>21, 29</sup> et est représenté par le cycle catalytique suivant. Ce mécanisme est valable pour la plupart des réactions de couplage C-C utilisant un catalyseur de palladium.

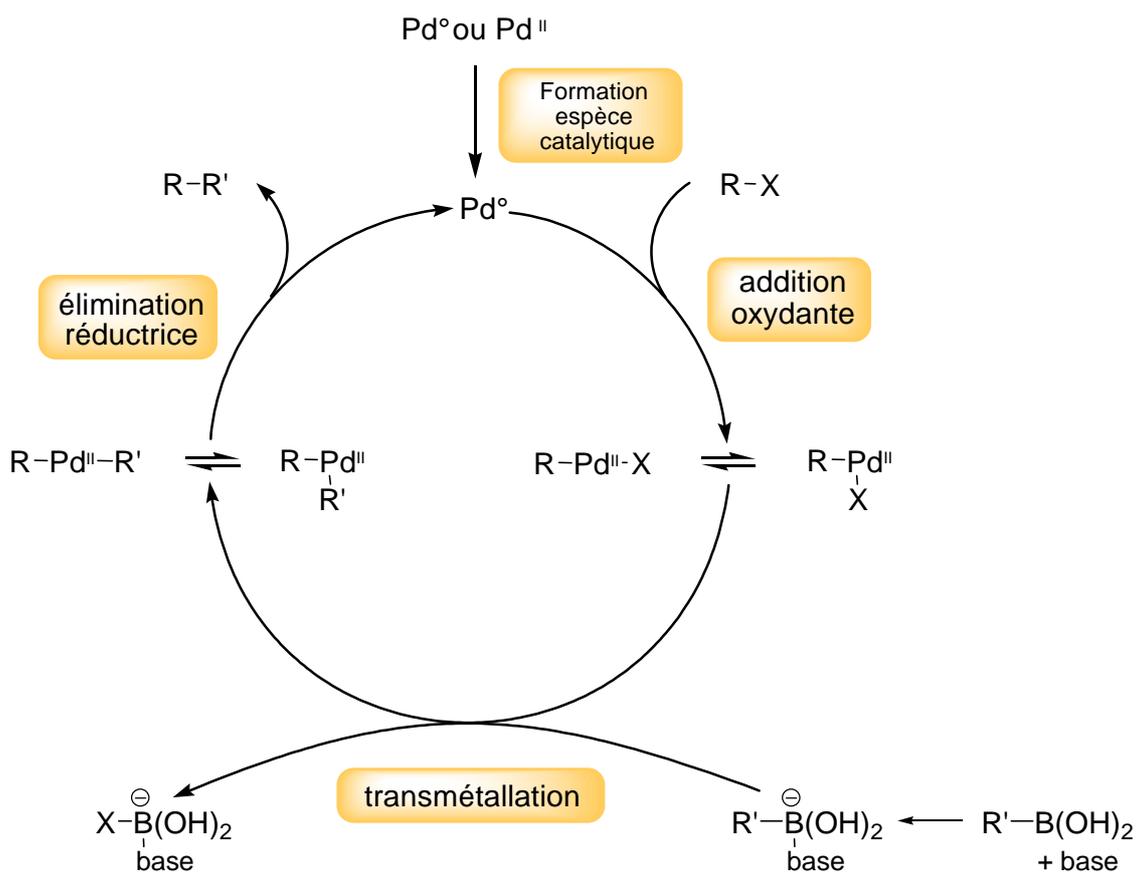


Figure I-7– Cycle catalytique de la réaction de Suzuki

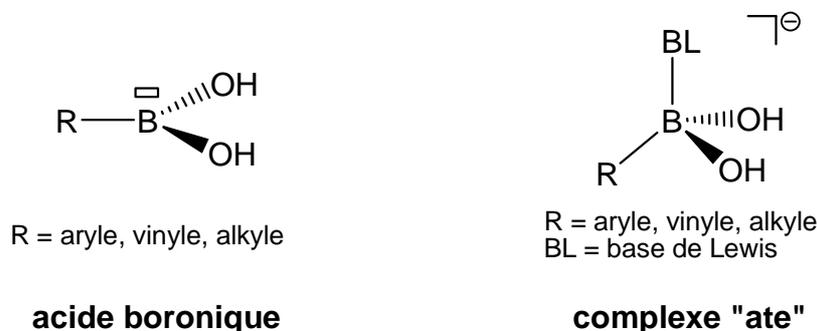
### 1.2.1 L'addition oxydante

Après formation de l'espèce catalytique in situ, l'addition oxydante des dérivés halogénés aryles ou vinyles conduit généralement au complexe de Pd<sup>II</sup> *trans*. Dans le cas des dérivés bromés, il a été montré que cette étape était l'étape limitante de la réaction tandis que pour les dérivés iodés, la transmétallation est l'étape limitante.<sup>21</sup> La présence d'un groupement électro-attracteur à proximité du groupement halogéné peut permettre dans le cas des dérivés aryles et vinyles d'augmenter la vitesse de l'addition oxydante. Dans le cas des dérivés alkyles possédant un hydrogène en position β, l'addition oxydante est très lente, et elle peut être suivie d'une β-H élimination.

### 1.2.2 La transmétallation

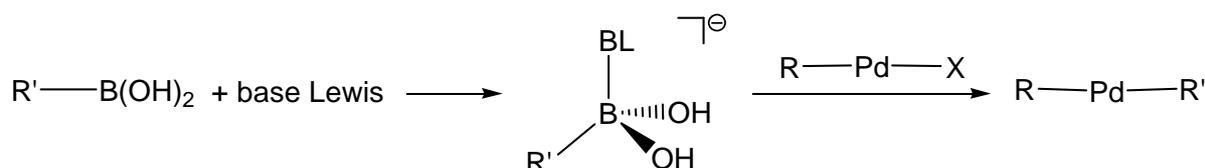
La présence d'une base est nécessaire à l'étape de transmétallation, dont le mécanisme est moins bien connu. En effet, la différence d'électronégativité entre l'atome de bore et l'atome de carbone étant assez faible, le fragment organique est assez peu nucléophile et la transmétallation difficile. L'utilisation d'une base permet de faciliter cette transmétallation. En effet, dans les acides boroniques, l'atome de bore n'est entouré que de

six électrons et présente donc une orbitale vacante p. Ainsi, les acides boroniques peuvent être considérés comme des acides de Lewis. L'ajout d'une base de Lewis permet la formation d'un complexe « ate », dans lequel l'atome de bore adopte une géométrie tétrahédrique, semblable à celle d'un carbone  $sp^3$  :



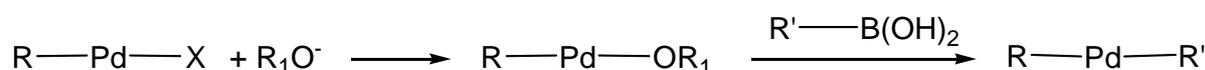
**Figure I-8 – Représentation schématique d'un acide boronique et du complexe « ate » correspondant**

Dans ce cas, la charge négative n'est pas centrée sur l'atome de bore mais est délocalisée sur les quatre substituants, ce qui augmente la nucléophilie du fragment organique et permet un transfert de ce fragment et donc une transmétallation plus facile.<sup>13</sup>



**Figure I-9 – Représentation de l'étape de transmétallation dans la réaction de Suzuki-Miyaura**

Un second mécanisme a été postulé dans le cas où la base est un alcoolate ou un hydroxyde notamment : il y a d'abord un échange de ligand entre l'halogénure et la base, suivie de la transmétallation du dérivé boré.<sup>30</sup>



**Figure I-10 - Autre mécanisme de transmétallation dans la réaction de Suzuki-Miyaura**

Cependant, des calculs théoriques ont montré que ce mécanisme n'était pas favorisé et que la base venait préférentiellement se coordonner sur l'acide boronique.<sup>31, 32</sup>

Il est également possible de réaliser des réactions sans base, lorsque le catalyseur ou l'espèce palladiée obtenue après l'addition oxydante contient une liaison Pd-O.<sup>33, 34</sup>

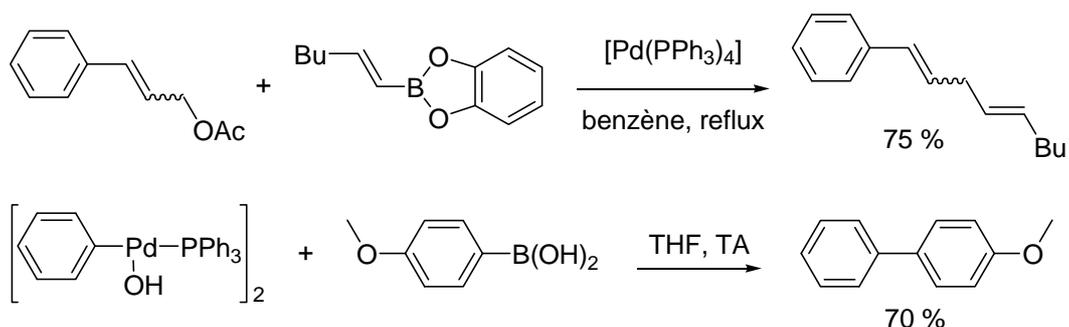


Figure I-11 - Réactions de Suzuki-Miyaura sans base

Dans ce cas, il est possible d'envisager une coordination de l'oxygène du ligand alcoolate sur la vacance du bore, augmentant la nucléophilie du fragment organique et facilitant la transmétallation :

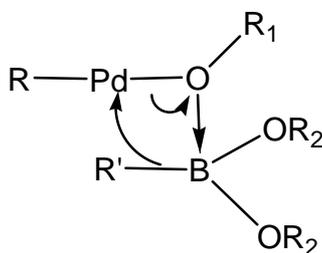


Figure I-12 - Etape de transmétallation d'une réaction de Suzuki-Miyaura sans base

### 1.2.3 L'élimination réductrice

Après l'étape de transmétallation, l'élimination réductrice entre les deux fragments organiques en position *cis*, permet d'obtenir le produit de couplage et de régénérer le catalyseur Pd<sup>0</sup>, le composé *trans* ne réagissant qu'après isomérisation et obtention du composé *cis*.<sup>35</sup>

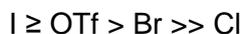
## 1.3. Les différents partenaires de réaction

### 1.3.1 Bases

L'utilisation d'une base est nécessaire, puisqu'elle permet la formation d'un complexe « ate » et/ou la formation d'une espèce alkoxy-palladiée accélérant ainsi l'étape de transmétallation. Les bases les plus utilisées sont Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> ou NaOH. Des bases dérivées du thallium telles que TlOH ou Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont très efficaces mais sont très toxiques.<sup>30</sup>

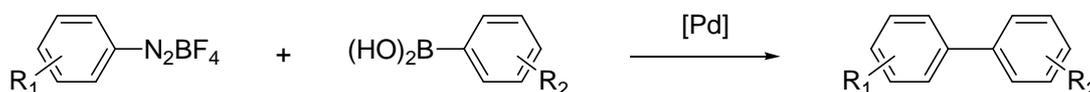
### 1.3.2 Les dérivés électrophiles

Les dérivés électrophiles utilisés dans la réaction de Suzuki-Miyaura peuvent être de toute nature : aryles, vinyles, alkyles, hétéroaryles... Les dérivés iodés et bromés, ainsi que les triflates, sont les plus utilisés. L'ordre de réactivité de ces dérivés est le suivant :



Mais tous ces dérivés sont relativement chers. C'est pourquoi de gros efforts ont été fournis pour mettre au point des systèmes catalytiques permettant de réaliser ces couplages avec les dérivés chlorés, beaucoup moins onéreux (voir section 1.3.3.1.).

Plus récemment, des couplages de dérivés borés sur des dérivés tétrafluoroborates de diazoniums en présence de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ <sup>36, 37</sup> et même  $[\text{Pd}/\text{C}]$ <sup>38</sup> comme catalyseurs ont été publiés.



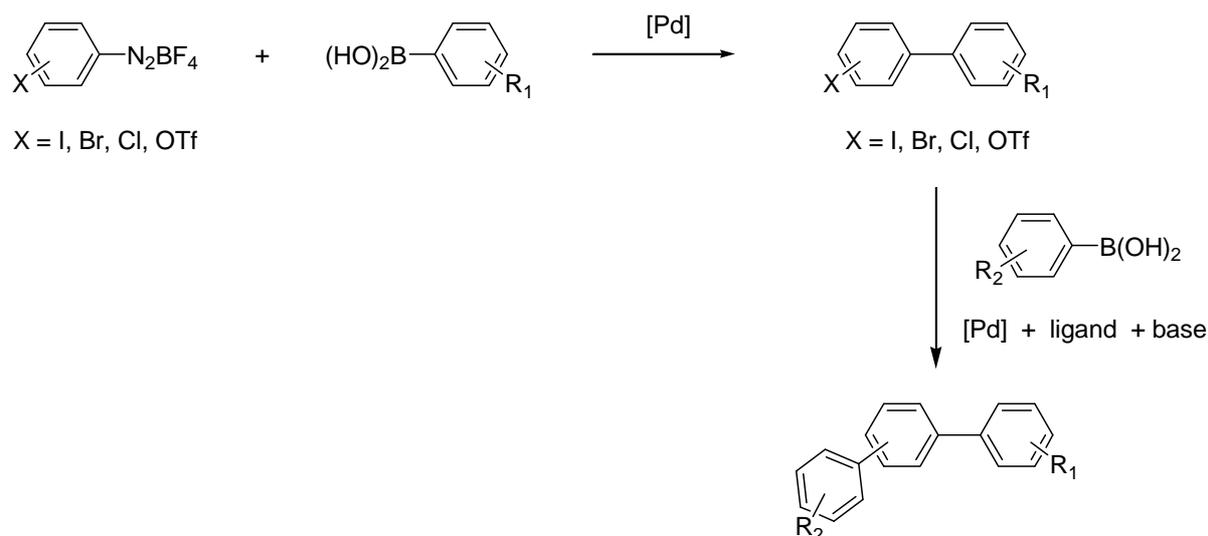
**Figure I-13 - Synthèse de biaryles par couplage de Suzuki avec un dérivé diazonium**

Ces dérivés sont particulièrement intéressants puisqu'ils sont obtenus très facilement à partir des anilines correspondantes, composés peu onéreux.<sup>39</sup>



**Figure I-14 – Synthèse des tétrafluoroborates de diazonium**

De plus, ils sont de meilleurs électrophiles que les dérivés iodés correspondants, et permettent de réaliser des couplages à température ambiante, sans base ni ligand et dans des temps de réaction très courts. Enfin, les couplages sont chimiosélectifs et permettent d'envisager une seconde fonctionnalisation.



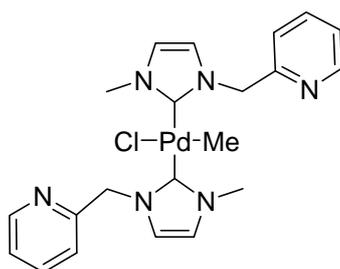
**Figure I-15 – Réaction de Suzuki-Miyaura avec un dérivé diazonium suivi d’une seconde réaction de couplage avec un dérivé halogéné ou triflate**

Enfin, des dérivés de phénols (mésylates, tosylates et plus récemment les pivalates), produits également peu coûteux, ont également été utilisés comme partenaires électrophiles, mais ils nécessitent l'utilisation d'un catalyseur de nickel au lieu d'un catalyseur de palladium (voir section I.3.3.2.).

### **I.3.3 Les catalyseurs**

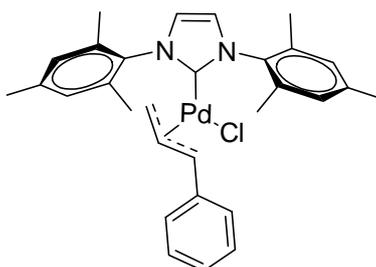
#### *I.3.3.1 Les catalyseurs de palladium*

La source de palladium peut être de divers degré d'oxydation, soit un Pd<sup>II</sup> soit directement un Pd<sup>0</sup>. La catalyse peut être homogène ou hétérogène. Le choix du catalyseur dépend essentiellement des substrats utilisés et il existe assez peu de systèmes universels. Il existe une variété importante de catalyseurs utilisés pour la réaction de Suzuki-Miyaura : palladacycles,<sup>40, 41</sup> complexes avec ligands carbènes N-hétérocycliques (voir chapitre III)<sup>26, 42</sup> ou phosphines,<sup>27, 43</sup> hydrosolubles ou immobilisés<sup>14</sup>... De plus, les systèmes mis au point sont souvent extrêmement efficaces. Par exemple, le catalyseur suivant a permis d'obtenir des TONs de l'ordre de 1.10<sup>5</sup> pour la réaction du 4-bromoacétophénone avec l'acide phénylboronique.<sup>44</sup>



**Figure I-16 - Complexe carbénique utilisé pour catalyser la réaction de Suzuki-Miyaura**

De très nombreuses publications sont apparues ces dernières années sur le développement de nouveaux catalyseurs pour la réaction de Suzuki-Miyaura, permettant notamment de coupler des dérivés chlorés, bien moins onéreux que les dérivés bromés, iodés ou triflates à température ambiante dans des temps très courts. Par exemple, ces couplages ont été réalisés avec succès à l'air sur des chlorures d'aryles désactivés encombrés stériquement, à température ambiante et dans des temps extrêmement courts, de l'ordre de quelques minutes, avec 0.05% de catalyseur, dans des solvants non distillés.<sup>45</sup> Le catalyseur est le suivant :



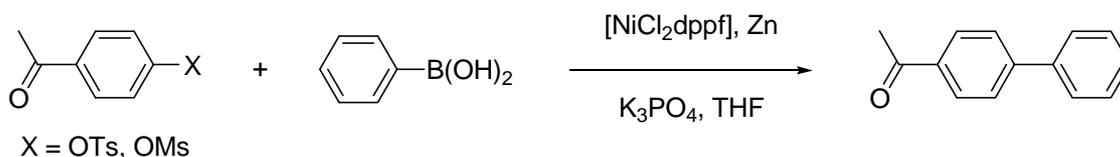
**Figure I-17 - Complexe carbénique utilisé pour catalyser le couplage de Suzuki sur des dérivés chlorés désactivés**

Les dernières avancées concernent également la synthèse de systèmes catalytiques ayant un impact environnemental moins important avec notamment l'utilisation de systèmes sans ligands (utilisation de Pd noir,<sup>46</sup> du Pd/C<sup>38, 47</sup> même pour le couplage de dérivés chlorés<sup>48</sup> ou de nanoparticules de Pd<sup>49</sup>...) ou de systèmes recyclables (par utilisation de dérivés ou de catalyseurs supportés ou hydrosolubles, ou encore de solvants particuliers comme les liquides ioniques...)<sup>16</sup>

### *1.3.3.2 Les catalyseurs de nickel*

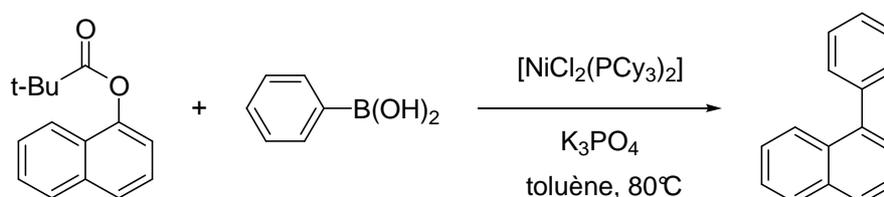
Il existe également des catalyseurs de nickel permettant d'obtenir de très bons résultats. Ces dérivés présentent de nombreux avantages : ils sont aussi efficaces que les complexes de palladium, même pour le couplage de dérivés chlorés, tout en étant moins chers, la plupart sont stables à l'air et faciles à préparer.<sup>14</sup> Ils permettent également de faire

réagir des électrophiles comme les aryles tosylates ou mésylates, très peu réactifs avec des complexes de palladium<sup>50</sup> :



**Figure I-18 - Premier couplage de Suzuki-Miyaura d'un dérivé mésylate avec un catalyseur de nickel**

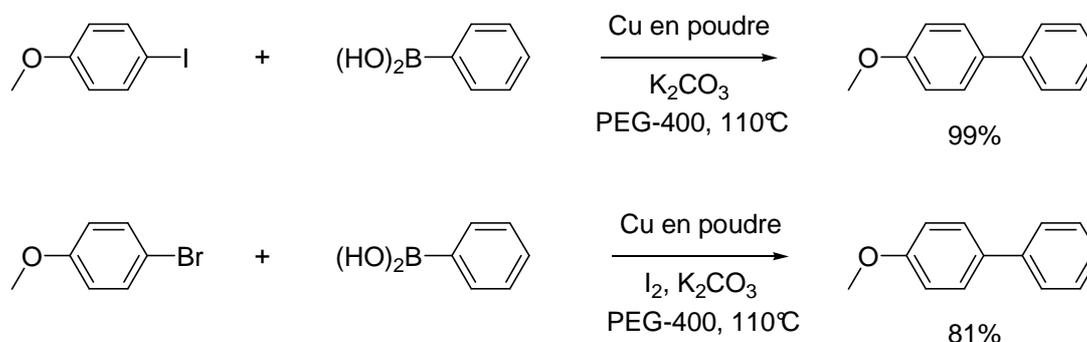
Plus récemment, Lipshutz a utilisé du nickel greffé sur du graphite et a obtenu de bons rendements de couplages avec des dérivés bromés, chlorés ou tosylates.<sup>51</sup> Enfin, deux groupes ont publié simultanément le premier couplage d'acides boroniques sur des dérivés aryles pivalates, obtenus facilement à partir des phénols, en utilisant le  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  comme catalyseur.<sup>52, 53</sup>



**Figure I-19 - Premier couplage de Suzuki-Miyaura d'un dérivé aryle pivalate**

### 1.3.3.3 Les catalyseurs de cuivre

Récemment, des couplages de Suzuki-Miyaura catalysés par du cuivre sont apparus dans la littérature. Ces catalyseurs ont pour avantage d'être moins coûteux que les catalyseurs de palladium ou de nickel.<sup>54-56</sup> Bien que les rendements avec les dérivés iodés soient excellents, ces systèmes nécessitent des temps de réactions plus longs, et des températures de réaction plus hautes qu'avec des catalyseurs classiques. De plus, l'extension aux autres dérivés halogénés apparaît plus délicate.



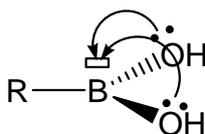
**Figure I-20 – Couplage de Suzuki-Miyaura catalysé par du cuivre**

### 1.3.4 Les dérivés borés

#### 1.3.4.1 Les acides boroniques

Le premier acide boronique a été isolé et caractérisé par Frankland en 1860.<sup>57</sup> Ces dérivés ont, depuis, fait l'objet de nombreuses études et publications.<sup>15</sup>

Par définition, les acides boroniques sont composés d'un atome de bore possédant deux groupements hydroxyles et un fragment organique, qui peut être de toute nature : aryle, hétéroaryle, vinyle, alkyle... Cet atome de bore n'étant entouré que de six électrons (molécule de type  $AX_3$  en dénomination VSEPR), il est hybridé  $sp^2$  et possède une orbitale vacante p. Cette orbitale est perpendiculaire au plan formé par les trois substituants de l'atome de bore, qui adoptent une géométrie plane trigonale. Les acides boroniques sont donc plutôt des acides au sens de Lewis, bien que cette acidité soit affaiblie par l'interaction entre l'orbitale vacante du bore et les paires d'électrons libres des atomes d'oxygène adjacents.



R = aryle, vinyle, alkyle...

Figure I-21 – Structure électronique d'un acide boronique

La plupart des acides boroniques sont des solides cristallins plus ou moins hygroscopiques et peu toxiques. Ils peuvent cependant se déshydrater assez facilement pour former des anhydrides cycliques à six chaînons, appelés boroxines. Ces derniers sont particulièrement stables de par leur caractère partiellement aromatique.

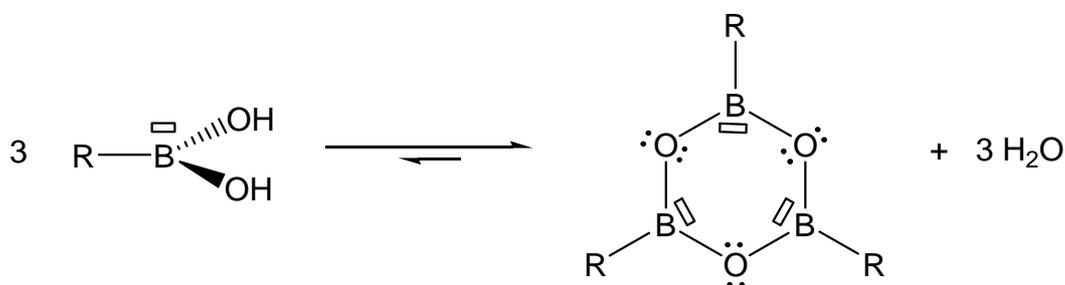


Figure I-22 – Structure électronique des boroxines

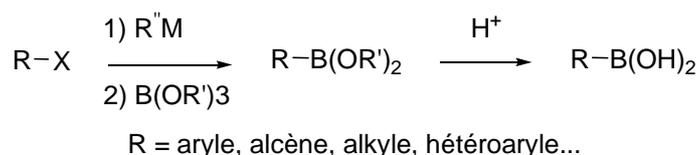
La réaction de Suzuki-Miyaura connaît un succès très important notamment parce que les acides boroniques sont relativement simples à synthétiser et qu'il existe de nombreuses voies de synthèse permettant d'obtenir toutes sortes de dérivés.

### I.3.4.1.1 Synthèse des acides boroniques

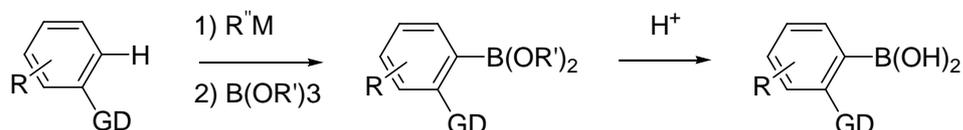
L'importance croissante des acides boroniques a permis le développement de nouvelles méthodes de synthèse efficaces donnant accès à une large gamme de composés pour la plupart disponibles commercialement. Toutes ces méthodes sont valables également pour la synthèse des dérivés d'acides boroniques qui seront évoqués dans les sections suivantes. Les principales voies sont les suivantes :

#### I.3.4.1.1.1 Piégeage électrophile de dérivés organométalliques

Cette méthode est probablement la plus utilisée, car elle est plutôt bon marché et permet de synthétiser aussi bien des dérivés aryles que hétéroaryles, vinyles, alcynes ou alkyles. Généralement, un dérivé organomagnésien ou organolithien est piégé par un borate à basse température, puis le milieu est hydrolysé. L'espèce organométallique peut être obtenue par échange métal-halogène,<sup>58</sup> ou par métallation en présence d'un groupement *ortho*-directeur (amines, éthers, esters, amides...) dans le cas des dérivés aryles.<sup>59, 60</sup>



**Figure I-23 – Synthèse d'acides boroniques par piégeage électrophile d'un intermédiaire organométallique obtenu par échange métal-halogène**



GD = groupement *ortho*-directeur

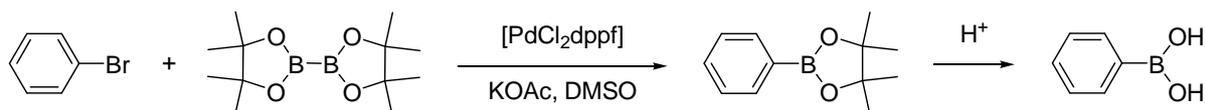
**Figure I-24 - Synthèse d'acides boroniques par piégeage électrophile d'un intermédiaire organométallique obtenu par *ortho*-lithiation**

Quant au borate, le triisopropyle borate sera préféré au triméthyle borate, car il est moins coûteux, évite la formation de sous produits comme les acides boriniques (R<sub>2</sub>B(OH)) ou les boranes (R<sub>3</sub>B),<sup>61</sup> et permet dans certains cas de faire une réaction « one-pot » où le triisopropyle borate est présent avant l'addition de butyle lithium.<sup>62</sup> La présence d'un groupement avec des hydrogènes acides est possible, mais nécessite soit leur protection, soit l'utilisation d'un excès de réactif organométallique.<sup>63, 64</sup>

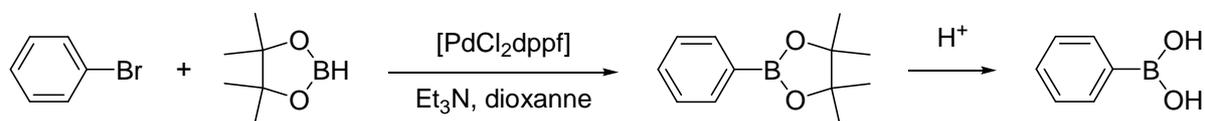
### I.3.4.1.1.2 Synthèse en présence d'un dialkoxyborane ou d'un diboronyle en présence d'un catalyseur métallique

#### I.3.4.1.1.2.1 Boronylation par couplage d'halogénures d'aryles

La boronylation par couplage d'un dérivé aryle ou vinyle halogéné ou triflate avec un dialkoxyborane ( $\text{BH}(\text{OR})_2$ ) ou un diboronyle ( $(\text{OR})_2\text{B} - \text{B}(\text{OR})_2$ ) en présence d'un catalyseur métallique et d'une base est utile lorsque les substituants présents ne permettent pas la formation du dérivé organométallique.<sup>65, 66</sup>

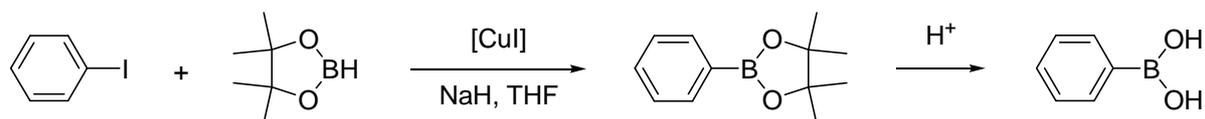


**Figure I-25 – Synthèse d'un acide aryle boronique par couplage entre un bromure d'aryle et un diboronyle**

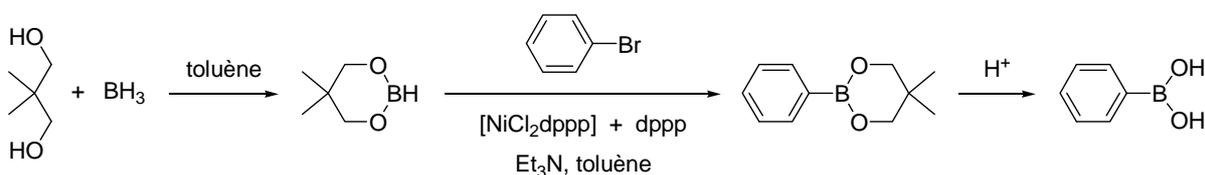


**Figure I-26 - Synthèse d'un acide aryle boronique par couplage entre un bromure d'aryle et un dialkoxyborane**

Il est possible d'utiliser des dérivés aryles iodés, bromés, triflates et même chlorés.<sup>67</sup> Quant aux catalyseurs, les complexes de palladium sont les plus classiquement utilisés mais plus récemment des complexes de cuivre,<sup>68</sup> ou de nickel<sup>69</sup> ont également été employés.



**Figure I-27 - Synthèse d'un acide aryle boronique par couplage entre un bromure d'aryle et un dialkoxyborane catalysé par du cuivre**

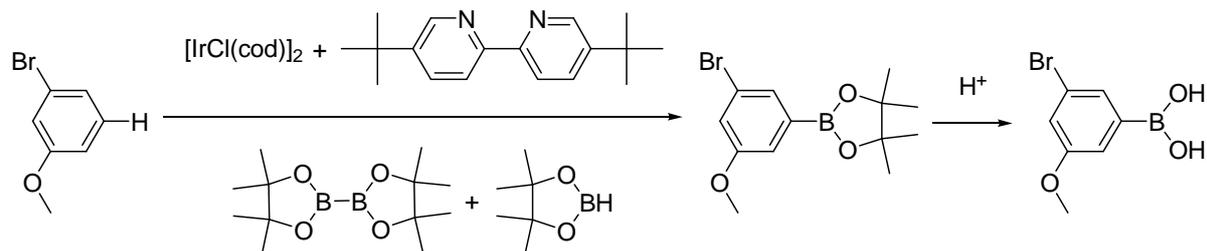


**Figure I-28 - Synthèse d'un acide aryle boronique par couplage entre un bromure d'aryle et un dialkoxyborane catalysé par un complexe de nickel**

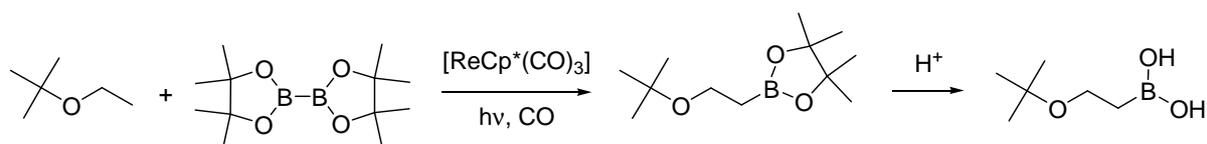
#### I.3.4.1.1.2.2 Boronylation par activation de liaisons C-H

Cette méthode est très intéressante en terme d'économie d'atomes, puisqu'elle permet de synthétiser des dérivés aryles, vinyloxy ou alkyles par boronylation directe en présence d'un catalyseur métallique. Les dialkoxyboranes et les diboronyles sont utilisables

pour cette réaction. Les catalyseurs utilisés sont principalement des complexes de rhénium, d'iridium et de rhodium.<sup>70-75</sup>



**Figure I-29 – Synthèse d'un acide aryle boronique par activation d'une liaison C-H**



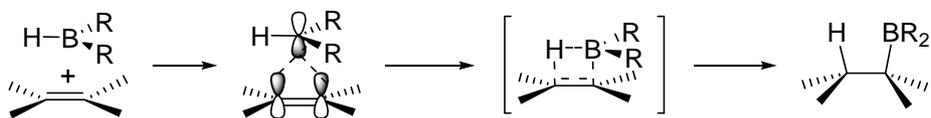
**Figure I-30 – Synthèse d'un acide alkyle boronique par activation d'une liaison C-H**

#### I.3.4.1.1.3 Hydroboration des alcènes et des alcynes

La réaction d'hydroboration, qui consiste à additionner une liaison B-H sur une insaturation, est une méthode qui permet d'obtenir des dérivés vinyles ou alkyles souvent de manière régio- et stéréocontrôlée à partir des alcynes ou alcènes correspondants.

##### I.3.4.1.1.3.1 Hydroboration *syn*

L'hydroboration *syn* des alcènes et des alcynes peut être ou non catalysée par des métaux de transition. Cette addition se fait généralement de manière régiosélective sur des alcènes ou des alcynes terminaux, et le bore s'additionne sur le carbone le moins encombré. En revanche, dans le cas où l'insaturation n'est pas terminale, l'encombrement stérique et les facteurs électroniques sont en concurrence et la régiosélectivité est beaucoup moins importante. La stéréosélectivité *syn* de la réaction s'explique par le mécanisme suivant :



**Figure I-31 – Mécanisme d'hydroboration *syn***

Dans le cas des hydroborations non catalysées,<sup>15, 76</sup> les agents d'hydroboration sont soit des dialkyleboranes ( $\text{HBR}_2$ ) soit des dialkoxyboranes ( $\text{HB(OR)}_2$ ). Les dialkyleboranes, comme le dicyclohexyleborane ou le 9-BBN, sont plus réactifs que les dialkoxyboranes mais nécessitent une étape d'oxydation pour obtenir l'acide boronique correspondant. En

revanche, l'utilisation des dialkoxyboranes, dont les dérivés catéchole et le pinacole sont les plus connus, ne nécessite qu'une simple hydrolyse pour obtenir le produit voulu.

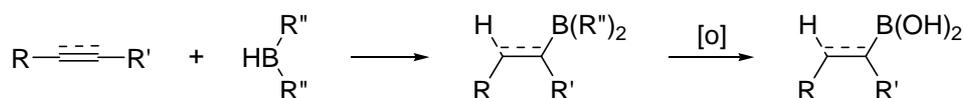


Figure I-32 – Synthèse d'un acide boronique par hydroboration *syn* avec un dialkyleborane

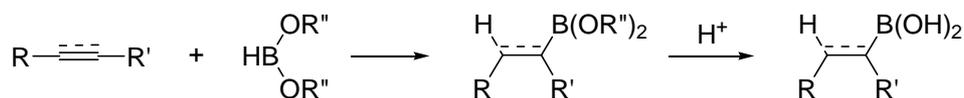


Figure I-33 - Synthèse d'un acide boronique par hydroboration *syn* avec un dialkoxyborane

L'utilisation d'un agent d'hydroboration très encombré permet d'éviter les réactions de poly-addition sur les alcynes et d'obtenir les dérivés alcènes voulus.

L'hydroboration peut être catalysée par des métaux de transition, telle que le rhodium, le nickel ou le zirconium.<sup>77-79</sup> Cette assistance par des métaux permet notamment d'utiliser des conditions de réactions plus douces, particulièrement pour l'utilisation des dialkoxyboranes, avec des temps de réaction plus courts ou de mieux contrôler la régiosélectivité, voire de modifier la chimiosélectivité de la réaction.

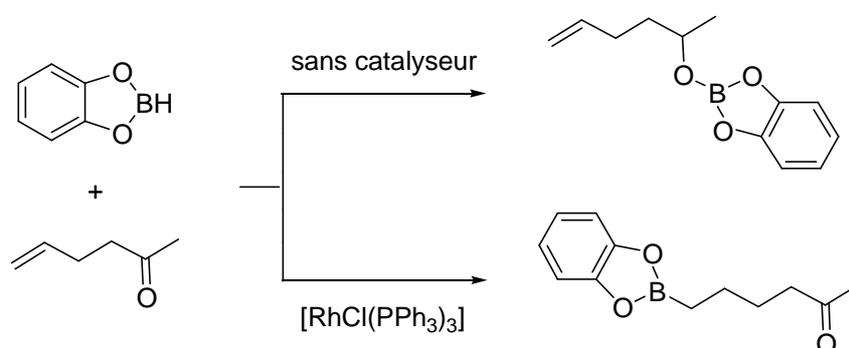


Figure I-34 – Modification de la chimiosélectivité de l'hydroboration par utilisation d'un catalyseur métallique<sup>77</sup>

#### 1.3.4.1.1.3.2 Hydroboration *anti*

Il est également possible de réaliser des additions *anti* sur les alcynes. Une première méthode indirecte consiste à réaliser une première hydroboration *syn* sur un dérivé bromé, suivie d'une substitution par un hydruure avec inversion de configuration.<sup>80</sup>

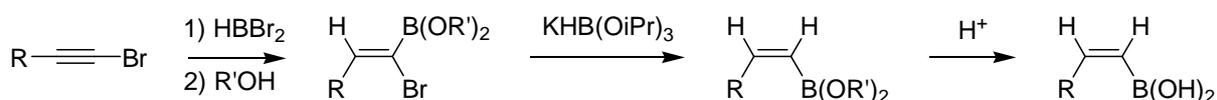
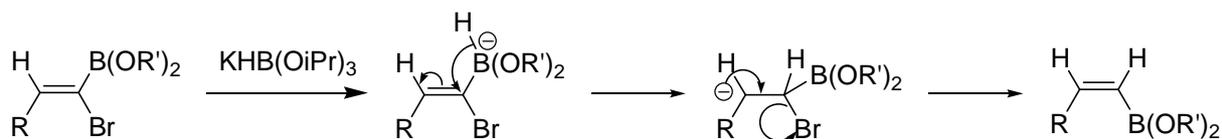


Figure I-35 – Hydroboration *anti* indirecte d'un alcyne bromé

Le mécanisme envisagé pour cette réaction est le suivant :



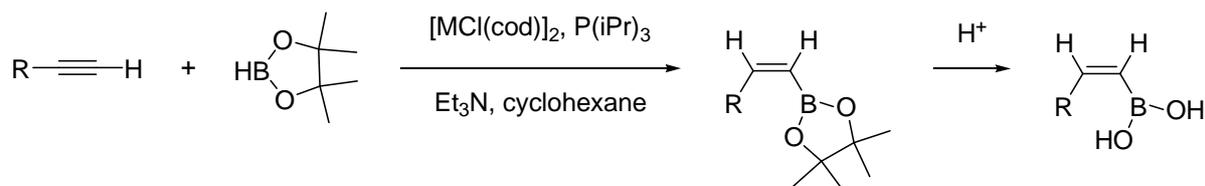
**Figure I-36 – Mécanisme de la substitution avec inversion de configuration**

Dans le cas où l'hydrure est remplacé par un dérivé organolithien ou organomagnésien, il est possible de synthétiser de manière régio- et stéréosélective des alcènes trisubstitués, que l'on n'obtiendrait pas autrement.<sup>81</sup>



**Figure I-37 - Hydroboration *trans* indirecte d'un alcyne bromé**

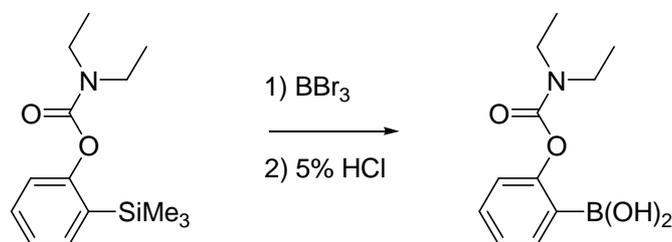
L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est limitée au bromoalcynes. C'est pourquoi, une seconde méthode d'hydroboration *anti* directe, catalysée par le rhodium ou l'iridium en présence de triéthylamine, a été mise au point.<sup>82</sup>



**Figure I-38 – Hydroboration *anti* directe par utilisation d'un catalyseur de rhodium ou d'iridium**

#### I.3.4.1.1.4 Transmétallation

La transmétallation est une des méthodes les plus anciennes pour obtenir des acides boroniques,<sup>83</sup> qui consiste à transmétaller des dérivés mercurés, et surtout stannylés ou silanes avec des halogénures de bore (BBr<sub>3</sub>...). Cette méthode permet d'obtenir des acides boroniques aryles et vinyles.<sup>84</sup>



**Figure I-39 – Synthèse d'un acide aryle boronique par transmétallation**

Ces diverses méthodes mettent en évidence la richesse de la chimie du bore qui représente un atout majeur pour la synthèse des précurseurs borés de la réaction de Suzuki-

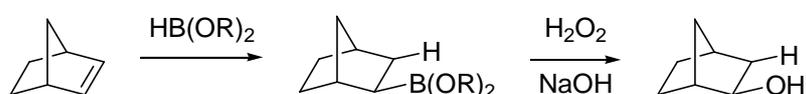
Miyaura. Tous ces dérivés ont également pu être utilisés dans de nombreuses autres réactions.

### I.3.4.1.2 Utilisation des acides boroniques dans d'autres réactions

Les acides boroniques ont également été utilisés dans d'autres réactions catalysées ou non par des métaux, dont les principales sont les suivantes :<sup>15</sup>

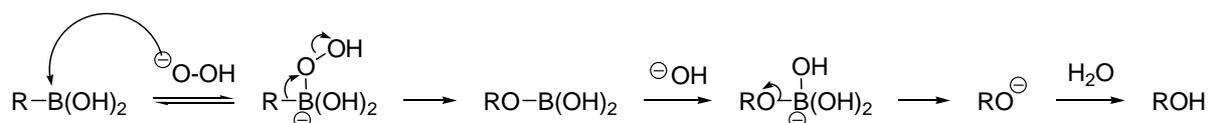
#### I.3.4.1.2.1 Oxydation en alcool

L'oxydation des acides boroniques permet d'obtenir les alcools correspondants, avec une rétention de configuration dans le cas des dérivés alkyles.<sup>85, 86</sup>



**Figure I-40 – Synthèse stéréosélective d'alcools par oxydation d'un dérivé boronique**

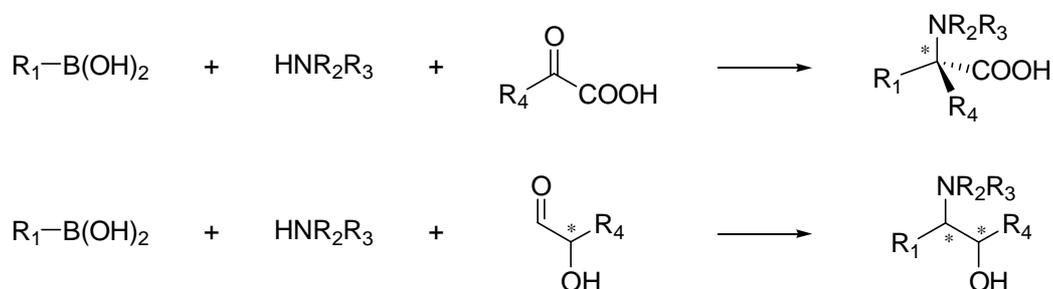
Le mécanisme de la réaction est le suivant :<sup>87</sup>



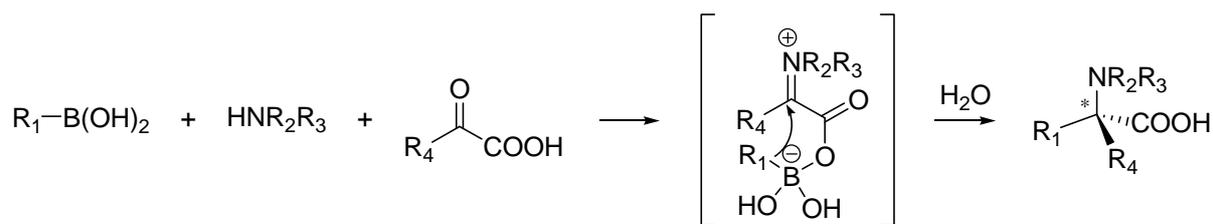
**Figure I-41 – Mécanisme de l'oxydation des acides boroniques en alcool**

#### I.3.4.1.2.2 Réaction de Petasis

La réaction de Petasis est une réaction multi-composante impliquant un acide boronique, une amine et un carbonyle, permettant d'obtenir, dans des conditions très douces, des  $\alpha$ -aminoacides ou des  $\beta$ -aminoalcools de manière énantio- ou diastéréosélective, lorsque des réactifs chiraux sont utilisés.<sup>88, 89</sup>



**Figure I-42 – Synthèse d' $\alpha$ -aminoacides et de  $\beta$ -aminoalcools par réaction de Petasis**

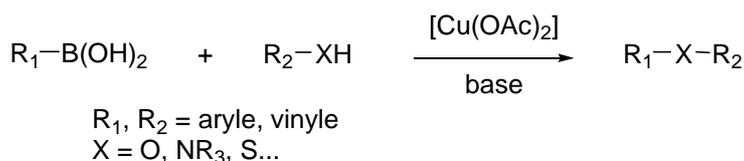


**Figure I-43 – Mécanisme de la réaction de Petasis**

Cette réaction connaît toujours un essor important avec le développement de nouveaux catalyseurs chiraux afin d'obtenir des excès énantiomériques importants sans utiliser de réactifs chiraux.<sup>90, 91</sup>

#### I.3.4.1.2.3 Couplages C-Hétéroatomes

Récemment, trois groupes ont publiés simultanément la synthèse d'éthers ou d'amines par couplage d'acides boroniques avec des amines, anilines, phénols...en présence d'acétate de cuivre à température ambiante.<sup>92-94</sup>

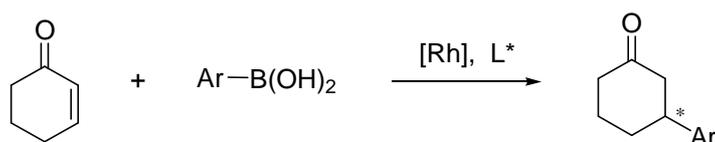


**Figure I-44 – Réaction de couplage C-Hétéroatome par utilisation d'acides boroniques en présence d'un catalyseur de cuivre**

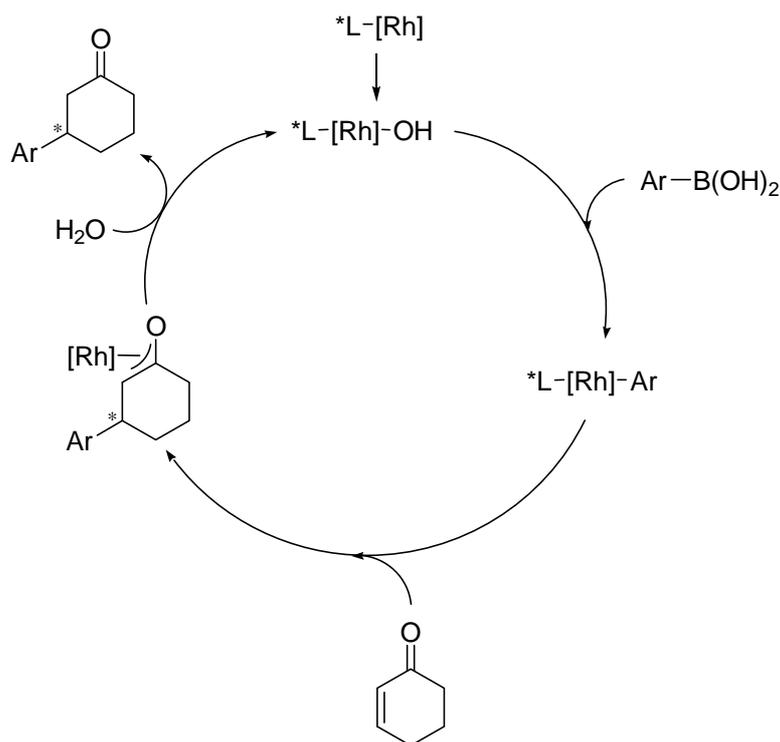
Les conditions de réaction sont plus douces que celles ayant recours à un catalyseur au palladium habituellement utilisées pour la synthèse de diaryles amines<sup>95, 96</sup> ou éthers.<sup>96, 97</sup>

#### I.3.4.1.2.4 Additions 1,4 sur des énones

Depuis la mise au point en 1997 par Miyaura de l'addition 1,4 d'acides boroniques sur des énonés catalysée par un complexe de rhodium,<sup>98</sup> des efforts considérables ont été fournis pour développer des systèmes catalytiques chiraux et ainsi obtenir des produits avec des excès énantiomériques très importants.<sup>98-101</sup>



**Figure I-45 – Addition 1,4 d'un aryle boronique sur une énone**



**Figure I-46 – Mécanisme de l'addition 1,4 d'un aryle boronique sur une énone catalysée au rhodium**

D'autres réactifs organométalliques peuvent être utilisés pour cette réaction (dérivés magnésiens, lithiens, silylés, stannylés ou zinciques), mais les acides boroniques correspondants ne réagissent pas avec les énonés sans présence de catalyseur.

Cette réaction a également été catalysée par des complexes cationiques de palladium avec des résultats similaires.<sup>102, 103</sup>

#### 1.3.4.1.3 Inconvénients des acides boroniques

Bien que les acides boroniques soient encore très utilisés pour la réaction de Suzuki-Miyaura, d'autres dérivés ont été développés afin de pallier certains inconvénients de ces composés. En effet, ces acides se déshydratent facilement en présence d'un desséchant ou sous vide pour donner les boroxines (voir section 1.3.4.1.). Dans ce cas, il est très difficile d'obtenir des produits purs, et de les caractériser. De plus, la présence de boroxines modifie la stoechiométrie des réactifs, ce qui peut être gênant.

Certains acides boroniques sont très instables à cause de l'orbitale vacante du bore qui peut être attaquée par l'eau ou l'oxygène, provoquant alors la décomposition du composé. Divers composés, dont certains pyridyles,<sup>104</sup> n'ont pu être isolés sous leur forme acide boronique, car ils se décomposent très rapidement.

Enfin, les acides boroniques, et notamment les plus petits, sont très solubles dans l'eau, ce qui peut grandement diminuer le rendement de réaction. Les esters boroniques, les dioxazaborocanes et plus récemment les trifluoroborates de potassium, entre autres, ont donc été mis au point et ont fait l'objet de très nombreuses études.

### 1.3.4.2 Les esters boroniques

Les esters boroniques sont obtenus soit par condensation d'un alcool ou un diol sur un acide boronique,<sup>15, 105</sup> soit par transestérification d'esters, et particulièrement les dialkyles,<sup>106</sup> soit directement par certaines voies de synthèse évoquées précédemment (voir section 1.3.4.1.1). Ils peuvent être de toute nature : aryle, vinyle, alkyle...

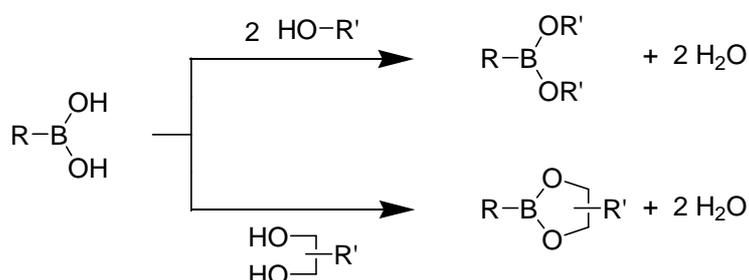


Figure I-47 – Synthèse d'esters boroniques par condensation d'un alcool ou d'un diol

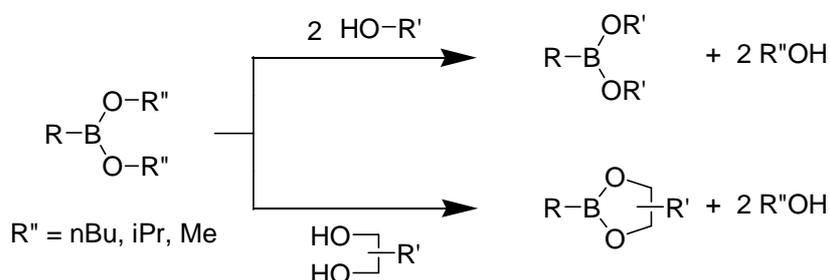


Figure I-48 - Synthèse d'esters boroniques par transestérification

Les esters sont stables à l'air et à l'oxydation, et ne déshydratent pas en boroxine. Il existe de nombreuses sortes d'esters boroniques, parmi lesquels certains sont chiraux, mais dont la sensibilité à l'hydrolyse varie. De manière générale, les esters acycliques sont plus sensibles à l'hydrolyse que les esters cycliques, les cycles à 5 chaînons sont plus sensibles que les cycles à 6 chaînons, et l'encombrement stérique diminue la sensibilité.

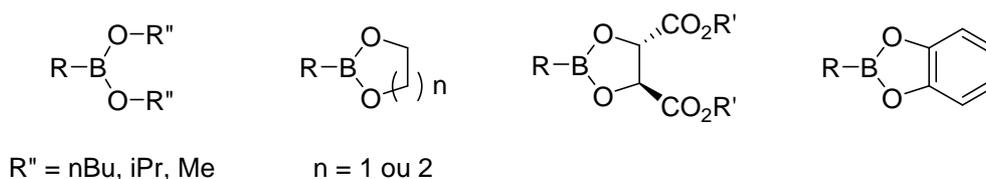


Figure I-49 – Esters boroniques sensibles à l'hydrolyse

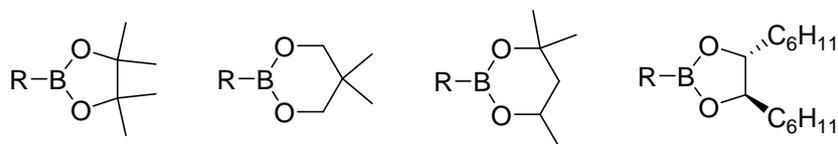


Figure I-50 - Esters peu sensibles à l'hydrolyse

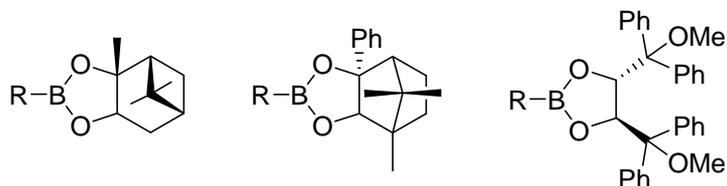


Figure I-51 – Esters boroniques très robustes à l'hydrolyse

La plupart de ces esters sont des liquides à température ambiante et peuvent être purifiés par distillation. Cependant, leur point d'ébullition est souvent assez élevé et certains sont thermosensibles, ce qui rend leur purification parfois délicate.

Les esters boroniques sont utilisables dans les couplages de Suzuki-Miyaura avec des dérivés halogénés ou triflates, avec des conditions de réaction et des rendements tout à fait similaires aux réactions utilisant les acides boroniques.<sup>69, 107</sup> En revanche, les esters n'ont pas permis de réaliser des couplages avec des dérivés diazoniums (voir section II.3.3.1.). Ils ont également été utilisés avec succès dans les autres réactions développés avec les acides boroniques : addition sur des énones,<sup>100, 108</sup> addition sur les imines,<sup>75</sup> réaction de Petasis...<sup>109, 110</sup>

Ils sont également utilisés dans l'homologation de Matteson,<sup>111-113</sup> qui permet d'insérer un carbone supplémentaire entre le fragment organique de l'ester et l'atome de bore, et d'obtenir ainsi des  $\alpha$ -halo esters.

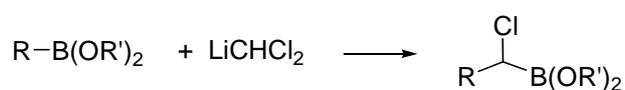


Figure I-52 – Homologation de Matteson

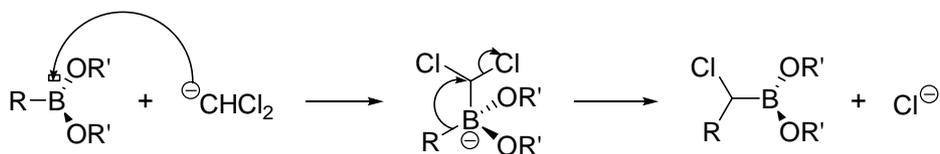
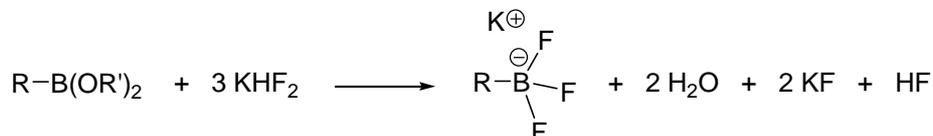


Figure I-53 – Mécanisme de l'homologation de Matteson

### 1.3.4.3 Les trifluoroborates de potassium

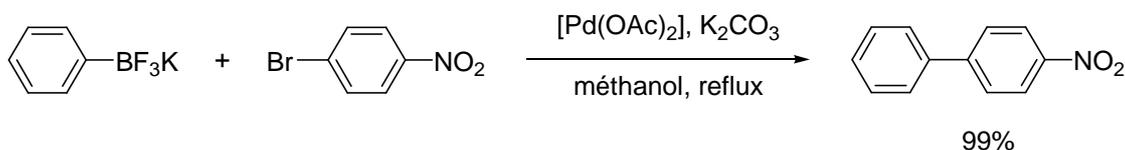
Les trifluoroborates de potassium sont connus depuis les années 60,<sup>114</sup> et sont généralement obtenus par action du  $\text{KHF}_2$  sur l'acide ou l'ester boronique correspondant.<sup>115</sup>  
<sup>116</sup> Ils peuvent être de toute nature : aryle, vinyle, alkyle...



**Figure I-54 – Synthèse des trifluoroborates de potassium par action du  $\text{KHF}_2$  sur un acide ou un ester boronique**

Ces composés sont des complexes « ate » solides et stables à l'air. Du fait du caractère inorganique de la partie  $-\text{BF}_3\text{K}$  de la molécule, la solubilité de ce type de dérivés dans les solvants organiques dépend fortement de la lipophilie du fragment organique R.

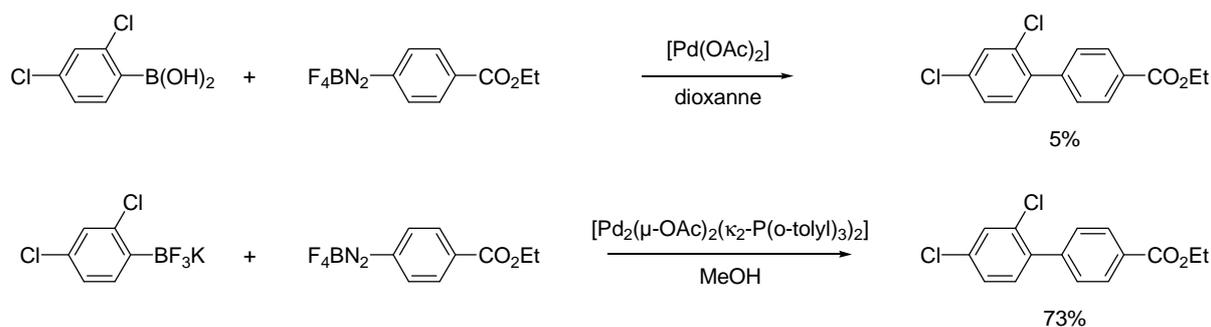
Leur synthèse et surtout leur utilisation en synthèse organique ont fait l'objet de très nombreuses publications et revues ces dernières années.<sup>25, 117-120</sup> Ils ont évidemment largement été utilisés dans les couplages de Suzuki-Miyaura avec des dérivés halogénés.<sup>117-121</sup>



**Figure I-55 – Utilisation du phényle trifluoroborates de potassium dans un couplage de Suzuki-Miyaura avec un dérivé bromé<sup>122</sup>**

Bien que ces dérivés soient des complexes « ate », l'utilisation d'une base reste nécessaire dans ces couplages, car le fragment organique est assez peu nucléophile à cause de l'électronégativité des atomes de fluors sur le bore.

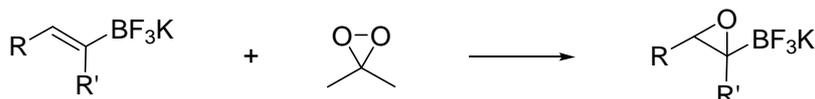
Les trifluoroborates de potassium ont également été utilisés dans des couplages avec des tétrafluoroborates de diazoniums auxquels nous nous intéressons particulièrement dans ce manuscrit. Comme pour les acides boroniques, cette réaction se fait avec d'excellents rendements, à température ambiante, dans des solvants alcooliques de préférence et ne nécessite pas l'utilisation de ligands particuliers ou d'une base.<sup>123-126</sup> De plus, les trifluoroborates permettent généralement d'obtenir de meilleurs rendements que dans les réactions avec les acides boroniques correspondants, et plus particulièrement lorsque le diazonium ou le dérivé boré sont encombrés.



**Figure I-56 – Comparaison de réactivité entre un acide boronique et le trifluoroborate de potassium correspondant dans un couplage de Suzuki-Miyaura avec un diazonium**

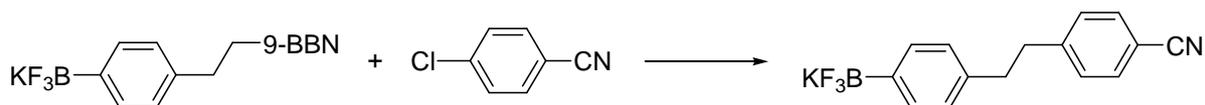
La encore, la réaction est chimiosélective et le dérivé trifluoroborate de potassium ne réagit qu'avec le diazonium, même si un groupement iodé, bromé ou triflate est présent sur la molécule.<sup>123</sup>

Les trifluoroborates de potassium ont également été utilisés dans les réactions d'addition 1,4 sur des énones, dans les couplages C-Hétéroatomes, et dans bien d'autres réactions décrites dans les revues citées précédemment. Enfin, la présence du groupement  $\text{BF}_3\text{K}$  peut être considéré comme un groupement protecteur de l'orbitale vacante du bore et donc de l'acide boronique. Par exemple, si l'oxydation d'un acide vinyle boronique ne conduit pas à un époxyde mais conduit à l'oxydation de la liaison C-B et la formation de l'alcool correspondant (voir section I.3.4.1.2.1.), l'oxydation d'un vinyle trifluoroborate de potassium permet d'obtenir l'époxyde voulu.<sup>127</sup>



**Figure I-57 – Epoxydation des vinyles trifluoroborates de potassium**

De même, si un produit est composé d'un borane et d'un trifluoroborate de potassium, le couplage de Suzuki-Miyaura peut être effectué sélectivement sur le dérivé borane, et le trifluoroborate peut être considéré comme une protection de l'acide boronique.<sup>128</sup>



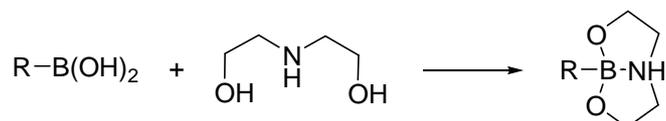
**Figure I-58 – Couplage sélectif sur les boranes en présence d'un trifluoroborate de potassium**

Les trifluoroborates de potassium présentent tout de même un inconvénient majeur, qui est l'utilisation du  $\text{KHF}_2$  pour sa synthèse. En effet, ce composé n'est soluble que dans l'eau et libère du HF très corrosif lorsqu'il est en solution. Il est donc nécessaire de prendre

des précautions et d'utiliser des équipements particuliers lors de son utilisation, ce qui rend délicate la production des trifluoroborates à grande échelle.

#### 1.3.4.4 Les dioxazaborocanes

Les dioxazaborocanes, apparus dans les années 50,<sup>129, 130</sup> sont obtenus par condensation de la diéthanolamine sur l'acide boronique alkyle, aryle ou vinyle correspondant.

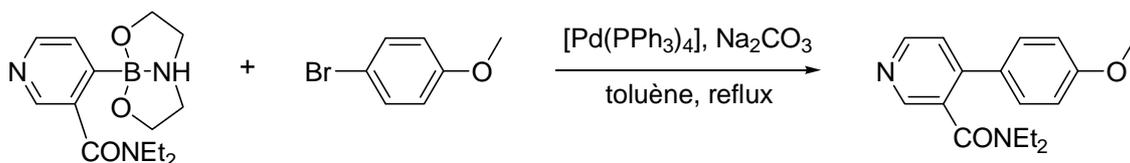


**Figure I-59 – Synthèse des dioxazaborocanes par condensation de la diéthanolamine sur un acide boronique**

Ces dérivés ne sont pas des complexes « ate », bien que l'atome de bore soit stabilisé par la paire d'électrons libres de l'atome d'azote, et adopte une géométrie tétraédrique.<sup>131-135</sup> Cette stabilisation a fait l'objet de nombreuses études, notamment par RMN<sup>136, 137</sup> ou IR.<sup>129, 138</sup> Ces composés sont des solides cristallins très stables à l'air et dans l'eau, et sont obtenus purs par simple précipitation dans les solvants peu polaires. C'est pourquoi, lors de la synthèse de certains acides boroniques, de la diéthanolamine est ajoutée au milieu pour faire précipiter le dioxazaborocane correspondant, une simple hydrolyse acide permettant de récupérer l'acide boronique pur.<sup>139, 140</sup> Ces composés sont tellement stables qu'ils sont également parfois utilisés pour caractériser de nouveaux acides boroniques,<sup>141-144</sup> pour isoler et conserver des dérivés dont les acides boroniques correspondants sont trop instables pour être isolés,<sup>145-147</sup> ou même pour protéger la fonction acide boronique lors de transformations chimiques de la molécule.<sup>148-151</sup> Ils ont également été très utilisés pour immobiliser les acides boroniques sur des supports solides.<sup>152-155</sup>

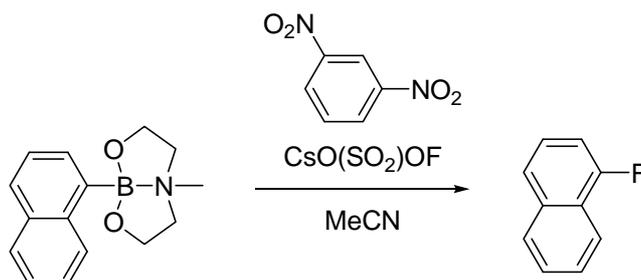
Il existe également des dérivés N-alkyle ou N-phényle. Cependant, les dérivés N-alkyle sont généralement liquides, donc moins faciles à purifier que les dioxazaborocanes correspondants, et il n'y a pas de stabilisation du bore par l'azote lorsque celui-ci est porteur d'un groupement phényle.<sup>156</sup> C'est pourquoi nous nous sommes peu intéressés à ces dérivés.

Les dioxazaborocanes n'ont été que peu utilisés dans des couplages de Suzuki classiques,<sup>157</sup> mais ont, en revanche, été très utilisés pour réaliser des couplages avec des dérivés supportés.<sup>152-155</sup>



**Figure I-60 – Couplage de Suzuki-Miyaura d'un dioxazaborocane avec un dérivé bromé**

Les dérivés dioxazaborocanes N-méthyle et N-phényle ont également été utilisés dans des couplages de Suzuki,<sup>146, 147, 158, 159</sup> ainsi que pour la synthèse de fluorures d'aryles.<sup>160</sup>



**Figure I-61 – Synthèse de fluorures d'aryles à partir du dioxazaborocane correspondant**

### 1.3.4.5 Autres dérivés borés

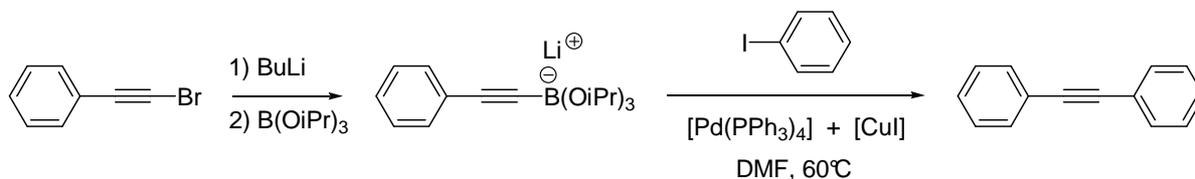
#### 1.3.4.5.1 Les trialkyleborates de lithium

Les triisopropyle ou triméthyle borates de lithium sont obtenus par simple échange lithium/halogène suivi d'une addition du trialkyleborane correspondant.<sup>161-163</sup>



**Figure I-62 – Synthèse des trialkyles borates de lithium**

Ces dérivés ont été utilisés dans les couplages de Suzuki-Miyaura avec des dérivés bromés,<sup>164</sup> chlorés,<sup>165</sup> ainsi que sur des dérivés iodés ou bromés sans emploi de base.<sup>161, 166-169</sup>



**Figure I-63 – Utilisation d'un triisopropyle borate de lithium dans un couplage de Suzuki-Miyaura sans base**

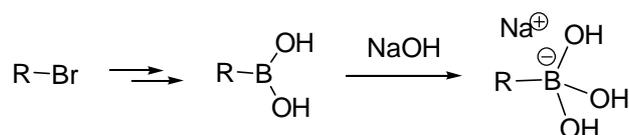
Ils ont également été utilisés dans des réactions d'homocouplage,<sup>170</sup> dans les additions 1,4 sur les énonés,<sup>100, 162, 171</sup> ou encore des réactions de couplages avec des

carbonates allyliques en présence d'un catalyseur de nickel.<sup>172, 173</sup> Ils ont généralement permis d'obtenir de meilleurs rendements que pour les réactions avec les acides ou esters boroniques correspondants.

Cependant, ces dérivés étant sensibles à l'hydrolyse, ils ne peuvent être stockés longtemps et seront préférentiellement générés *in situ* juste avant utilisation.

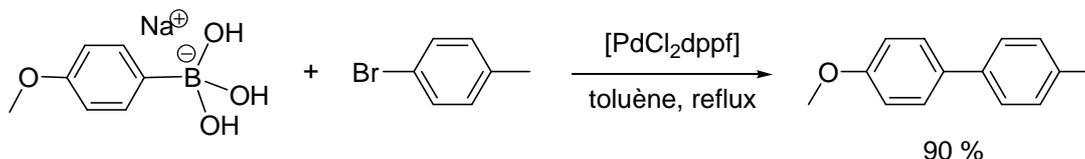
#### 1.3.4.5.2 Les trihydroxyborates de sodium

Les trihydroxyborates de sodium, obtenus directement par action du NaOH sur les acides boroniques, ont été isolés récemment.<sup>174</sup>



**Figure I-64 – Synthèse des trihydroxyborates de sodium**

Les produits sont obtenus purs par simple précipitation dans le toluène et ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Ils ont été utilisés dans des couplages de Suzuki-Miyaura sans base et des additions 1,4 sur des énones.

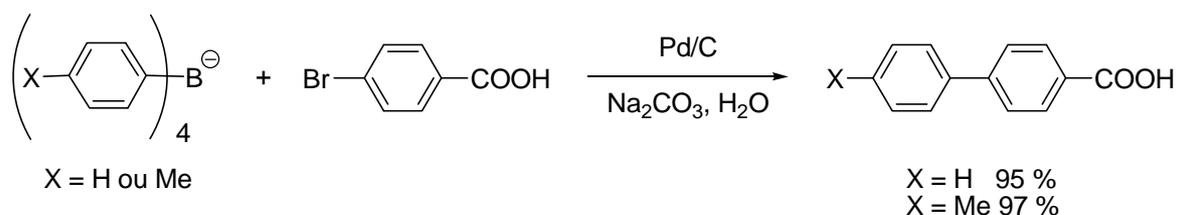


**Figure I-65 – Utilisation d'un trihydroxyborate de sodium dans un couplage de Suzuki-Miyaura sans base**

#### 1.3.4.5.3 Les tétraaryleborates de sodium

Les tétraaryles borates de sodium, et plus particulièrement le tétraphényleborate de sodium, sont des produits commerciaux très stables et relativement peu coûteux. Ils ont été utilisés dans des couplages de Suzuki-Miyaura avec des dérivés aryles et vinyliques,<sup>175</sup> ainsi que sur des acétates allyliques,<sup>176</sup> et il a été montré que les quatre substituants phényle peuvent être couplés.<sup>177</sup> Un exemple de réaction de couplage d'un acide borinique ( $\text{Ar}_2\text{B(OH)}_2$ ) transférant ses deux groupements aromatiques a également été publié en 2001.<sup>178</sup>

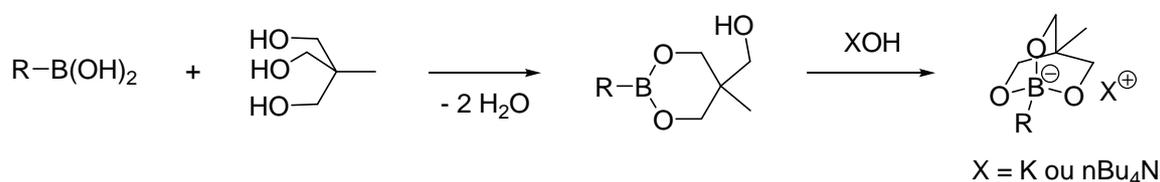
Les couplages sont effectués dans des conditions très douces en présence d'une base, avec des faibles charges catalytiques, des catalyseurs sans ligands comme Pd/C ou  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ , dans l'eau<sup>177, 179</sup> et/ou sous champ micro-onde,<sup>178, 180</sup> et même sans catalyseur de palladium.<sup>28</sup>



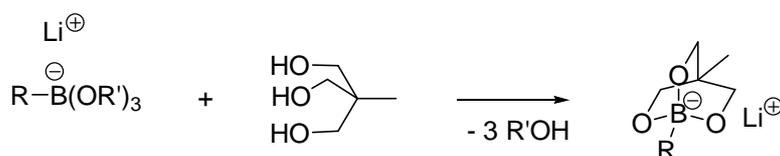
**Figure I-66 – Utilisation du tétraphénylborate de sodium dans un couplage de Suzuki-Miyaura**

#### I.3.4.5.4 Les triolborates cycliques

Les triolborates cycliques, bien qu'évoqués dès 1996,<sup>181</sup> sont les dérivés borés les plus récemment isolés. Ils sont obtenus soit à partir de l'acide boronique correspondant par condensation d'un triol puis cyclisation par utilisation de KOH ou nBu<sub>4</sub>NOH, soit à partir du trialkyle borate de lithium directement par condensation d'un triol.<sup>182</sup>



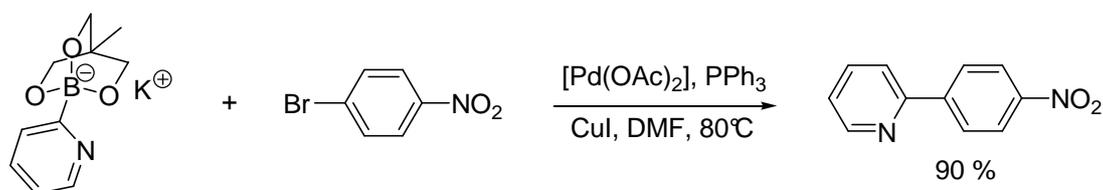
**Figure I-67 – Synthèse d'un triolborate cyclique à partir de l'acide boronique correspondant**



**Figure I-68 – Synthèse d'un triolborate cyclique à partir du trialkyle borate de lithium correspondant**

Ces dérivés borés sont des complexes « ate » très stables à l'air et dans l'eau, et sont plus solubles dans les solvants organiques que les trifluoroborates correspondants. Comme pour les dioxazaborocanes, leur stabilité exceptionnelle a permis d'isoler des produits instables sous leur forme acide boronique, comme les dérivés 2-pyridyles ou thiophényles. Leur isolement par simple précipitation dans le toluène permet d'obtenir facilement les produits purs, qui ont ainsi pu être caractérisés par diffraction des rayons X.

Les triolborates cycliques ont été utilisés dans des couplages de Suzuki-Miyaura sans base avec d'excellents rendements avec des aryles bromés, chlorés ou triflates.<sup>182</sup>



**Figure I-69 – Utilisation du 2-pyridyle triolborate cyclique dans la réaction de Suzuki-Miyaura**

Ils ont également été utilisés dans des couplages C-Hétéroatome avec de bons rendements.<sup>183</sup> Le dérivé cyclopropyle a été synthétisé mais son couplage C-N avec un dérivé indole n'a pu être réalisé.<sup>184</sup>

## I.4. Conclusion

La réaction de Suzuki-Miyaura est une réaction de couplage C-C polyvalente permettant de coupler tous types de dérivés borés (alkyles, alcènes, alcynes, aryles, hétéroaryles...) avec des électrophiles variés (dérivés halogénés, triflates, diazoniums...). Elle présente donc un large champ d'application ainsi que de nombreux avantages par rapport aux autres réactions de couplages existantes. Elle a de plus fait l'objet de très nombreux développements, notamment dans le domaine des catalyseurs, afin de mettre au point des systèmes de plus en plus universels et performants, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement. De nouveaux dérivés borés ont également fait leur apparition afin de pallier les inconvénients des acides boroniques. Les esters boroniques sont de bons alternatives aux acides boroniques mais leur purification n'est pas toujours aisée, alors que les trifluoroborates sont obtenus purs très facilement mais nécessitent l'utilisation d'un composé très corrosif lors de leur synthèse. Les dioxazaborocanes semblent donc être une alternative particulièrement attrayante puisque leur synthèse ne nécessite pas de conditions particulières et les produits sont obtenus purs très facilement par simple précipitation.

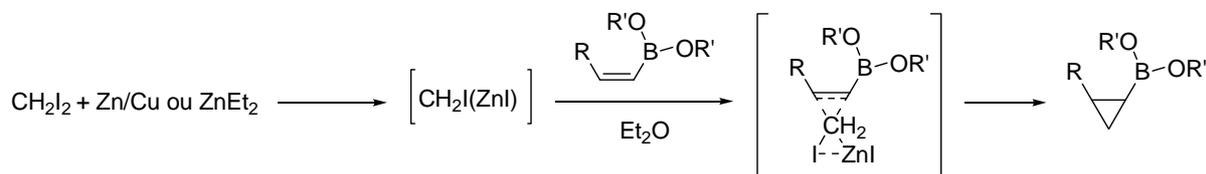
## II. Synthèse et couplage de Suzuki-Miyaura de nouveaux dioxazaborocanes

### II.1. Présentation et objectifs du projet

L'objectif de ce projet, réalisé en étroite collaboration avec la société Minakem, était de mettre au point un dérivé stable de l'acide cyclopropyle boronique, dont la synthèse serait extrapolable à l'échelle industrielle, et de trouver des conditions de couplage de ce dérivé sur des halogénures d'aryles. En effet, le groupement cyclopropyle est un motif structural important, notamment dans les molécules naturelles et/ou d'intérêt biologique, dans lesquels le fragment cyclopropyle est lié à des aryles ou hétéroaryles.<sup>185-187</sup> Ces dérivés peuvent être obtenus de différentes façons : cyclopropanation du dérivé vinyle correspondant par un diazométhane,<sup>185</sup> couplages de Negishi,<sup>188</sup> Kumada<sup>188-190</sup> ou Stille.<sup>186, 191</sup> Cependant, l'utilisation de dérivés du diazométhane est difficilement envisageable à l'échelle industrielle et nécessite des installations très spécifiques, les dérivés cyclopropyle zinc ou magnésium ne sont pas très stables, et le dérivé stannylé est toxique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux dérivés borés du cyclopropyle et à leur utilisation dans les couplages de Suzuki-Miyaura, évoqués dans le chapitre I.

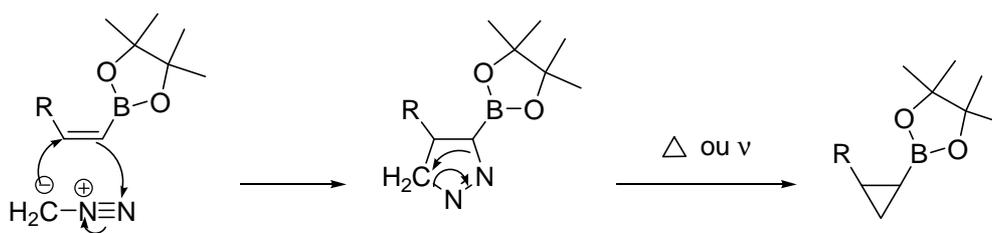
De nombreux dérivés cyclopropyles borés substitués ont été obtenus par différentes voies :

- cyclopropanation d'un acide ou d'un ester vinyle boronique par réaction de Simmons-Smith.<sup>187, 192-196</sup> Le diiodométhane va former, en présence de zinc ou de diéthyle zinc ( $Zn(Et)_2$ ), le carbénoïde  $CH_2I(ZnI)$ , qui va alors réagir par un mécanisme concerté avec l'alcène pour former le dérivé cyclopropane correspondant.

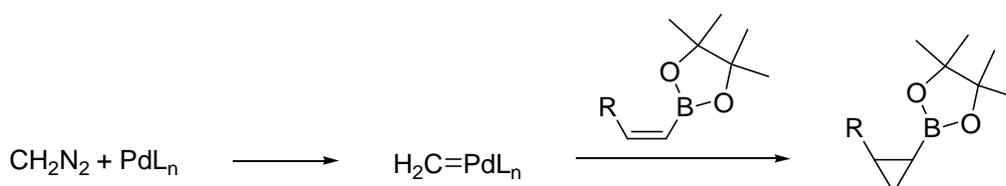


**Figure II-1 - Synthèse d'un ester cyclopropyle boronique par réaction de Simmons-Smith**

- cyclopropanation par utilisation de diazométhane.<sup>158, 196-199</sup> Cette réaction peut se faire soit par cycloaddition 1,3-dipolaire du diazométhane sur l'alcène, suivie d'une décomposition du pyrazoline intermédiaire (figure II.2), soit par décomposition du diazométhane en présence d'un catalyseur de palladium pour former un carbène palladié, qui va alors réagir avec l'alcène (figure II.3).

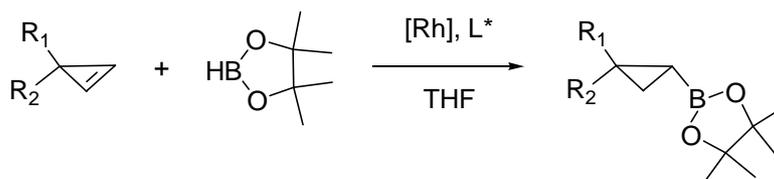


**Figure II-2 - Synthèse d'un ester cyclopropyle boronique par cycloaddition du diazométhane, suivie d'une décomposition de l'intermédiaire pyrazoline**



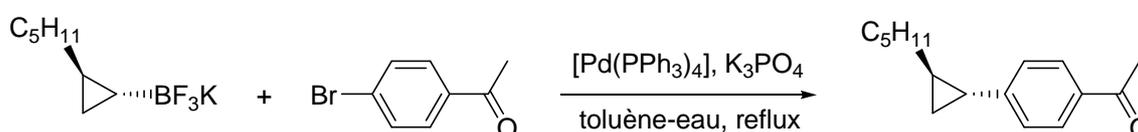
**Figure II-3 - Synthèse d'un ester cyclopropyle boronique par décomposition du diazométhane en présence d'un catalyseur de palladium**

- cyclopropanation par hydroboration de cyclopropènes catalysée au rhodium (voir section I.3.4.1.1.3).<sup>200</sup>



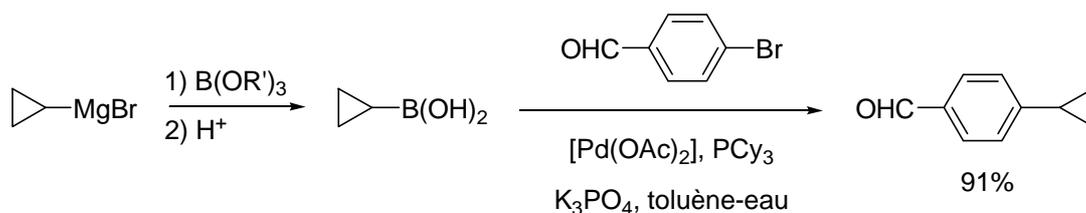
**Figure II-4 – Synthèse d'un ester cyclopropyle boronique par hydroboration énantiosélective d'un cyclopropène**

Tous ces dérivés ont évidemment été utilisés dans des couplages de Suzuki-Miyaura avec de bons rendements.<sup>25, 197, 201</sup> Lors de l'utilisation de dérivés cyclopropyles borés chiraux dans des couplages, la configuration des cyclopropyles est conservée et il est possible d'obtenir des produits avec des excès diastéréoisomériques très importants.<sup>199, 200, 202, 203</sup>

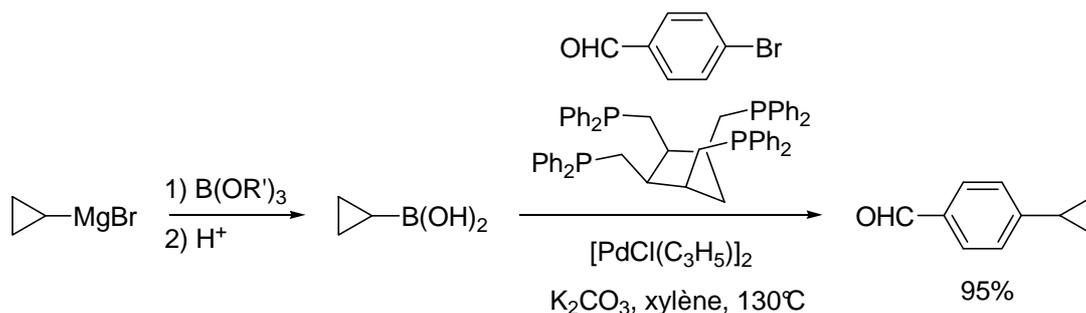


**Figure II-5 – Couplage de Suzuki-Miyaura d'un cyclopropyle trifluoroborate de potassium chiral avec un bromure d'aryle**

L'acide cyclopropyle boronique non substitué est commercial mais il n'a fait l'objet que de peu de publications, concernant sa synthèse et son utilisation dans les couplages de Suzuki-Miyaura<sup>204, 205</sup> ou les couplages C-N.<sup>184</sup>

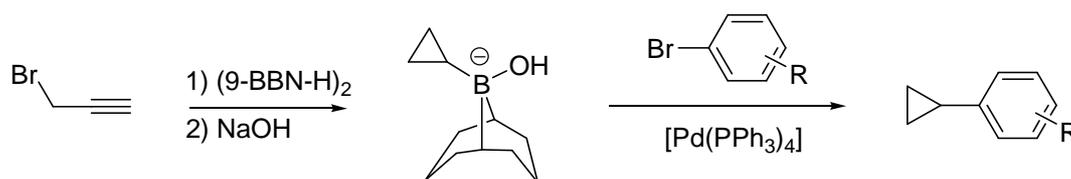


**Figure II-6 – Synthèse et couplage de l'acide cyclopropyle boronique en présence d'acétate de palladium et de tricyclohexyle phosphine**<sup>204</sup>



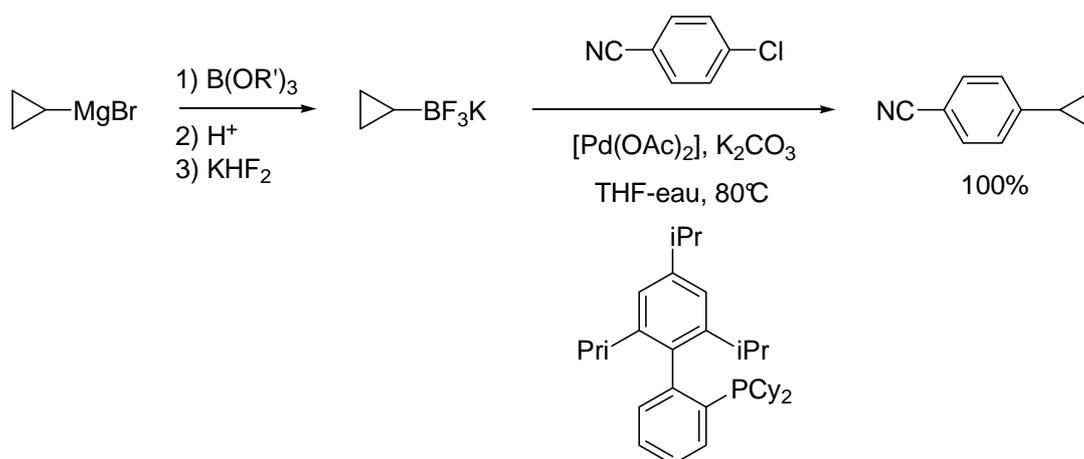
**Figure II-7 - Synthèse et couplage de l'acide cyclopropyle boronique en présence de chlorure d'allyle palladium et d'une tétraphosphine**

Bien qu'initialement réputé inaccessible,<sup>206</sup> cet acide boronique a été obtenu à partir du bromure de cyclopropyle magnésium avec des rendements de 50 à 60%. De plus, bien que les rendements des réactions de couplage soient excellents, l'utilisation de tricyclohexyle phosphine est assez délicate, et la synthèse de la tétraphosphine n'est pas accessible à l'échelle industrielle à l'heure actuelle. Il est également possible de générer *in situ*, des complexes « ate » contenant un fragment cyclopropyle par une double hydroboration du bromure de propargyle, suivie d'une cyclisation. Ces complexes, trop instables pour être isolés, sont alors directement couplés pour obtenir les dérivés aryles cyclopropanes.<sup>207</sup>



**Figure II-8 – Synthèse d'un aryle cyclopropane par réaction de Suzuki-Miyaura d'un complexe « ate » généré *in situ***

Le cyclopropyle trifluoroborate de potassium est un produit devenu commercial il y a peu de temps, et son couplage avec des dérivés chlorés a été publié très récemment.<sup>208</sup> Mais là encore, l'utilisation à l'échelle industrielle de la phosphine biarylique est difficilement envisageable du fait d'une propriété intellectuelle difficilement négociable.



**Figure II-9 – Synthèse et couplage du cyclopropyle trifluoroborate de potassium avec un dérivé chloré**

Enfin, le cyclopropyle triolborate a été évoqué dans une publication sur les couplages C-N des dérivés cyclopropyles.<sup>184</sup> Cependant, sa synthèse n'est pas décrite et les conditions de couplage utilisées n'ont pas permis d'obtenir le produit voulu.

Pour atteindre notre objectif, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse « one-pot » du cyclopropyle trifluoroborate de potassium. Certains inconvénients de cette synthèse nous ont ensuite conduits à nous intéresser aux dérivés dioxazaborocanes qui nous ont permis d'obtenir le produit répondant à cet objectif. Les voies de synthèse mises au point ont également été utilisées pour développer le dérivé cyclobutyle. Des conditions de couplage de Suzuki-Miyaura simples ont également pu être mise au point pour le dérivé cyclopropyle. Au vu des premiers résultats, nous avons alors développé le savoir faire que nous avons acquis et l'avons appliqué à la synthèse de dérivés aryles. Nous avons ensuite utilisés ces dérivés dans des couplages pour faire des dérivés biaryles.

## II.2. Synthèse et couplage de cycloalkyles borés

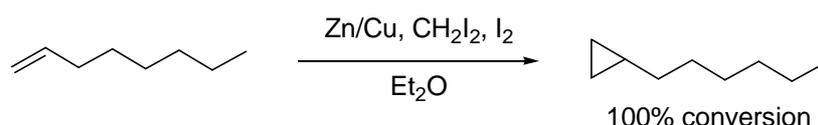
### II.2.1 Synthèse des cycloalkyles trifluoroborates de potassium

#### II.2.1.1 Utilisation de la réaction de Simmons-Smith sur le vinyle trifluoroborate de potassium

Les trifluoroborates de potassium nous ont paru, dans un premier temps, comme les dérivés répondant le mieux à notre problématique. En effet, le dérivé vinyle étant commercial, une simple cyclopropanation par réaction de Simmons-Smith, déjà réalisée sur des esters boroniques vinyliques substitués,<sup>187, 192-194</sup> semblait envisageable sur ce produit.

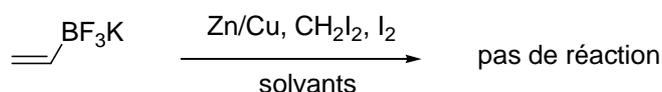
Il existe deux méthodes principales pour réaliser cette réaction. La première, qui est la plus ancienne, consiste à utiliser le diiodométhane en présence d'iode et du couple zinc/cuivre,<sup>195, 209</sup> dont la synthèse à grande échelle est tout à fait réalisable.<sup>210</sup> Dans la seconde méthode, le couple Zn/Cu est remplacé par de diéthyle zinc,<sup>211</sup> mais celui-ci est un produit hautement inflammable et présentant un danger avéré

Le couple Zn/Cu a donc été synthétisé selon la méthode de Shank et Shechter, et un premier essai de cyclopropanation a été réalisé sur l'oct-1-ène pour vérifier la validité du réactif.<sup>210</sup> Un suivi par RMN <sup>1</sup>H a mis en évidence une conversion totale.



**Figure II-10 – Cyclopropanation de l'oct-1-ène par la réaction de Simmons-Smith avec le Zn/Cu**

La même méthode a donc été appliquée au vinyle trifluoroborate de potassium dans le THF, mais sans succès. Le produit de départ étant peu soluble dans le THF, d'autres solvants de réaction ont été testés (acétone, éthanol, dichlorométhane, diméthoxybenzène, diméthoxyéthane), mais aucune réaction ne se produit et on récupère intégralement le produit de départ.

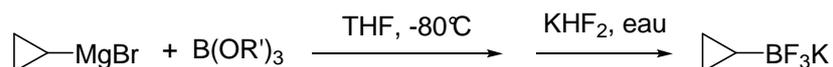


**Figure II-11 – Tentative de cyclopropanation du vinyle trifluoroborate de potassium par la méthode de Simmons-Smith**

La réaction de Simmons-Smith ne nous a donc pas permis d'obtenir le produit désiré. Puisque le bromure de cyclopropyle magnésium est un produit commercial, nous nous sommes donc tournés vers la synthèse du dérivé cyclopropyle boré par échange Mg/B.

### *II.2.1.2 Utilisation du bromure de cyclopropyle magnésium*

Le piégeage électrophile de dérivés organométalliques est une méthode de synthèse bien connue pour obtenir les acides ou les esters boroniques (voir section I.3.4.1.1.1). Cette voie de synthèse a donc été appliquée au bromure de cyclopropyle magnésium à une température de -80° pour éviter l'addition de plusieurs fragments cyclopropyles sur un borate. Après cette étape, le KHF<sub>2</sub> est directement ajouté au milieu réactionnel pour isoler le dérivé trifluoroborate.



**Figure II-12 – Synthèse du cyclopropyle trifluoroborate de potassium à partir du bromure de cyclopropyle magnésium**

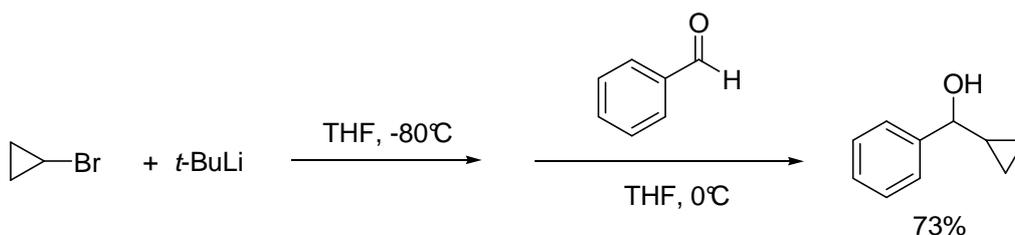
Le solide blanc obtenu en fin de réaction a été analysé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{19}\text{F}$ , et les analyses ont montré qu'il était composé principalement de sels ( $\text{KBF}_4$  et sels de magnésium) et d'une quantité infime de produit. Les changements de conditions de réaction, comme l'utilisation de triisopropyle borate au lieu du triméthyle borate, l'augmentation de la température ( $-80^\circ$ ,  $-40^\circ$ ,  $0^\circ$ , température ambiante) ou le changement d'ordre d'addition des produits, n'ont pas permis d'améliorer le rendement. La RMN  $^{11}\text{B}$  effectuée sur le brut réactionnel après addition du bromure de cyclopropyle magnésium montre qu'il reste une quantité importante de triisopropyle borate réagit même après 24 heures d'agitation à température ambiante. Si on augmente le nombre d'équivalents de magnésiens par rapport au borate, on remarque que quatre équivalents sont nécessaires pour avoir la disparition complète du pic du borate en RMN  $^{11}\text{B}$ . Mais dans ce cas, il se forme plusieurs espèces borés contenant vraisemblablement deux, trois, voire quatre fragments cyclopropyles.

Il s'avère donc que le bromure de cyclopropyle magnésium est très peu réactif et ne permet pas d'obtenir un dérivé boré avec de bons rendements. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse du dérivé lithien, qui devrait être beaucoup plus réactif, et à son utilisation dans cette synthèse. Cette méthode devrait, de plus, limiter la formation de sels.

### *II.2.1.3 Utilisation du cyclopropyle lithium*

#### *II.2.1.3.1 Synthèse du cyclopropyle lithium*

Le cyclopropyle lithium, lui aussi initialement décrit comme non synthétisable par addition du *ter*-butyle lithium (*t*-BuLi) sur le bromure de cyclopropyle,<sup>212</sup> a néanmoins été synthétisé de cette manière par Cunico et Kuan, et requiert classiquement l'addition de deux équivalents de *t*-BuLi sur une solution de bromure de cyclopropyle à  $-78^\circ$ .<sup>213</sup> Pour vérifier que cette méthode était efficace, nous avons donc suivi ce mode opératoire, et le milieu réactionnel contenant le cyclopropyle lithium a été ajouté à  $0^\circ$  sur une solution de benzaldéhyde. L'alcool correspondant a été isolé, après purification par chromatographie, avec un rendement de 73%.



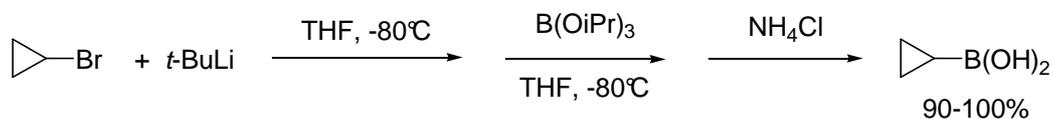
**Figure II-13 – Synthèse du cyclopropyle lithium par addition du *t*-BuLi sur le bromure de cyclopropyle**

La lithiation du bromure de cyclopropyle est très rapide. La consommation du *t*-BuLi peut être suivie à l'œil nu, puisque ce dernier présente une coloration jaune marquée dans le THF, alors que le cyclopropyle lithium est incolore dans ce même solvant. Cette réaction exothermique peut donc aisément être suivie avec l'évolution de la couleur du milieu réactionnel.

Ainsi, le cyclopropyle lithium a bien été obtenu par addition de deux équivalents de *t*-BuLi sur le bromure de cyclopropyle. Son addition sur les trialkylborates pouvait être envisagée.

#### II.2.1.3.2 Synthèse de l'acide cyclopropyle boronique

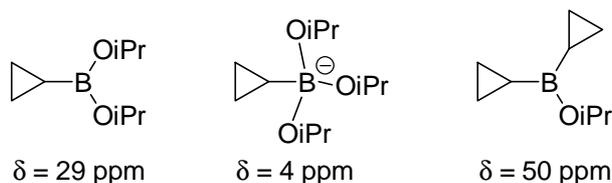
Pour vérifier que le cyclopropyle lithium est un bon réactif pour synthétiser les dérivés borés, nous avons d'abord commencé par synthétiser l'acide boronique correspondant. Le cyclopropyle lithium obtenu par la méthode précédente est ajouté sur une solution diluée de triisopropyle borate ( $B(OiPr)_3$ ) à -80°. La RMN  $^{11}B$  du milieu montre que tout le  $B(OiPr)_3$  a été consommé. Après hydrolyse acide, l'acide cyclopropyle boronique **1** est obtenu avec un rendement compris entre 90 et 100%. Le produit isolé est obtenu propre, et le rendement de réaction est excellent et surtout bien supérieur à celui obtenu par addition du bromure de cyclopropyle magnésium.<sup>204, 205</sup>



**Figure II-14 – Synthèse de l'acide cyclopropyle boronique**

L'ordre et la vitesse d'addition du cyclopropyle lithium sur le  $B(OiPr)_3$ , ainsi que la température de cette addition sont également importants puisqu'ils permettent d'éviter la formation de dérivés borés contenant plusieurs fragments cyclopropyle. En effet, lorsque le  $B(OiPr)_3$  est ajouté sur le lithien ou lorsque le lithien est ajouté trop rapidement sur le  $B(OiPr)_3$ , on observe en RMN  $^{11}B$ , en plus de l'ester boronique ( $\delta = 29$  ppm), et du complexe

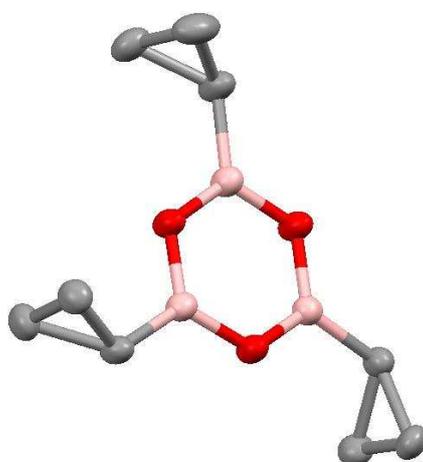
« ate » ( $\delta = 4$  ppm) voulu, la formation de l'estér borinique ( $\delta = 50$  ppm), et d'un dérivé du bore non identifié à  $-20$  ppm.



**Figure II-15 – Espèces observées en RMN  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) lors de l'addition de  $\text{B}(\text{OiPr})_3$  sur le cyclopropyle lithium à température ambiante dans le THF**

La présence de ces autres composés borés, éliminés lors de l'hydrolyse acide, diminue le rendement de réaction. Si la température d'addition du cyclopropyle lithium n'est pas bien contrôlée, on observe également une diminution de moitié du rendement.

Il est également préférable d'ajouter de l'éther au milieu avant hydrolyse et d'utiliser une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) saturée afin d'éviter que l'acide boronique ne passe trop dans la phase aqueuse. Enfin, il faut absolument éviter de sécher le produit obtenu sous vide, car il se sublime et se déshydrate très facilement pour donner la boroxine **2** correspondante qui a été caractérisée par diffraction des rayons X.



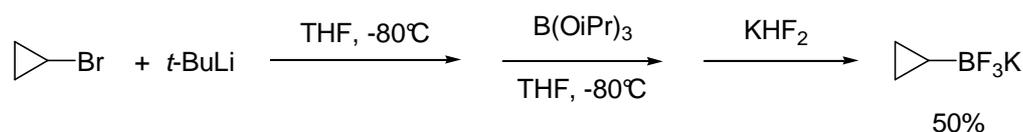
**Figure II-16 – Structure du composé 2**

L'obtention quasi-quantitative de l'acide boronique nous a permis d'envisager une synthèse « one-pot » du cyclopropyle trifluoroborate de potassium.

### II.2.1.3.3 Synthèse du cyclopropyle trifluoroborate de potassium

Après la formation du lithien et addition sur le  $\text{B}(\text{OiPr})_3$ , l'hydrolyse est remplacé par l'addition d'une solution aqueuse saturée de  $\text{KHF}_2$  à température ambiante. Le cyclopropyle

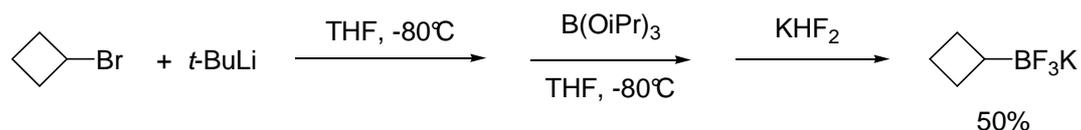
trifluoroborate de potassium **3** est obtenu après purification sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 50%.



**Figure II-17 – Synthèse du cyclopropyle trifluoroborate de potassium 3**

L'utilisation d'un seul équivalent de *t*-BuLi diminue fortement le rendement (27%). La température de réaction des deux premières étapes peut être de -40° sans diminution du rendement de réaction, à condition que l'addition de *t*-BuLi, puis l'addition du lithien sur le B(OiPr)<sub>3</sub>, qui sont très exothermiques, soient vraiment très lentes. La purification consistant à évaporer le milieu puis à extraire le produit avec de l'acétone chaud est assez laborieuse à l'échelle du laboratoire et n'est probablement pas extrapolable à l'échelle industrielle. En effet, l'évaporation de l'eau est assez difficile et nécessite un vide poussé. Quant à l'extraction à l'acétone, le produit est relativement peu soluble même dans le solvant chaud, et l'extraction nécessite de grandes quantités de solvants, là encore inenvisageables à l'échelle industrielle. Le rendement obtenu (40 à 50%) est assez moyen par rapport à l'acide boronique obtenu de la même manière. Il serait peut être nécessaire de passer par une étape d'hydrolyse intermédiaire et d'utiliser un excès de KHF<sub>2</sub> pour augmenter ce rendement.

La même voie de synthèse a été utilisée à partir du bromure de cyclobutyle pour synthétiser le cyclobutyle trifluoroborate de potassium **4** avec un rendement de 50%.



**Figure II-18 – Synthèse du cyclobutyle trifluoroborate de potassium 4**

La lithiation du bromure de cyclobutyle est beaucoup plus lente que celle du cyclopropyle. Un défaut de *t*-BuLi peut être utile pour éviter la formation du *ter*-butyle trifluoroborate de potassium, impossible à séparer du dérivé cyclobutyle. La température de réaction a été maintenue à -80° et n'a pas fait l'objet d'une étude d'optimisation.

#### II.2.1.4 Conclusions

Les dérivés cyclopropyles et cyclobutyles trifluoroborates de potassium ont donc pu être obtenus avec des rendements moyens grâce à l'utilisation des cycloalkyles lithium correspondants. Malgré ces résultats plutôt encourageants, la purification laborieuse des

composés et surtout la corrosivité du  $\text{KHF}_2$  en solution dans l'eau sont des obstacles importants au développement de cette voie de synthèse à l'échelle industrielle. C'est pourquoi nous ne nous sommes pas intéressés au développement de conditions de couplage de ces dérivés. La publication récente de Molander sur le couplage de ces dérivés avec des chlorures d'aryles montre que des conditions de couplage simples auraient probablement été difficiles à trouver.<sup>208</sup>

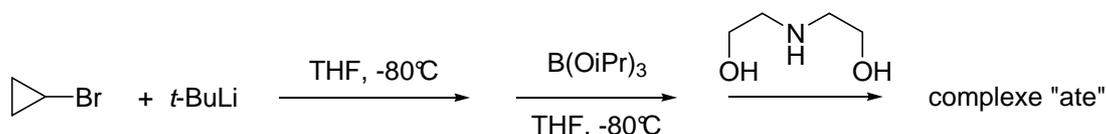
Pour palier ces inconvénients, nous nous sommes alors intéressés à d'autres types de dérivés borés : les dioxazaborocanes.

## II.2.2 Synthèse des alkyles dioxazaborocanes

### II.2.2.1 Synthèse des cycloalkyle dioxazaborocanes

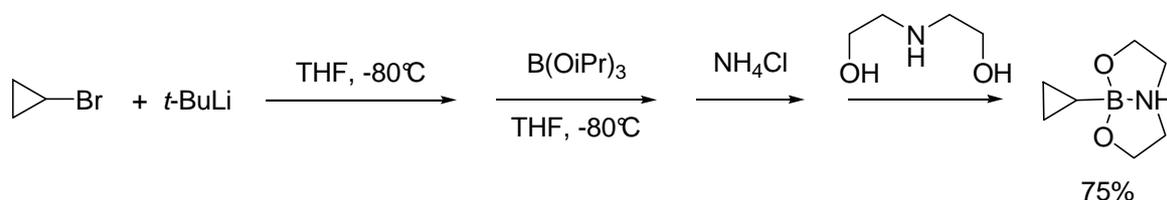
#### II.2.2.1.1 Synthèse du cyclopropyle dioxazaborocane

Après addition du cyclopropyle lithium, obtenu par lithiation du bromure de cyclopropyle par le  $t\text{-BuLi}$ , sur le  $\text{B}(\text{OiPr})_3$ , l'addition d'un équivalent de diéthanoline n'a pas permis d'obtenir le produit désiré même après cinq jours d'agitation en présence d'un desséchant. Un suivi RMN  $^{11}\text{B}$  nous a permis de vérifier que le produit obtenu est un complexe « ate » ( $\delta = 4.5$  ppm), dont la structure n'a pu être déterminée avec certitude.



**Figure II-19 – Tentative de synthèse « one-pot » du cyclopropyle dioxazaborocane**

Il semblait donc nécessaire de passer par une étape intermédiaire d'hydrolyse, mais sans isolement de l'acide boronique intermédiaire formé. Cette méthode nous a effectivement permis d'obtenir le cyclopropyle dioxazaborocane voulu **5**, avec un rendement de 75% pour une synthèse « one-pot ».



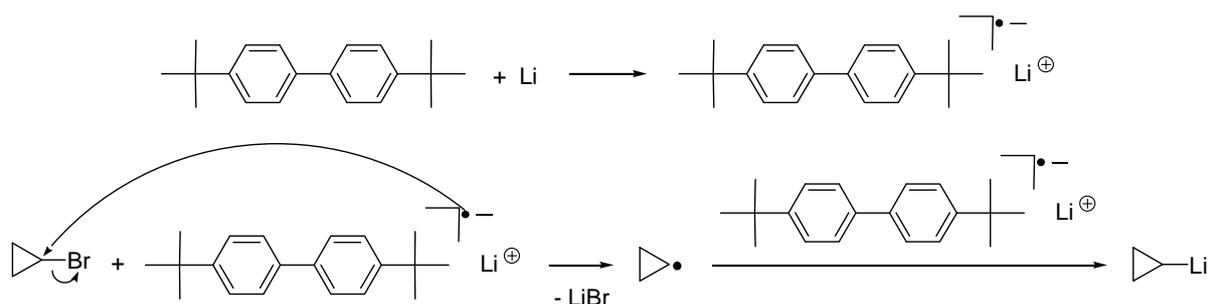
**Figure II-20 – Synthèse du cyclopropyle dioxazaborocane 5**

La température des deux premières étapes peut également être augmentée à  $-40^\circ$ , sans diminution du rendement. Si le THF est utilisé comme solvant, il est nécessaire d'ajouter de l' $\text{Et}_2\text{O}$  au milieu de réaction avant l'hydrolyse acide, pour éviter que l'acide

boronique ne passe en phase aqueuse, de même, qu'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sera utilisée préférentiellement. La réaction peut également être effectuée directement dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ , avec un rendement similaire. Dans l'étape de condensation de la diéthanolamine, l'utilisation d'un desséchant n'est pas nécessaire, et le produit précipite du milieu. Une simple filtration suivie d'un séchage sous vide permet d'obtenir le produit propre. L'utilisation d'un excès de diéthanolamine permettrait peut être d'augmenter le rendement de réaction, mais risque de compliquer l'obtention d'un produit parfaitement pur.

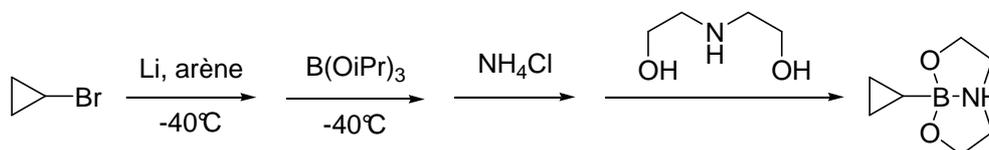
### II.2.2.1.2 Utilisation d'une autre source de lithium pour la génération du lithien

Il nous a fallu encore améliorer la synthèse de ces dioxazaborocanes car l'étape de lithiation par utilisation du  $t\text{-BuLi}$  est délicate à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, du fait du caractère pyrophorique du  $t\text{-BuLi}$ . C'est pourquoi, nous avons utilisé pour ces composés la méthode de lithiation par génération de radicaux anions, à partir du lithium et d'un dérivé aromatique : 4,4'-di-*ter*-butyle biphényle (DBB), naphthalène ou 2-phényle pyridine.<sup>212, 214-216</sup> L'aromatique peut être utilisé en quantité stoechiométrique ou catalytique.



**Figure II-21 – Synthèse du cyclopropyle lithium par génération d'anions radicaux, à partir du lithium et du DBB**

Nous avons donc testé ces différents aromatiques pour savoir lequel est le plus approprié à notre réaction.



**Figure II-22 – Synthèse du cyclopropyle dioxazaborocane avec génération du lithien par un anion radical**

Les premiers essais ont montré que les réactions avec le lithium en fil étaient très longues et qu'il valait mieux utiliser le lithium en poudre dispersé dans l'huile minérale. De plus, la présence des aromatiques et des sous produits de réaction éventuels fait que le

cyclopropyle dioxazaborocane ne précipite pas à la fin de la réaction, même dans l'Et<sub>2</sub>O. Le solvant doit donc être évaporé et le résidu lavé à l'Et<sub>2</sub>O pour obtenir un produit propre.

#### II.2.2.1.2.1 Utilisation de la 2-phényle pyridine

La 2-phényle pyridine a pour avantage d'être liquide, et semble pouvoir être éliminée facilement par des lavages acides.<sup>217</sup>

L'utilisation d'une quantité stoechiométrique de 2-phényle pyridine n'a pas permis d'obtenir le cyclopropyle dioxazaborocane. Avec une quantité catalytique de dérivé aromatique dans l'Et<sub>2</sub>O ou le THF, **5** a pu être obtenu avec des rendements variables et non reproductibles de 30 à 50 %. De plus, les produits obtenus ne sont pas très propres, malgré les différents lavages. Le suivi de l'étape de lithiation ne peut être effectuée de manière simple sans chromatographie en phase gazeuse, ce qui explique peut être la variation du rendement. De plus, la 2-phényle pyridine n'est pas si facile à éliminer du milieu. En effet, lors de l'hydrolyse acide, la formation d'un solide pâteux est observée. Cette pâte gluante est quasi-insoluble dans différents solvants. Le nettoyage de la verrerie est alors très laborieux, et la présence d'une telle impureté n'est pas acceptable à plus grande échelle.

La 2-phényle pyridine n'est donc pas une bonne solution pour la lithiation du bromure de cyclopropyle.

#### II.2.2.1.2.2 Utilisation du naphthalène

Le naphthalène est un produit peu coûteux, qui fonctionne très bien pour les lithiations et qui peut être greffé sur des polymères pour un recyclage et une purification plus aisés.<sup>218</sup>

L'utilisation d'une quantité catalytique de naphthalène dans l'Et<sub>2</sub>O (0.2 équivalents) nous a permis d'obtenir le produit **5** avec des rendements variables de 35 à 50% de produit pas très propre. Il se forme en effet une impureté rose liquide non identifiée, très difficile à séparer du produit malgré les lavages. De plus, il est difficile d'éliminer tout le naphthalène malgré sa bonne solubilité dans les solvants organiques et des lavages répétés. Enfin, comme pour la 2-phényle pyridine, le suivi de l'étape de lithiation est difficile à effectuer et explique peut être la variation du rendement.

Le THF est un meilleur solvant de réaction pour la lithiation, puisque les rendements, de l'ordre de 60% sont plus reproductibles et il ne se forme pas l'impureté rose liquide. Le produit obtenu par cette voie est plus propre. Cependant, là encore, il reste souvent des traces de naphthalène difficiles à éliminer du produit final malgré de nombreux lavages.

L'utilisation d'une quantité catalytique de naphthalène dans le THF nous a donc permis d'obtenir **5** avec un bon rendement mais le produit est contaminé par des traces de naphthalène, ou de sous-produits classiquement observés.

#### II.2.2.1.2.3 Utilisation du DBB

Le 4,4'-di-tert-butyle biphényle (DBB) est probablement l'agent de lithiation le plus utilisé. Il est bien plus coûteux que le naphthalène, mais peut également être utilisé en quantité catalytique, et surtout, il présente un avantage majeur. En effet, la couleur du milieu indique la présence ou non du radical anion. Lorsque l'anion radical se forme, le milieu est bleu foncé. Après ajout du dérivé bromé, le milieu devient rouge. Dès que la lithiation est terminée et qu'il se reforme des anions radicaux non consommés, le milieu redevient bleu foncé. Ce changement de couleur n'est pas aussi franc et perceptible avec le naphthalène ou la 2-phényle pyridine. Un très léger excès de lithium est donc nécessaire, mais il est ainsi très facile de déterminer la fin de la lithiation et d'avoir des rendements de réaction plus constants.

Le radical anion issu du transfert mono-électronique du lithium avec le DBB ne se forme pas ou peu dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ , donc le solvant de réaction utilisé est le THF. L'utilisation d'une quantité catalytique de DBB (0.2 équivalents) nous a permis d'obtenir **5** avec un rendement reproductible de 60% (5 essais). De plus, les lavages finaux du produit permettent d'éliminer le DBB beaucoup plus facilement que le naphthalène et d'obtenir le cyclopropyle dioxazaborocane propre.

#### II.2.2.1.2.4 Conclusion

La lithiation par utilisation d'anions radicaux, générés in situ par action du lithium sur un aromatique, est une méthode plus douce et moins exothermique que l'échange Li/Br par action du *t*-BuLi. La comparaison des différents aromatiques testés, résumés dans le tableau suivant, a montré que le DBB utilisé en quantité catalytique dans le THF, bien qu'étant le produit le plus coûteux, était le plus efficace. Il permet en effet d'obtenir le dérivé cyclopropyle dioxazaborocane propre avec des rendements de 60%. Les rendements de réaction sont cependant moins bons de 10 à 15% que lors des lithiations avec le *t*-BuLi.

Dérivé aromatique	Solvant	Rendement	Pureté
2-phényle pyridine	Et <sub>2</sub> O	non déterminé	beaucoup d'impuretés
2-phényle pyridine	THF	30 à 50%	beaucoup d'impuretés
naphtalène	Et <sub>2</sub> O	35 à 50%	traces de naphtalène
naphtalène	THF	60%	traces de naphtalène
DBB	Et <sub>2</sub> O	pas de réaction	pas de réaction
<b>DBB</b>	<b>THF</b>	<b>60 %</b>	<b>produit propre</b>

Tableau II-1 – Comparaison des agents de lithiation pour la synthèse du cyclopropyle dioxazaborocane

### II.2.2.1.3 Structure du cyclopropyle dioxazaborocane

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>11</sup>B du produit semble indiquer qu'il existe une l'interaction entre la paire d'électrons libres de l'azote et l'orbitale vacante du bore.<sup>136, 137</sup> Cependant le complexe formé ne montre pas les caractéristiques d'un vrai complexe « ate ». En RMN <sup>11</sup>B, notamment, le déplacement chimique habituel pour les complexes « ate » est de 4 à 6 ppm, comme pour **3**, alors que le déplacement de **5** est de 11.6 ppm.

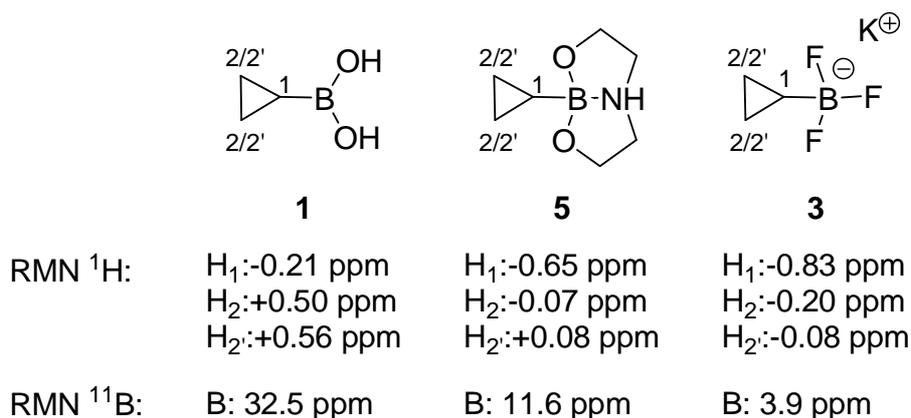
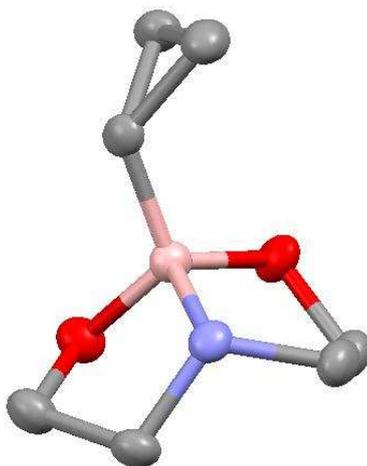


Figure II-23 – Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) et <sup>11</sup>B (96.3 MHz) des dérivés cyclopropyles **1**, **3** et **5** à température ambiante dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>

De plus, il est intéressant de constater que le déplacement chimique des protons de **5** est plus proche de ceux du complexe « ate » **3** que de l'acide boronique **1**, confirmant ainsi cette interaction B-N.

Une recristallisation du produit dans l'acétonitrile chaud a permis d'obtenir des cristaux, caractérisés par diffraction des rayons X, et de confirmer ainsi l'interaction entre l'azote et le bore à l'état solide.



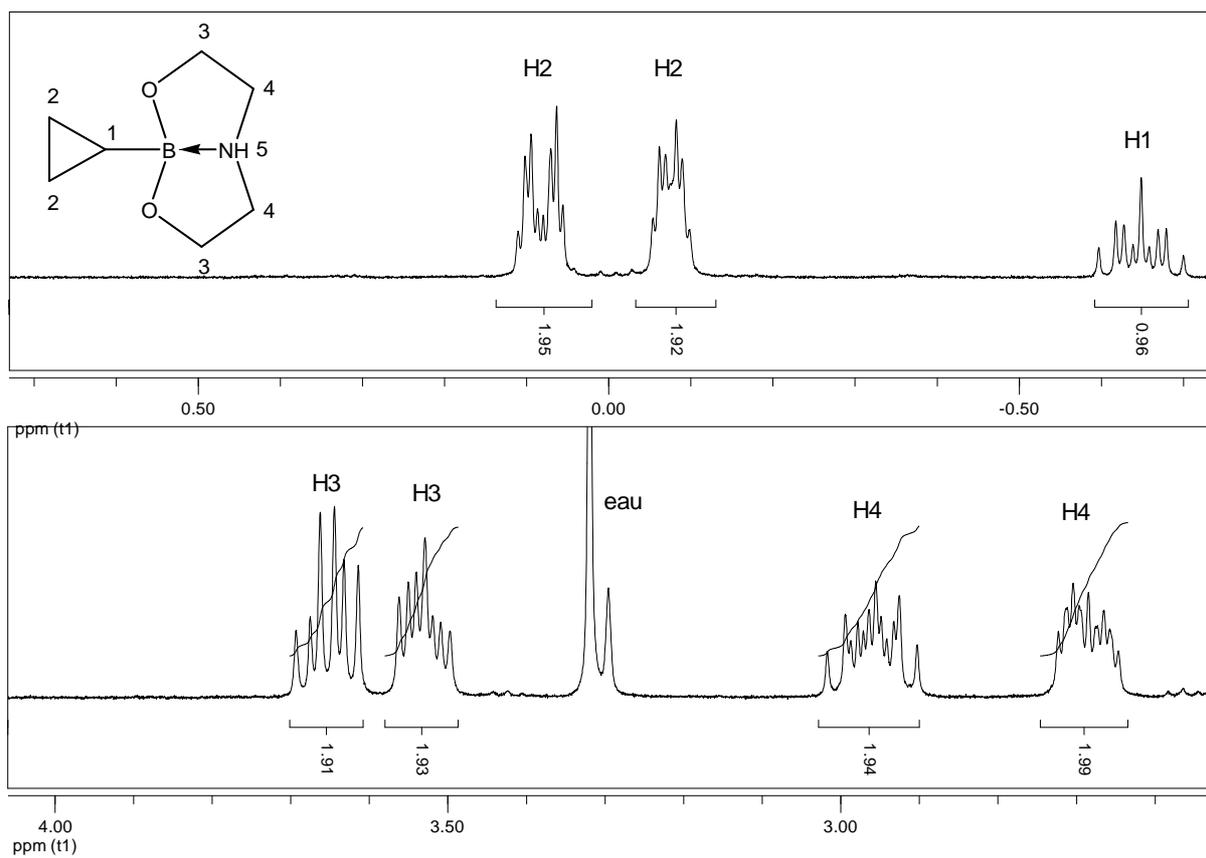
**Figure II-24 – Structure du composé 5**

On peut remarquer que le bore adopte bien une géométrie tétraédrique, comme précédemment décrit dans la littérature, <sup>131-135</sup> puisque les trois angles CBO<sub>1</sub>, CBO<sub>2</sub> et O<sub>1</sub>BO<sub>2</sub> valent respectivement 114.15°, 113.03° et 112.04° et leur somme 339.22°. Les liaisons B-C (1.58 Å) a une longueur similaire à celle d'un acide ou un ester classique (1.56 Å) tandis que les liaisons B-O (1.47 Å) sont un peu plus longues que dans un acide boronique (~1.36 Å) ou dans la boroxine correspondante isolée (1.38 Å), indiquant une interaction affaiblie entre le bore et les oxygènes. La liaison B-N a une longueur de 1.66 Å, bien plus importante qu'une liaison covalente B-N (1.46 Å), confirmant ainsi le fait que les dérivés dioxazaborocanes ne sont pas de vrais complexes « ate », mais bien des esters boroniques.

Enfin, une étude RMN <sup>1</sup>H et <sup>11</sup>B de **5**, menée dans différents solvants deutérés pour étudier la stabilité de la liaison B-N, a montré un équilibre entre différentes formes du produit selon le solvant utilisé.

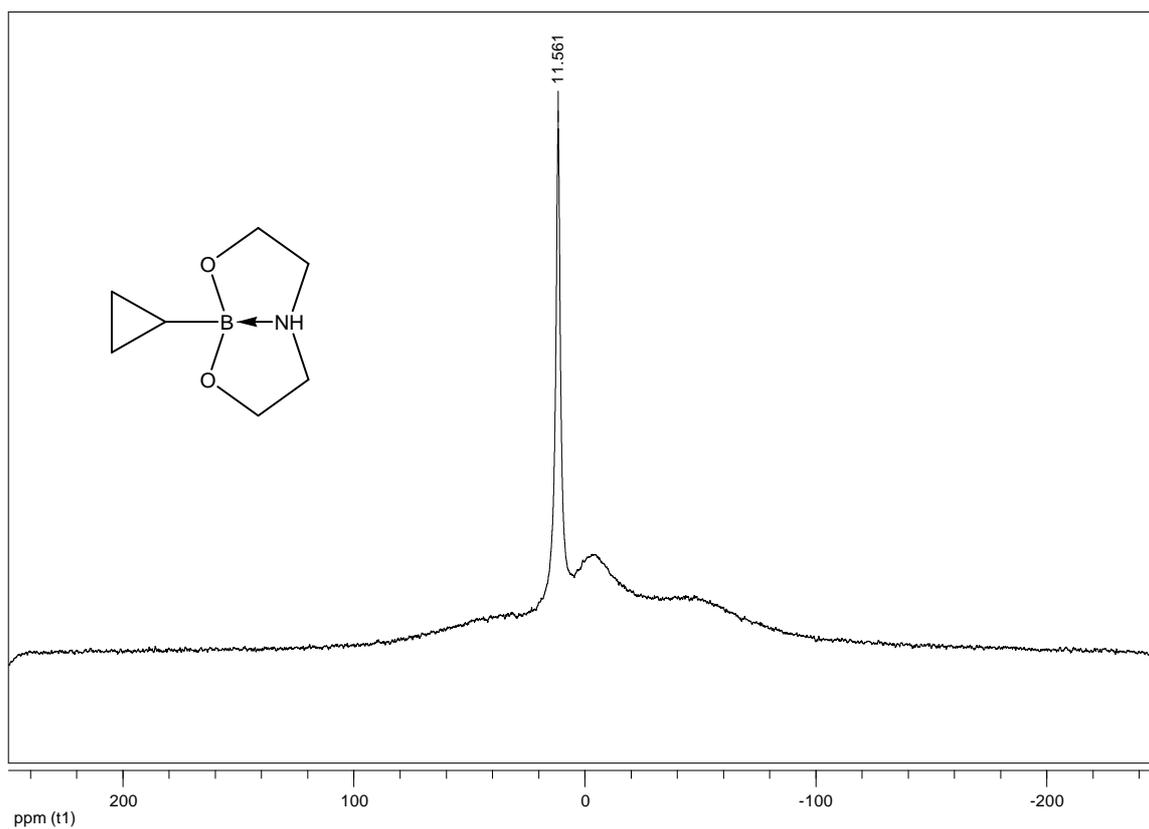
#### II.2.2.1.4 Etude de la stabilité de la liaison B-N de **5** dans différents solvants

Lors de la caractérisation de **5**, nous nous sommes aperçus que, selon le solvant deutéré utilisé, protique ou aprotique, des pics supplémentaires apparaissaient en RMN <sup>1</sup>H et <sup>11</sup>B. Dans les solvants aprotiques, comme le DMSO-*d*<sub>6</sub>, MeCN-*d*<sub>3</sub> ou CDCl<sub>3</sub>, un seul produit est observé.



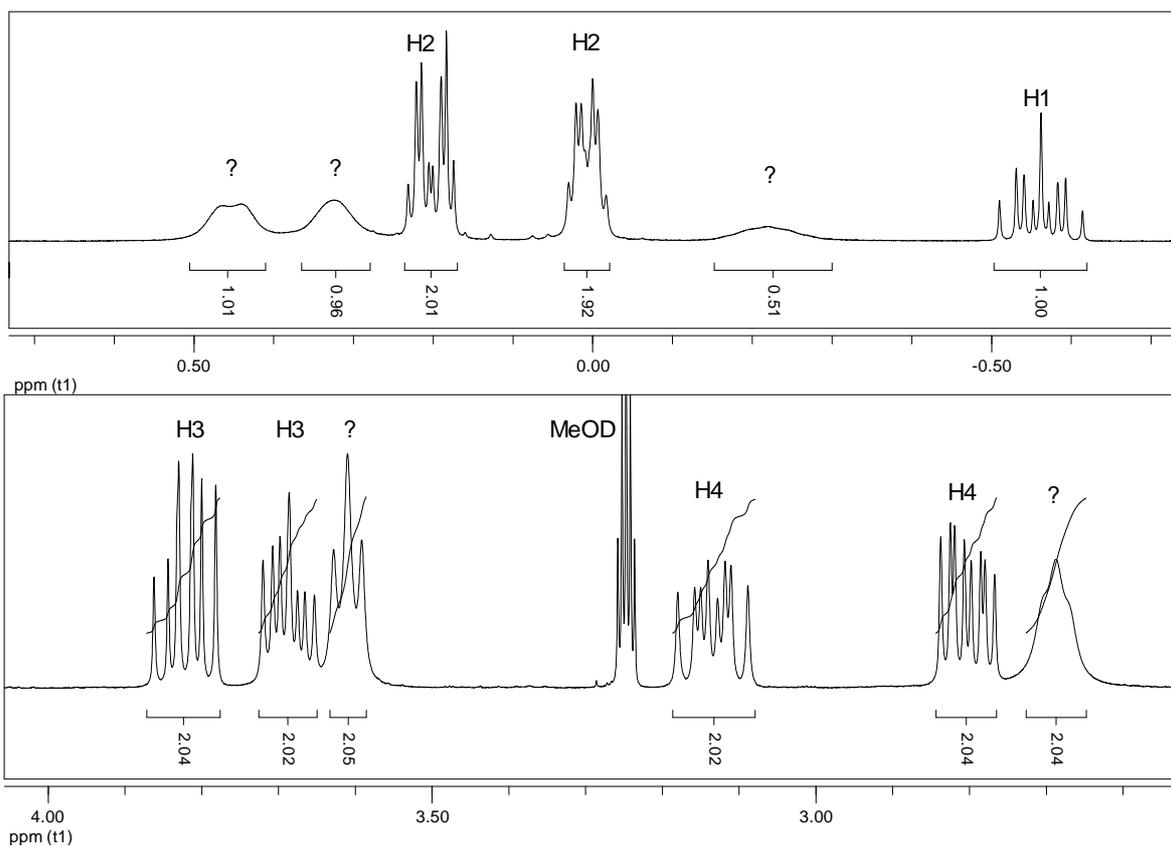
**Figure II-25 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) du cyclopropyle dioxazaborocane à température ambiante dans le  $\text{DMSO-}d_6$**

Le spectre en RMN  $^{11}\text{B}$  montre également la présence d'une seule espèce borée en solution, avec un déplacement chimique de 11.6 ppm.



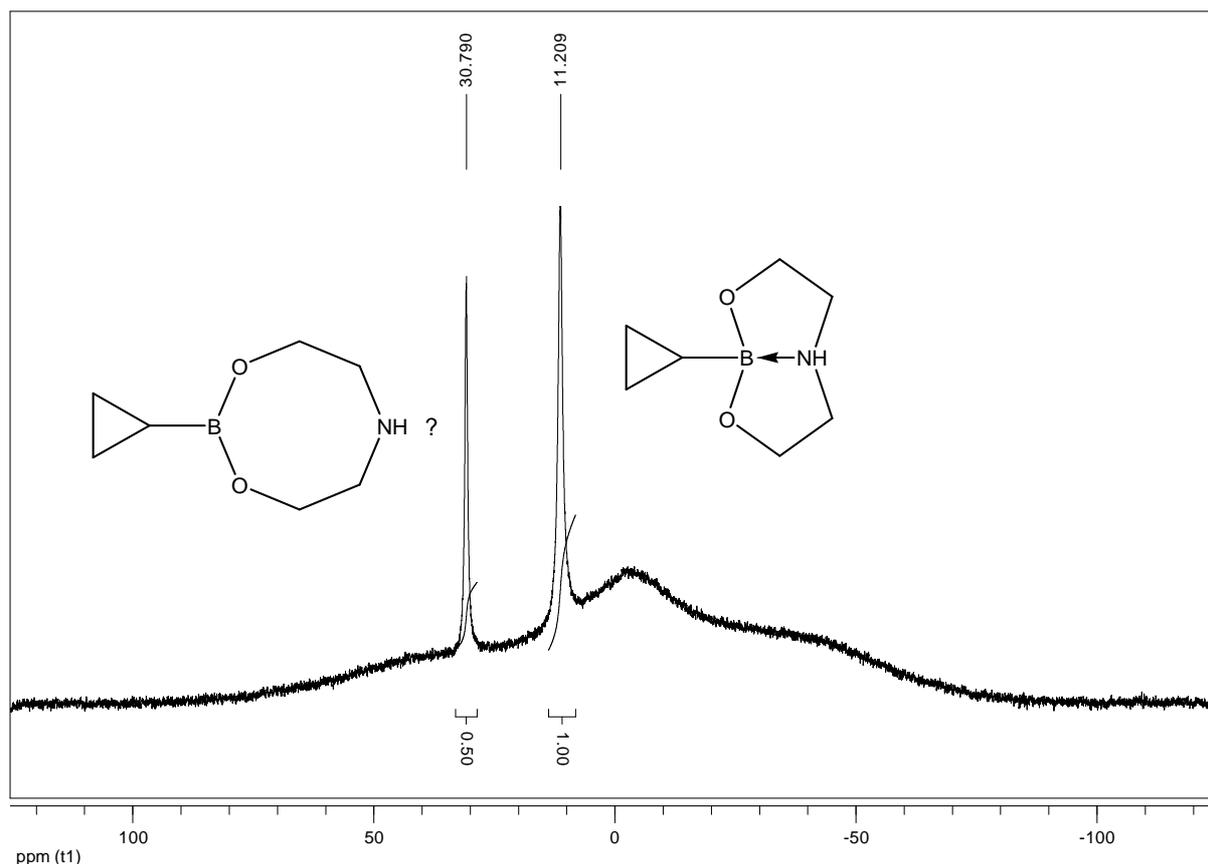
**Figure II-26 - Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) du cyclopropyle dioxazaborocane à température ambiante dans le  $\text{DMSO-}d_6$**

En revanche, dans les solvants protiques comme  $\text{MeOD-}d_4$  ou  $\text{D}_2\text{O}$ , d'autres pics apparaissent. Les spectres sont exactement les mêmes dans les deux solvants.



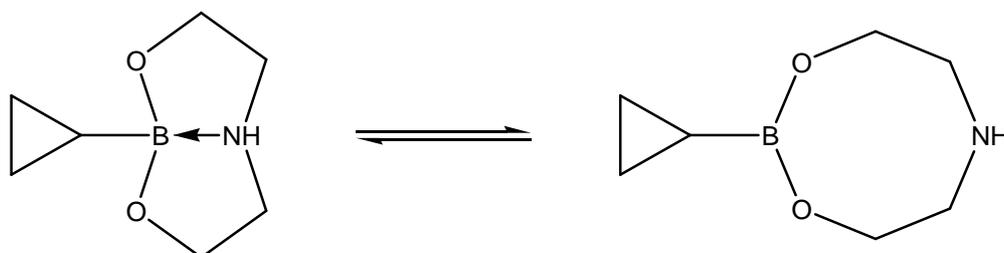
**Figure II-27 - - Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) du cyclopropyle dioxazaborocane à température ambiante dans  $\text{D}_2\text{O}$**

En RMN  $^{11}\text{B}$ , un second pic apparaît également avec un déplacement de 30.8 ppm.



**Figure II-28 - Spectre RMN  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) du cyclopropyle dioxazaborocane à température ambiante dans  $\text{D}_2\text{O}$**

La première hypothèse était que le cyclopropyle dioxazaborocane s'hydrolysait partiellement pour reformer la diéthanolamine et l'acide ou l'ester boronique ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{-B}(\text{OMe})_2$ ) correspondant, puisque le pic à 30.8 ppm en RMN  $^{11}\text{B}$  est caractéristique de ces espèces. Cependant lorsqu'on évapore le solvant protique et qu'on remet l'échantillon dans un solvant aprotique, on retrouve bien le spectre du cyclopropyle dioxazaborocane, sans aucune trace d'un acide boronique ou de diéthanolamine. Notre hypothèse est donc qu'il existe un équilibre entre une forme ouverte et une forme fermée de l'adduit cyclopropyle dioxazaborocane dans les solvants protiques. Malgré un très large excès d'eau ou de méthanol, les spectres montrent que le ratio adduit fermé/adduit ouvert reste constant (2:1 dans le méthanol et 1:2 dans l'eau), même après plusieurs jours.

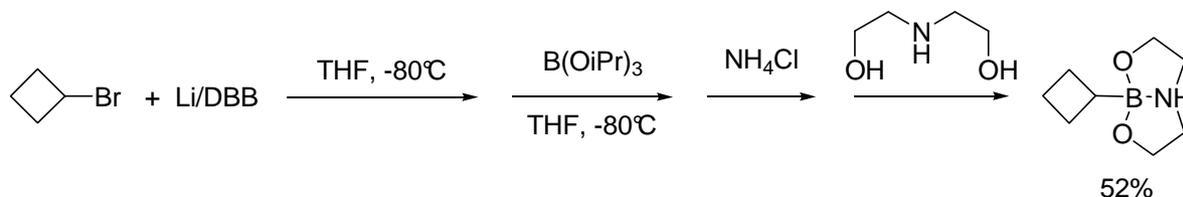


**Figure II-29 – Equilibre entre un adduit ouvert et un adduit fermé du cyclopropyle dioxazaborocane dans les solvants protiques**

Il est donc possible de moduler la coordination de l'azote sur le bore en fonction du solvant et de l'utilisation des composés. Si la fonction dioxazaborocane est utilisée pour protéger la fonction acide boronique lors de transformations chimiques de la molécule,<sup>148-151</sup> il faudra utiliser des solvants aprotiques. En revanche, pour d'autres types de réaction, comme les couplages de Suzuki-Miyaura, des solvants protiques pourront être utilisés sans problèmes.

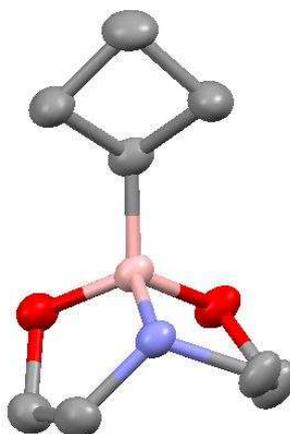
#### II.2.2.1.5 Synthèse du cyclobutyle dioxazaborocane

La voie de synthèse avec l'agent de lithiation Lithium/DBB a également été utilisée pour obtenir le cyclobutyle dioxazaborocane **6** avec un rendement de 52%. Comme pour le cyclobutyle trifluoroborate de potassium, l'utilisation de *t*-BuLi peut engendrer la formation du *ter*-butyle dioxazaborocane, impossible à séparer du dérivé cyclobutyle. L'utilisation d'un agent de lithiation Li/arène permet de s'affranchir de ce problème pratique.



**Figure II-30 – Synthèse du cyclobutyle dioxazaborocane 6**

L'interaction B-N a également pu être montrée pour ce produit par RMN <sup>11</sup>B notamment, puisque le déplacement chimique de l'atome de bore est de 11.8 ppm. Des cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution de **6** dans le chloroforme, et ont été caractérisés par diffraction des rayons X.



**Figure II-31 – Structure du composé 6**

Comme pour le dérivé cyclopropyle, le bore adopte une géométrie tétraédrique (angles CBO<sub>1</sub>, CBO<sub>2</sub> et O<sub>1</sub>BO<sub>2</sub> : 112.98°, 111.95° et 113.35°), et les distances B -O (1.47 Å)

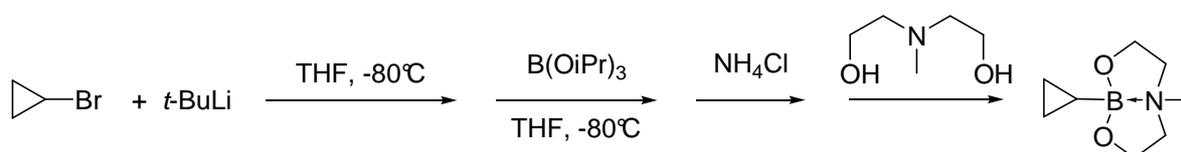
sont plus longues que dans les acides ou esters boroniques. Les distances C-B et B-N sont respectivement de 1.58 et 1.66 Å.

### II.2.2.2 Synthèse de cyclopropyle N-alkyle dioxazaborocanes

Afin de comparer les différents dioxazaborocanes ainsi que la simplicité de leurs synthèse et purification, nous avons également voulu obtenir les cyclopropyle N-méthyle et N-benzyle dioxazaborocanes en utilisant la voie avec le *t*-BuLi. Nous ne nous sommes pas intéressés au dérivé N-phényle pour lequel il a été montré avec d'autres composés qu'il n'y avait pas d'interaction B-N, et qui devrait donc être moins stable.<sup>156</sup>

#### II.2.2.2.1 Synthèse du cyclopropyle N-méthyle dioxazaborocane

Après addition de N-méthyle diéthanolamine sur le milieu réactionnel, aucun précipité ne se forme même en présence d'un desséchant, indiquant que le produit est soit beaucoup plus soluble soit liquide, comme pour le dérivé cyclopentyle.<sup>156</sup>



**Figure II-32 – Synthèse du cyclopropyle N-méthyle dioxazaborocane**

Après évaporation du solvant et lavage du résidu, il s'est avéré que le produit est liquide et qu'il est donc difficilement séparable de la N-méthyle diéthanolamine restante.

Les RMN <sup>11</sup>B et <sup>1</sup>H ont confirmé que l'interaction B-N était bien présente avec des déplacements chimiques assez similaires à celui du dioxazaborocane **5**, bien que légèrement moins forte (13.0 ppm au lieu de 11.6ppm).

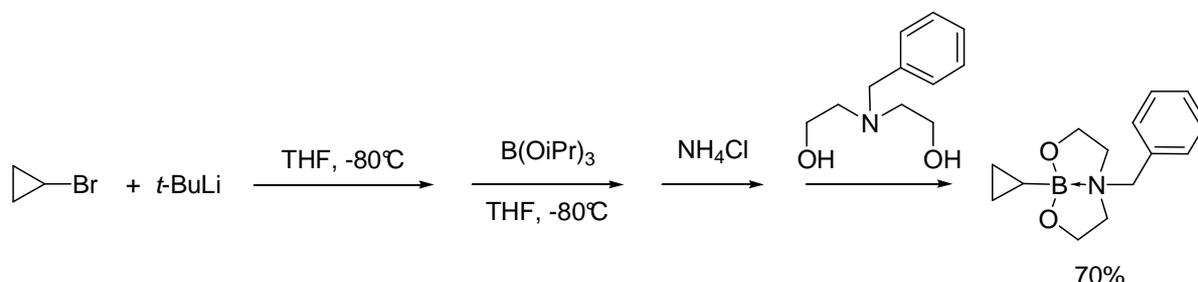
	<b>5</b>	
RMN <sup>1</sup> H:	H <sub>1</sub> :-0.65 ppm H <sub>2</sub> :-0.07 ppm H <sub>2'</sub> :+0.08 ppm	H <sub>1</sub> :-0.66 ppm H <sub>2</sub> :-0.01 ppm H <sub>2'</sub> :+0.20 ppm
RMN <sup>11</sup> B:	B: 11.6 ppm	B: 13.0 ppm

**Figure II-33 - Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) et <sup>11</sup>B (96.3 MHz) des dérivés cyclopropyles dioxazaborocane et N-méthyle dioxazaborocane à température ambiante dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>**

Cependant, le produit n'a pas pu être obtenu parfaitement propre simplement, et ne répond pas à notre objectif de purification très simple.

#### II.2.2.2 Synthèse du cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane

La même voie de synthèse a été utilisée pour obtenir le cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane.



**Figure II-34 – Synthèse du cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane**

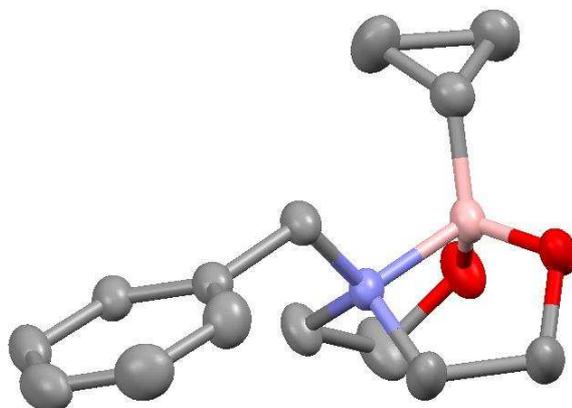
Après addition de N-benzyle diéthanolamine sur le milieu réactionnel, aucun précipité ne s'est formé même en présence d'un desséchant. Après évaporation du solvant, la RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel, liquide, montre la présence du produit désiré avec d'autres impuretés, qui n'ont pu être enlevés par des lavages. Après quelques jours à l'air libre, le milieu s'est solidifié et des cristaux se sont formés. Un lavage à l'acétone de ces cristaux a finalement permis d'obtenir le produit propre (7), avec un rendement de 70%. Le cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane a ainsi pu être caractérisé par RMN et diffraction des rayons X.

La RMN du composé a montré que l'interaction B-N était toujours présente mais un peu moins forte que dans le dérivé dioxazaborocane ou le N-méthyle dioxazaborocane.

	<b>5</b>		<b>7</b>
RMN $^1\text{H}$ :	H <sub>1</sub> :-0.65 ppm H <sub>2</sub> :-0.07 ppm H <sub>2</sub> :+0.08 ppm	H <sub>1</sub> :-0.66 ppm H <sub>2</sub> :-0.01 ppm H <sub>2</sub> :+0.20 ppm	H <sub>1</sub> :-0.51 ppm H <sub>2</sub> :+0.08 ppm H <sub>2</sub> :+0.23 ppm
RMN $^{11}\text{B}$ :	B: 11.6 ppm	B: 13.0 ppm	B: 14.4 ppm

**Figure II-35 - Comparaison des déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) et  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) des dérivés cyclopropyles dioxazaborocane, N-méthyle dioxazaborocane et N-benzyle dioxazaborocane à température ambiante dans le DMSO- $d_6$**

Les cristaux de **7** ont également été caractérisés par diffraction des rayons X, et ont permis de montrer que l'atome de bore adoptait toujours une géométrie tétraédrique. Les angles CBO<sub>1</sub>, CBO<sub>2</sub> et O<sub>1</sub>BO<sub>2</sub> (respectivement 113.45°, 112.21° et 115.24°) sont légèrement plus importants que dans le composé **5**.



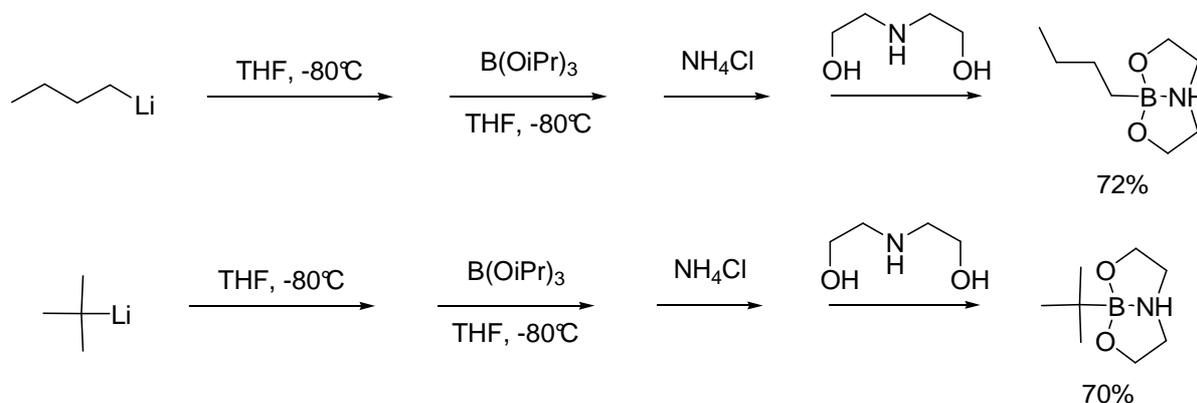
**Figure II-36 – Structure du composé 7**

Les liaisons B-C et C-O ont des longueurs similaires à celles du composé **5**. En revanche, la liaison B-N (1.71 Å) est un peu plus longue que dans **5** (1.66 Å), confirmant ainsi l'hypothèse d'une liaison moins forte observée en RMN <sup>11</sup>B.

Comme pour le dérivé cyclopropyle N-méthyle dioxazaborocane, la purification du cyclopropyle N-benzyle dioxazaborocane est moins aisée que pour le composé **5**.

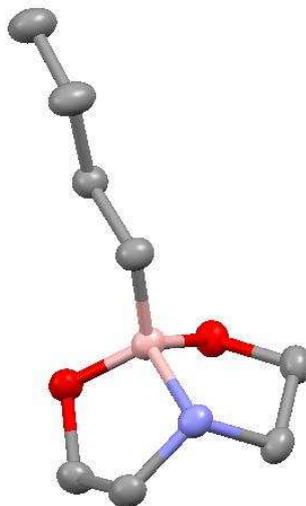
### II.2.2.3 Synthèse d'autres dérivés alkyle dioxazaborocanes

Afin de confirmer le caractère général de cette méthode de synthèse des dioxazaborocanes, nous avons également synthétisé les dérivés n-butyle **8** et tert-butyle **9** à partir des lithiens correspondants, avec des rendements de 72% et 70 % respectivement.

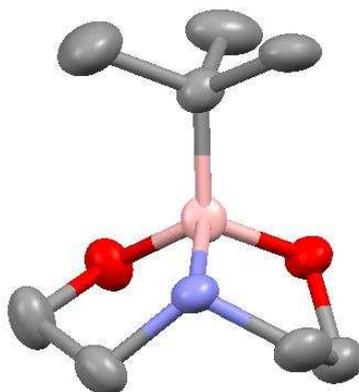


**Figure II-37 – Synthèse des dérivés n-butyle **8** et tert-butyle **9** dioxazaborocanes**

Les cristaux obtenus pour ces dérivés ont également été caractérisés par diffraction des rayons X.



**Figure II-38 – Structure du composé 8**



**Figure II-39 – Structure du composé 9**

Comme pour les composés **5** et **6**, les liaisons B-C, B-O et B-N sont respectivement de 1.59, 1.47 et 1.66 Å. La nature du fragment organique semble donc n'avoir que peu d'influence sur la structure des dioxazaborocanes.

#### *II.2.2.4 Conclusion*

Nous avons donc synthétisé différents dérivés cyclopropyle et cyclobutyle dioxazaborocanes par une méthode « one-pot » relativement simple à mettre en œuvre avec de bons rendements, et avec différentes méthodes de lithiation possibles. Cette méthode est, de plus, vraisemblablement généralisable à toute sorte de dérivés alkyles. Les N-H

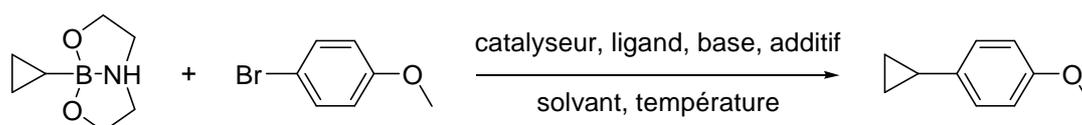
dioxazaborocanes sont les composés qui répondent le mieux à notre objectif, puisqu'ils précipitent du milieu et sont obtenus purs par simple filtration. Les dérivés N-méthyle et N-benzyle sont plus difficiles à purifier. Les analyses par RMN et diffraction des rayons X des différents produits nous ont permis de confirmer qu'il existe bien une interaction entre l'orbitale vacante du bore et la paire d'électrons libres de l'azote, et que l'atome de bore adopte bien une géométrie tétraédrique.

### ***II.2.3 Couplage du cyclopropyle dioxazaborocane sur des dérivés halogénés***

Ayant obtenu le cyclopropyle dioxazaborocane dans d'excellentes conditions, nous avons voulu mettre au point des conditions de couplage sur des dérivés aryles halogénés.

#### ***II.2.3.1 Tentatives de couplages direct du dioxazaborocane***

Différentes conditions de réactions ont été testées pour coupler directement **5**, et la réaction type utilisée est la suivante :



**Figure II-40 – Réaction type pour la mise au point de conditions de couplages de **5** sur un aryle halogéné**

Les différents catalyseurs, ligands, bases, solvants et température de réaction testés sont résumés dans le tableau II.2. Les temps de réaction indiqués correspondent au temps nécessaire à la disparition totale du 4-bromo-anisole. De l'iodure de cuivre a également été testé comme additif, car il a déjà été utilisé dans les couplages de Suzuki-Miyaura des dioxazaborocanes sans qu'aucune explication ne soit donnée quant à son utilité.<sup>147, 155, 159</sup> Nous reviendrons sur ce point dans la section II.3.2.1.

	Catalyseur (5%)	Ligand (10-20%)	Base (2 éq)	CuI	Solvant	Température de réaction	Temps de réaction	Rendement après colonne
1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pas de CuI	MeCN	80°C	> 48 h	pas de couplage
2				pas de CuI	DMSO	80°C	> 48 h	pas de couplage
3				10%	DMF/eau	100°C	< 4 h	pas de couplage
4			KOH	10%	DMF/eau	100°C	2 h 30	pas de couplage
5		IMes	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pas de CuI	MeCN	80°C	>18 h	pas de couplage
6		SIMes <b>10</b>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pas de CuI	MeCN	80°C	> 48 h	pas de couplage
7				pas de CuI	MeCN/eau	80°C	> 48 h	pas de couplage
8				10%	DMSO	100°C	24 h	pas de couplage
9			NaOH	pas de CuI	toluène/eau	100°C	18 h	pas de couplage
10		Dicyclohexyle diimine <b>11</b>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pas de CuI	MeCN/eau	80°C	> 48 h	pas de couplage
11	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	NaBr (1 eq)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	100°C	1 h 15	pas de couplage
12	[PdCl <sub>2</sub> dppf]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	100°C	4h30	pas de couplage
13				pas de CuI	DMSO	100°C	24 h	17 %
14	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pas de CuI	DMF	100°C	6 h	19 %
15				10%	DMSO	100°C	6 h	<b>35 %</b>

CuI = iodure de cuivre, IMes = bromure de 1,3-dimésityle imidazolium commercial, SIMes = 1,3-bis(2,4,6-triméthyle phényle)-2-pentafluorophényle imidazolidine **10**

**Tableau II-2 – Récapitulatif des conditions de réaction testées pour le couplage de 5 sur un halogénure d'aryle**

L'utilisation de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] comme catalyseur n'a pas permis d'obtenir le produit de couplage désiré quelque soit le ligand utilisé : phosphine (entrées 1 à 4), carbène (entrées 5

à 9) ou diimine (entrée 10). De même que le changement de base, de solvant, de température ou encore l'addition d'eau dans le milieu n'ont pas permis d'augmenter ces rendements.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  n'est pas un meilleur catalyseur que  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  (entrée 11). En revanche, l'utilisation de  $[\text{PdCl}_2\text{dppf}]$ , souvent utilisé pour le couplage d'alkyles borés, nous a enfin permis d'obtenir le produit de couplage voulu bien qu'avec un rendement faible de seulement 17% (entrée 13). Enfin, le système  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{PPh}_3$  dans le DMSO à 100°, avec  $\text{K}_3\text{PO}_4$  comme base et 10% de  $\text{CuI}$ , est le meilleur système utilisé, mais avec seulement 35% de rendement (entrée 15). L'iodure de cuivre semblerait augmenter le rendement de réaction de 17 à 35% (entrée 14 et 15).

Les conditions de couplage n'étant pas satisfaisantes, il nous a semblé intéressant de régénérer l'acide boronique in situ et de coupler directement cet acide. On peut ainsi considérer le fragment dioxazaborocane comme un groupement protecteur de l'acide boronique, permettant :

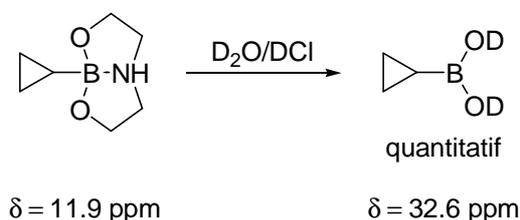
- 1) Un isolement simple du produit pur
- 2) Un stockage du produit à l'état solide sans risque d'altération du produit
- 3) Un contrôle précis de la stoechiométrie.

### II.2.3.2 Couplage de l'acide boronique généré in situ

#### II.2.3.2.1 Régénération de l'acide boronique

Les acides boroniques peuvent être facilement régénérés, à partir des dioxazaborocanes, par une hydrolyse acide.<sup>140, 219</sup>

Afin d'observer facilement la régénération de l'acide cyclopropyle boronique à partir de **5**, l'hydrolyse acide et l'extraction du produit ont été suivies par RMN  $^{11}\text{B}$ . Le cyclopropyle dioxazaborocane **5** a donc été dissout dans un mélange  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$  (pH = 1), et la formation quantitative de l'acide boronique a pu être observée immédiatement.

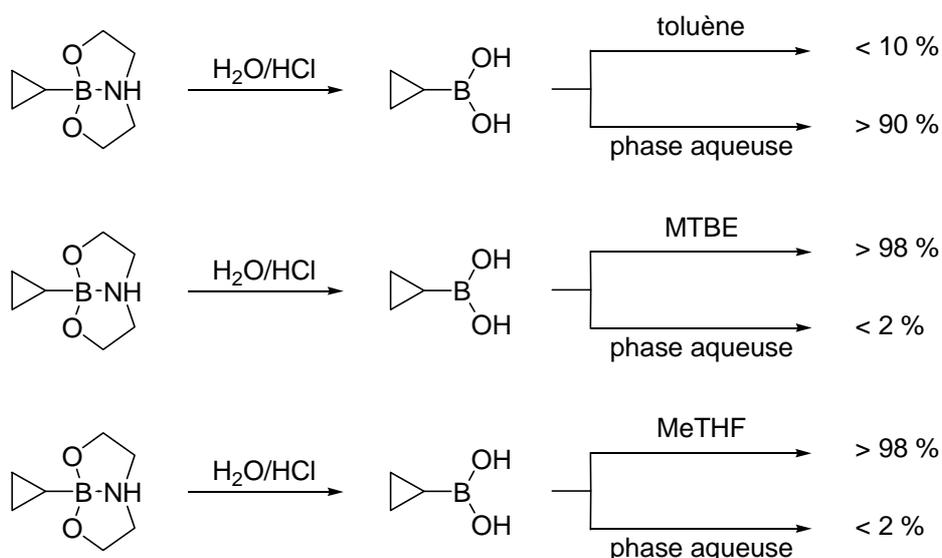


**Figure II-41 – Régénération de l'acide cyclopropyle boronique par hydrolyse acide du dioxazaborocane correspondant**

Un pH assez bas est nécessaire à la conversion complète du dioxazaborocane en acide boronique. En effet, lorsqu'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est utilisée à la place du mélange  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ , la conversion n'est pas complète même après 18 heures d'agitation, et le

pH est alors de 8. L'ajout d'acide jusqu'à l'obtention d'un pH de 1 permet de former quantitativement l'acide boronique.

Afin d'améliorer le coefficient de répartition de l'acide boronique entre la phase aqueuse et la phase organique, la phase aqueuse est saturée en NaCl. Différents solvants d'extraction ont alors été testés, parmi lesquels le toluène, le méthyle-THF (MeTHF) et le méthyle-tert-butyle éther (MTBE), ces deux derniers présentant des atouts majeurs pour une utilisation en milieu industriel. Le toluène n'est pas un bon solvant d'extraction et l'acide reste préférentiellement dans l'eau. En revanche, le MeTHF et le MTBE sont d'excellents solvants d'extraction, qui permettent de récupérer plus de 98% de produit.



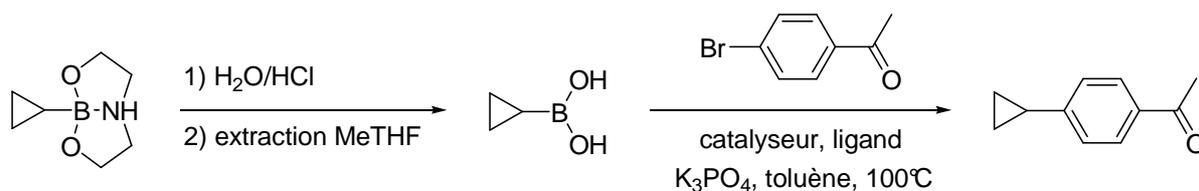
**Figure II-42 – Comparaison des solvants d'extraction de l'acide cyclopropyle boronique dans l'eau**

Le MeTHF sera préféré au MTBE, car son point d'ébullition plus élevé (MeTHF : 80°, MTBE : 56°) nous permettra de l'utiliser directement dans les couplages de Suzuki-Miyaura qui requièrent généralement une température de réaction assez élevée. L'acide cyclobutyle boronique a également pu être obtenu quantitativement par hydrolyse acide et extraction au MeTHF.

#### II.2.3.2.2 Couplage de l'acide cyclopropyle boronique

L'acide cyclopropyle boronique a déjà été couplé à des halogénures d'aryles, comme nous l'avons déjà évoqué dans la section II.1., mais les phosphines utilisées comme ligand sont soit difficiles à manipuler ( $PCy_3$ ),<sup>204</sup> soit difficiles à obtenir (tétraphosphine).<sup>205</sup>

Nous avons donc testé différentes conditions de couplage avec la réaction-type suivante, afin d'obtenir le produit de couplage **11** (4-cyclopropyle-acétophénone) :



**Figure II-43 – Réaction type pour la mise au point de conditions de couplage de l'acide cyclopropyle boronique généré in situ sur un bromure d'aryle**

Les conditions de réaction utilisées et les rendements de réaction sont résumés dans le tableau II.3.

	Catalyseur (5%)	Ligand (10-20%)	Solvant	Température de réaction	Temps de réaction	Rendement après colonne
1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]	PCy <sub>3</sub>	MeTHF/toluène	100°C	> 24 h	pas de couplage
2		SIMes	MeTHF/toluène	100°C	< 20 h	82 %
3	[PdCl <sub>2</sub> dppf]	PPh <sub>3</sub>	MeTHF	85°C	<12 h	80 %
4			MeTHF/toluène	100°C	3 h	<b>99 %</b>
5	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	MeTHF/toluène	100°C	< 20 h	<b>95 %</b>

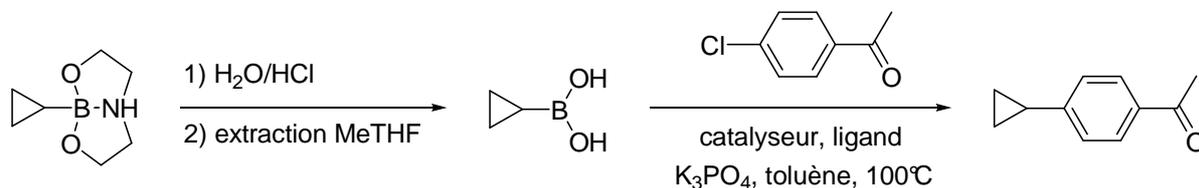
PCy<sub>3</sub> = tricyclohexyle phosphine, SIMes = 1,3-bis(2,4,6-triméthyle phényle)-2-pentafluorophényle imidazolidine **10**

**Tableau II-3 - Récapitulatif des conditions de réaction testées pour le couplage de l'acide cyclopropyle boronique régénéré in situ sur un bromure d'aryle**

Les conditions utilisées dans la publication de Wallace (entrée 1) ne nous ont pas permis d'obtenir le produit de couplage **11**. L'utilisation d'un carbène comme ligand au lieu de la phosphine (entrée 2) a permis de réaliser le couplage avec un bon rendement de 82%. Les systèmes catalytiques [PdCl<sub>2</sub>dppf]/PPh<sub>3</sub> et [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/PPh<sub>3</sub> (entrées 4 et 5) sont les plus performants et nous ont permis d'obtenir d'excellents rendements de couplage avec un temps de réaction beaucoup plus court pour le premier (3 heures au lieu de 20). La température de réaction est un facteur important, puisque le rendement de réaction avec le système [PdCl<sub>2</sub>dppf]/PPh<sub>3</sub> à 85°C (entrée 3) diminue à 80%. Une température de réaction de 100°C est donc nécessaire pour avoir un meilleur rendement (99% au lieu de 80%) et dans des temps plus courts (3 heures au lieu de 12). Ces systèmes sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre que les conditions publiées pour le couplage de ce composé. Ces mêmes

conditions ont été utilisées pour essayer de coupler l'acide cyclobutyle boronique mais n'ont pas permis d'obtenir le produit de couplage voulu.

L'acide cyclopropyle boronique généré in situ a également été utilisé dans des couplages sur un dérivé chloré avec de bons rendements.



**Figure II-44 - Réaction type pour la mise au point de conditions de couplage de l'acide cyclopropyle boronique généré in situ sur un chlorure d'aryle**

Catalyseur (5%)	Ligand (10-20%)	Temps de réaction	Rendement après colonne
[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]-CHCl <sub>3</sub>	Ligand Buchwald	< 20 h	81 %
[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]	IMes	< 48 h	90 %

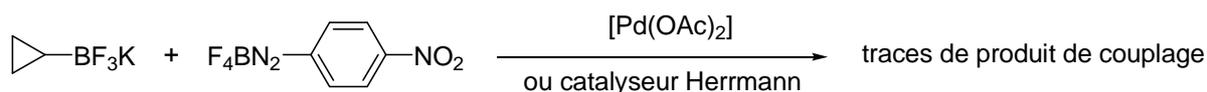
Ligand Buchwald = 2-biphényle-di-*tert*-butyle phosphine, IMes = bromure de 1,3-dimésityle imidazolium commercial

**Tableau II-4 - Récapitulatif des conditions de réaction testées pour le couplage de l'acide cyclopropyle boronique régénéré in situ sur un chlorure d'aryle**

Les conditions de Buchwald ont permis d'obtenir un bon rendement, en moins de 20 heures. Le système [Pd(OAc)<sub>2</sub>]/IMes donne un meilleur rendement, mais avec un temps de réaction plus long.

### II.2.3.3 Tentatives de couplage d'autres dérivés cyclopropyles borés

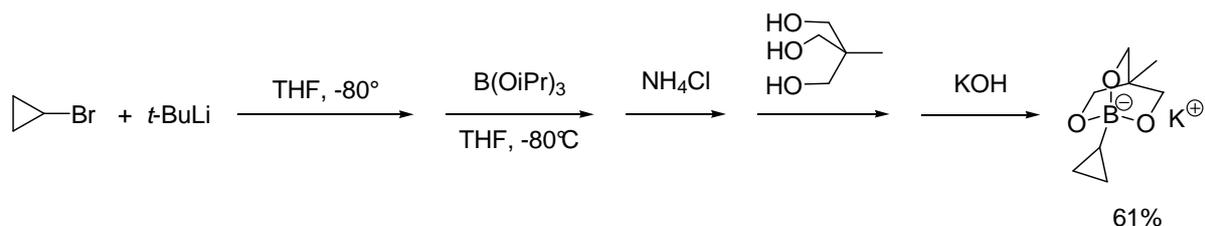
Comme nous avons déjà synthétisé le cyclopropyle trifluoroborate de potassium, nous avons voulu tester des conditions de couplage de ce composé sur des halogénures d'aryle et surtout sur des tétrafluoroborates de diazoniums. Cependant, les différentes conditions de réaction testées ne nous ont pas permis d'obtenir les produits de couplage désirés.



**Figure II-45 – Tentatives de couplage du cyclopropyle trifluoroborate de potassium sur un sel de diazonium**

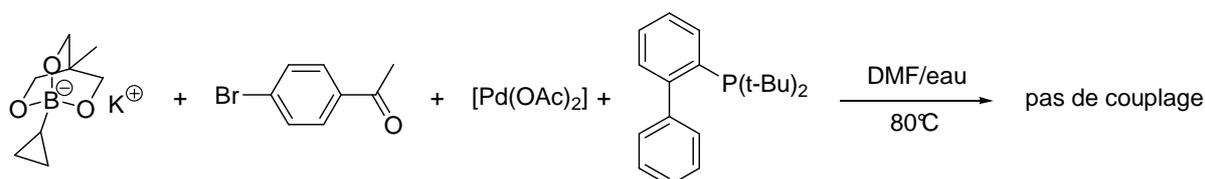
Ce composé a récemment été couplé sur des chlorures d'aryles par Molander avec de bons rendements, mais cette réaction nécessite l'utilisation de phosphines encombrées (voir figure II.9).<sup>208</sup>

Les triolborates cycliques, isolés récemment (voir section I.3.4.5.4.), nous ont également semblés être une alternative intéressante.<sup>182</sup> Le dérivé cyclopropyle **12** a donc été synthétisé selon le protocole de Miyaura, et le produit a été obtenu avec un rendement de 61%.



**Figure II-46 – Synthèse du cyclopropyle triolborate cyclique **12** à partir du bromure de cyclopropyle**

Les conditions de couplages sans base utilisées par Miyaura n'ont cependant pas permis d'obtenir le produit de couplage, et on observe seulement la régénération de l'acide cyclopropyle boronique.



**Figure II-47 – Tentative de couplage du cyclopropyle triolborate cyclique **12** sur un bromure d'aryle**

### II.2.3.4 Conclusion

Le cyclopropyle dioxazaborocane **5** n'a pu être couplé directement sur des bromures d'aryle qu'avec des rendements inférieurs à 35 %. Cependant, nous avons mis en évidence que l'acide boronique est régénéré *in situ* par hydrolyse acide du dioxazaborocane. La solution d'acide cyclopropyle boronique dans le MeTHF est alors directement utilisée dans la réaction de couplage. Des conditions de réaction satisfaisantes ont pu être mises au point et permettent d'obtenir des dérivés aryles cyclopropyle avec un rendement quantitatif dans un temps de réaction relativement court. Les couplages sur des chlorures d'aryles ont également pu être réalisés avec de très bons rendements mais dans des temps de réaction beaucoup plus longs. En revanche, nous n'avons pas réussi à trouver des conditions de couplages simples pour le dérivé cyclobutyle.

La synthèse de **5** et **6** et les conditions de couplage de l'acide cyclopropyle boronique régénéré *in situ* ont fait l'objet du dépôt de brevet FR 0855591 par l'entreprise Minakem.

### II.3. Synthèse et couplage de Suzuki-Miyaura de dérivés aryles dioxazaborocanes

Nous avons ensuite cherché à étendre cette méthode de formation de dérivés d'acides boroniques pour synthétiser et coupler des dérivés aryles.

#### II.3.1 Synthèse et structure des aryles dioxazaborocanes

De nombreux dérivés aryle dioxazaborocanes ont pu être synthétisés, et obtenus purs par simple filtration avec de bons rendements, par la même voie que pour les dérivés alkyles, en utilisant le *n*-BuLi ou le *t*-BuLi comme agent de lithiation.

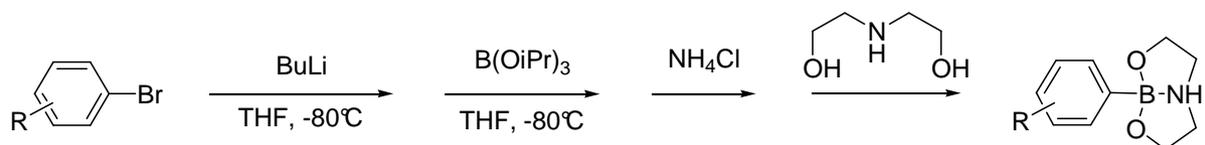


Figure II-48 – Synthèse des aryles dioxazaborocanes

Les rendements de réactions ainsi que les conditions particulières de réaction sont résumés dans le tableau II.5.

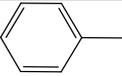
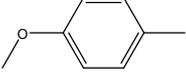
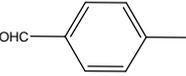
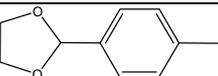
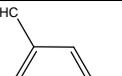
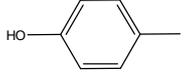
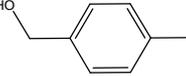
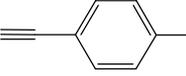
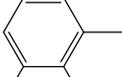
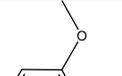
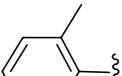
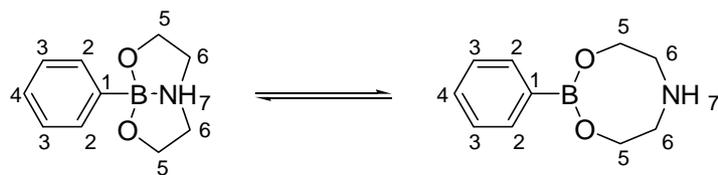
			Agent de lithiation	Rendement total	Conditions particulières
1		15	<i>n</i> -BuLi	73 %	
2		16	<i>n</i> -BuLi	77 %	
3		17	<i>n</i> -BuLi	73 %	4-bromobenzaldéhyde protégé utilisé pour la lithiation, HCl 1N utilisé pour l'hydrolyse acide
4		18	<i>n</i> -BuLi	68 %	
5		19	<i>n</i> -BuLi	63 %	3-bromobenzaldéhyde protégé utilisé pour la lithiation, HCl 1N utilisé pour l'hydrolyse acide
6		20	<i>n</i> -BuLi	63 %	
7		21	<i>t</i> -BuLi	63 %	3 équivalents de <i>t</i> -BuLi utilisés pour la lithiation
8		22	<i>t</i> -BuLi	50 %	3 équivalents de <i>t</i> -BuLi utilisés pour la lithiation
9		23	<i>n</i> -BuLi	71 %	Température de réaction de -100°C pour les deux premières étapes
10		24		98 %	Synthèse à partir de l'acide boronique fourni par Minakem
11		25		80 %	Synthèse à partir de l'acide boronique fourni par Minakem
12			<i>n</i> -BuLi	8 %	
13			<i>n</i> -BuLi	2.5 %	

Tableau II-5 – Synthèse des aryles dioxazaborocanes

Contrairement aux dérivés alkyles, les lithiens n'ont pas besoin d'être ajoutés sur une solution de  $B(OiPr)_3$ , mais ce dernier peut être ajouté directement au milieu sans risque de formation de l'ester borinique correspondant ( $Ar_2B(OiPr)$ ). Les températures de réaction utilisées pour la lithiation et l'addition de  $B(OiPr)_3$  n'ont pas été optimisées et sont de  $-80^\circ C$ , sauf pour le 4-benzonitrile dioxazaborocane qui nécessite une température de  $-100^\circ C$  pour éviter l'addition du lithien sur le nitrile (entrée 9, produit **23**). Tous les dérivés aryles substitués en positions 3 ou 4 ont pu être obtenus avec des rendements compris entre 50 et 77% en quatre étapes « one-pot ». Les 3- et 4- bromobenzaldéhydes protégés (**13** et **14**) ont été synthétisés et utilisés pour la lithiation. L'étape d'hydrolyse permet soit de déprotéger la fonction aldéhyde en utilisant une solution HCl 1N pour obtenir **17** et **19** (entrées 3 et 5), soit d'hydrolyser seulement la fonction ester borinique en utilisant une solution  $NH_4Cl$  pour conserver la protection et obtenir les produits **18** et **20** (entrées 4 et 6). Trois équivalents de *t*-BuLi ont été utilisés pour la synthèse des dérivés **21** et **22** (entrées 7 et 8), afin d'effectuer la lithiation et de « protéger » *in situ* la fonction phénol.<sup>64</sup> Les dérivés 2-fluoro-3-méthoxy phényle **24** et 3-furanyle **25** dioxazaborocanes (entrées 10 et 11) ont été obtenus directement par condensation de la diéthanolamine sur les acides boroniques correspondants, fournis par la société Minakem. Enfin, l'action de la diéthanolamine sur un dérivé aryle substitué par un groupement méthoxy en position *ortho* n'a permis d'obtenir que 8% de dioxazaborocane (entrée 12), le reste étant récupéré sous forme d'acide boronique. La présence d'un fragment trop encombré, comme le groupement méthoxy, en position *ortho* empêche probablement la condensation de la diéthanolamine. De même que le dérivé 2,6-diméthyle phényle dioxazaborocane n'a pu être obtenu qu'avec un très faible rendement de 2.5 % (entrée 13). En revanche, le fluor, présent en position 2 dans le produit **24**, n'a pas empêché cette condensation. Il existe pourtant des exemples de dioxazaborocanes où la position *ortho* est occupée par une cétone ou un ester.<sup>140, 154, 157</sup> Enfin, Le dérivé vinyle **26**, non recensé dans le tableau, a également été synthétisé à partir du magnésien commercial avec un rendement de seulement 38%.

Comme pour le dérivé cyclopropyle, un équilibre entre une forme ouverte et une forme fermée du fragment dioxazaborocane a pu être mis en évidence en RMN  $^1H$  et  $^{11}B$  en présence d'eau.



RMN  $^{11}\text{B}$ : B: 9.9 ppm

RMN  $^1\text{H}$ : H<sub>2</sub>: 7.41 ppm  
 H<sub>5</sub>: 3.95 ppm  
 H<sub>6</sub>: 3.29 ppm  
 H<sub>6</sub>: 2.91 ppm

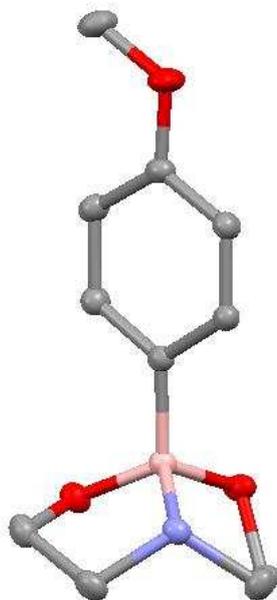
B: 22 ppm

H<sub>2</sub>: 7.54 ppm  
 H<sub>5</sub>: 3.68 ppm  
 H<sub>6</sub>: 2.86 ppm

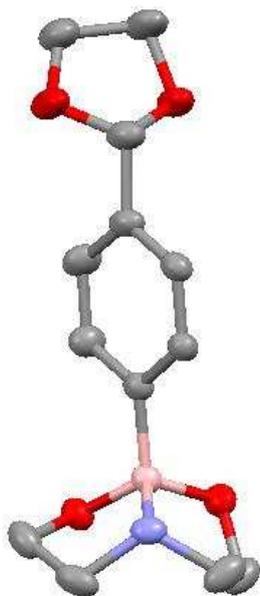
**Figure II-49 – Comparaison des déplacements chimiques en RMN  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) et  $^1\text{H}$  (300 MHz) des formes ouvertes et fermées du phényle dioxazaborocane 15 à température ambiante dans l'eau**

En revanche, contrairement au dérivé cyclopropyle, cette forme ouverte n'est observée que dans l'eau et pas en milieu méthanolique.

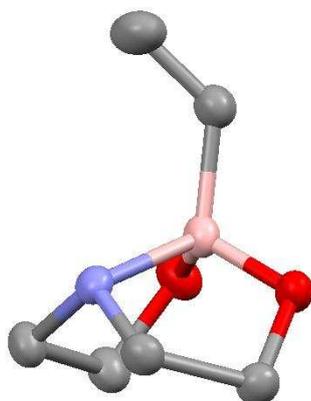
Les composés aryles **16** et **18**, ainsi que le dérivé vinyle dioxazaborocane **26** ont pu être obtenus sous formes de cristaux, qui ont été caractérisés par diffraction des rayons X.



**Figure II-50 – Structure du composé 16**



**Figure II-51 – Structure du composé 18**



**Figure II-52 – Structure du composé 26**

Les mesures des liaisons B-C, B-O et B-N sont semblables à celles des dérivés alkyles, et sont données dans le tableau II.6 dans lequel sont regroupées les données pour toutes les structures de dioxazaborocanes déjà évoquées.

Composé	Liaison B-C (Å)	Liaison B-O (Å)	Liaison B-N (Å)
cyclopropyle boroxine <b>2</b>	1.53	1.38	
cyclopropyle dioxazaborocane <b>5</b>	1.58	1.46	1.66
N-benzyle cyclopropyle dioxazaborocane <b>7</b>	1.58	1.45	1.71
cyclobutyle dioxazaborocane <b>6</b>	1.58	1.47	1.66
n-butyle dioxazaborocane <b>8</b>	1.60	1.48	1.67
ter-butyle dioxazaborocane <b>9</b>	1.59	1.46	1.66
4-méthoxyphényle dioxazaborocane <b>16</b>	1.60	1.45	1.68
4-dioxolane phényle dioxazaborocane <b>18</b>	1.61	1.45	1.66
vinyle dioxazaborocane <b>26</b>	1.59	1.47	1.66

**Tableau II-6 – Tableau récapitulatif des longueurs de liaisons des différents cristaux obtenus et analysés par diffraction des rayons X**

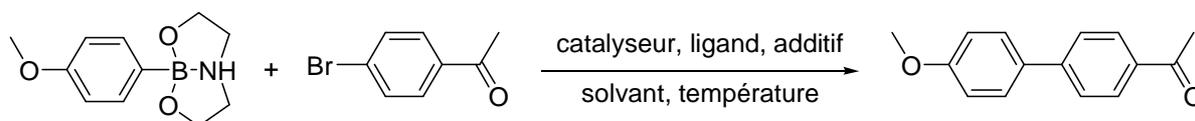
On peut ainsi remarquer que la nature du fragment organique (alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, vinyle ou aryle) n'a quasiment pas d'influence sur la structure des bicycles des dioxazaborocanes et sur la longueur des liaisons. Seule la présence d'un substituent sur l'atome d'azote semble influencer sur la longueur de la liaison B-N.

Les aryles dioxazaborocanes ont donc été obtenus purs avec de bons rendements. Des conditions de couplages ont donc été mises au point pour coupler ces dérivés avec des halogénures d'aryles, et surtout avec des sels de diazonium.

### *II.3.2 Couplage des aryles dioxazaborocanes sur des halogénures d'aryle*

#### *II.3.2.1 Mise au point de conditions de couplage*

La synthèse de biaryles par couplage de Suzuki-Miyaura est une réaction importante qui a déjà été évoquée dans la section I.1. La réaction suivante a donc été utilisée comme réaction-test pour la mise au point de conditions de couplage d'un aryle dioxazaborocane sur un bromure d'aryle.



**Figure II-53 – Réaction-type utilisée pour la mise au point de conditions de couplage d'un aryle dioxazaborocane sur un bromure d'aryle**

Les différentes conditions de réactions testées sont données dans le tableau II.7.

	Catalyseur (5%)	Ligand (10-20%)	Base (2 éq)	Cul	Solvant (100°C)	Temps de réaction	Rendement après colonne
1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	toluène/eau	3 h 30	63 %
2					DMF/eau	1 h	88 %
3				pas de Cul	DMF/eau	5 h	89 %
4		PCy <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	1 h	<b>93 %</b>
5		SIMes	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	3 h 30	<b>95 %</b>
6	[PdCl <sub>2</sub> dppf]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	4 h 30	<b>98 %</b>
7	Catalyseur Herrmann		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	DMF/eau	> 24 h	pas de couplage
8	[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10%	toluène/eau	> 24 h	9 %
9					DMSO	16 h	45 %
10					DMF/eau	1 h	<b>100 %</b>
11	Pd/C		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10%	EtOH/eau	48 h	pas de couplage

Catalyseur Herrmann = [Pd(μ-OAc)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P(o-tolyl)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Cul = iodure de cuivre, PCy<sub>3</sub> = tricyclohexyle phosphine, SIMes = 1,3-bis(2,4,6-triméthyle phényle)-2-pentafluorophényle imidazolidine **10**

**Tableau II-7 – Conditions de réaction testées pour le couplage d'un aryle dioxazaborocane sur un bromure d'aryle**

Les premières conditions testées avec le système [Pd(OAc)<sub>2</sub>]/PPh<sub>3</sub> comme catalyseur en présence de 10% de Cul (entrée 1) dans un mélange toluène/eau ont permis d'obtenir un rendement de 63% en 3h30. L'utilisation du mélange DMF/eau (entrée 2) comme solvant a permis d'augmenter le rendement de réaction à 88% en une heure. Lorsque la réaction est réalisée sans Cul, le même rendement est obtenu mais le temps de réaction est augmenté, passant de 1 à 5h. L'utilisation de Cul n'est donc pas nécessaire, mais permet tout de même d'accélérer de manière importante la cinétique de réaction. Cet additif a souvent été utilisé dans les couplages d'aryles dioxazaborocanes N-substitués, mais sans qu'aucune explication ne soit donnée quant à son utilité.<sup>147, 155, 159</sup> Il existe en fait plusieurs explications plausibles : tout d'abord, l'azote peut se coordiner sur l'atome de cuivre, rompant ainsi la liaison captodative B-N et permettant la formation d'un vrai complexe « ate » en présence d'une base. Cette hypothèse pourrait, peut être, être écartée ou confirmée en suivant la réaction par RMN <sup>15</sup>N et <sup>11</sup>B. Une autre explication serait qu'il y a une transmétallation du fragment aromatique entre le bore et le cuivre, ce qui a déjà été observé dans le cas de la réaction de Stille où des échanges Sn-Cu ont été démontrés.<sup>220-222</sup> Dans ce cas, on peut également envisager deux cas de figure : soit la réaction de couplage est directement catalysée par le cuivre comme déjà évoqué dans le chapitre I (voir section I.3.3.3.), soit une

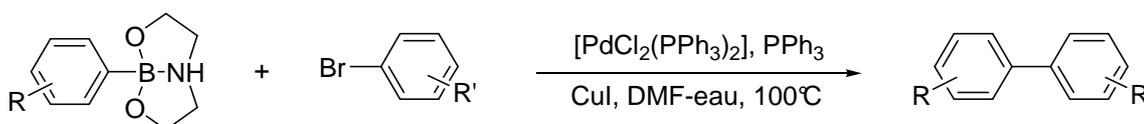
seconde transmétallation Cu-Pd est réalisée, accélérant ainsi la vitesse globale de transmétallation et donc du cycle catalytique. Il serait donc nécessaire de refaire l'expérience en présence de cuivre mais sans palladium pour vérifier quel métal catalyse effectivement la réaction. Enfin, la présence de CuI permet peut être également de générer plus facilement l'espèce palladiée au degrés d'oxydation 0, initiant la réaction de couplage.

Les systèmes utilisant  $[Pd(OAc)_2]$  comme source de métal avec  $PCy_3$  ou SIMes comme ligand donnent encore de meilleurs résultats avec respectivement 93 et 95% en 1h et 3h30 (entrées 4 et 5). Le remplacement de  $[Pd(OAc)_2]$  par  $[PdCl_2dppf]$  permet d'augmenter encore le rendement de réaction qui est quasi quantitatif, mais en 4h30 au lieu d'une heure (entrée 6). Le catalyseur d'Herrmann n'a pas permis d'obtenir le produit de couplage voulu (entrée 7). Enfin, le système  $[PdCl_2(PPh_3)_2]/PPh_3$  souvent utilisé pour les couplages de Suzuki-Miyaura des aryles dioxazaborocanes a montré qu'il était le meilleur système. En effet, dans un mélange DMF/eau, le rendement de réaction est quantitatif en moins d'une heure (entrée 10). Ce système donne le meilleur rendement et dans le temps le plus court. Il faut également noter que le solvant de réaction (DMF/eau) a une grande importance, puisque le même système catalytique utilisé dans un mélange toluène/eau ne donne que 9% de rendement (entrée 8). De plus, la présence d'eau est fondamentale. La même réaction effectuée dans le DMSO seul est moins performante puisque les rendements ne sont alors que de respectivement 45% et avec un temps de réaction beaucoup plus long (entrée 9). L'importance de la présence de l'eau peut être expliquée par l'équilibre qui existe en milieu aqueux entre la forme ouverte et la forme fermée du dioxazaborocane. En effet, lorsque le dioxazaborocane n'est présent que sous sa forme fermée, comme dans le DMSO, la formation du complexe « ate » peut être difficile, alors que la présence de la forme ouverte en présence d'eau facilite sa formation. L'eau peut également permettre une meilleure solvataion de ce complexe « ate ».

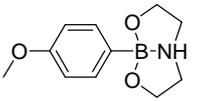
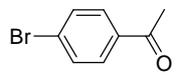
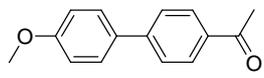
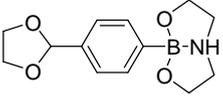
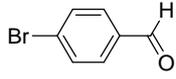
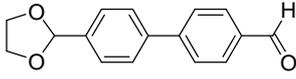
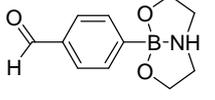
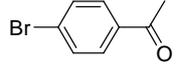
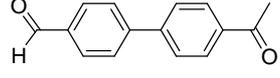
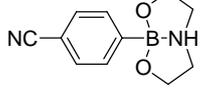
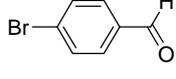
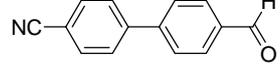
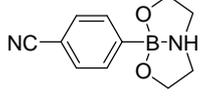
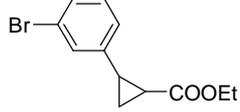
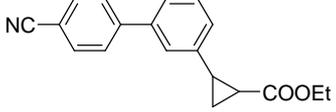
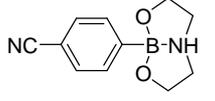
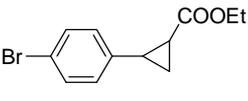
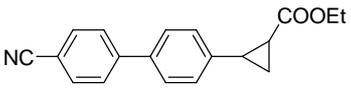
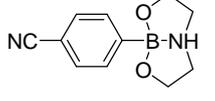
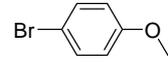
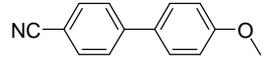
Enfin, l'utilisation de Pd/C comme catalyseur (entrée 11) n'a pas permis d'obtenir le produit de couplage désiré.

### II.3.2.2 Application à d'autres exemples

Les conditions mises au point ont donc été appliquées à d'autres réactions de couplages résumées dans le tableau II.8.



**Figure II-54 –Couplage de Suzuki-Miyaura d'aryles dioxazaborocanes avec des bromures d'aryles**

	Dioxazaborocane	Bromure d'aryle	Produit de couplage		Rendement après colonne
1				<b>27</b>	100%
2				<b>28</b>	93%
3				<b>29</b>	87%
4				<b>30</b>	95%
5				<b>31</b>	65%
6				<b>32</b>	40%
7					pas de couplage

**Tableau II-8 – Rendements des réactions de couplage d'aryles dioxazaborocanes avec des bromures d'aryles**

Ce tableau montre que le couplage donne de très bons rendements, entre 90 et 100%, avec des aryles dioxazaborocanes riches en électrons et des bromures d'aryles pauvres en électrons (entrées 1 et 2). De même, lorsque les aryles dioxazaborocanes sont pauvres en électrons sur des aryles pauvres en électrons (entrées 3 et 4), les rendements sont de l'ordre de 90%. En revanche, lorsque les dioxazaborocanes pauvres en électrons sont couplés avec des aryles riches en électrons (dérivés cyclopropyles bromés synthétisés par Bruno Marchiori, LSPCMIB/Minakem), la réaction donne des rendements beaucoup moins bons (entrées 5 et 6), voire nuls dans le cas du 4-bromo-anisole (entrée 7). Un autre système catalytique devra donc être défini pour les bromures d'aryles riches en électrons.

### II.3.2.3 Conclusion

Nous avons donc trouvé un système catalytique efficace pour coupler des aryles dioxazaborocanes avec des bromures d'aryles, bien que des améliorations doivent encore

être envisagées pour le couplage d'halogénures d'aryles riches en électrons. Nous nous sommes également intéressés aux couplages avec des sels de diazonium.

### II.3.3 Couplages des aryles dioxazaborocanes sur des aryles diazoniums

#### II.3.3.1 Les couplages d'esters boroniques sur des aryles diazoniums

Le couplage d'un ester boronique sur un sel de diazonium a longtemps été réputé comme étant impossible dans des conditions sans base.<sup>36</sup> Il existe néanmoins dans la littérature, un exemple de couplage d'un ester pinacolique avec des aryles diazoniums avec des rendements de réaction faibles à modérés, publié par Willis et Strongin.<sup>223</sup>

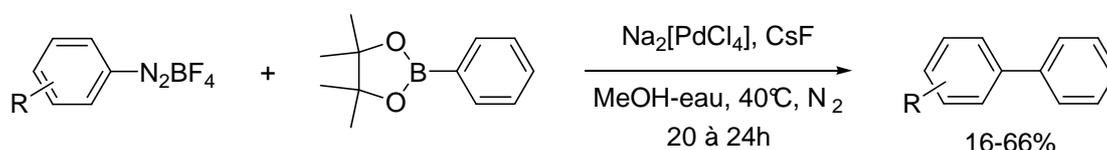
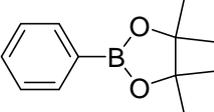
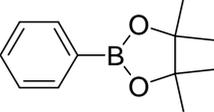
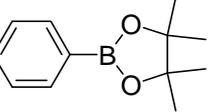
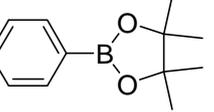
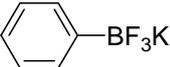


Figure II-55 – Réaction de couplage d'un ester boronique avec des aryles diazoniums

Cependant, l'utilisation de KF ou CsF (avec de bien meilleur rendement avec CsF) comme base ne nous a pas paru anodine, et aucune autre base n'a été testée dans cette publication. Il est bien connu que l'addition de fluorures dans le milieu réactionnel améliore souvent les rendements de réaction, probablement en permettant la formation *in situ* d'un complexe « ate » correspondant.<sup>155, 224</sup>

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié par RMN <sup>11</sup>B et <sup>19</sup>F, les espèces présentes dans le milieu avec ces différentes conditions réactionnelles. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.9.

		RMN <sup>11</sup> B	RMN <sup>19</sup> F
1		+32	
2	KF		-134
3	CsF		-130
4	 + KF (1eq)	+32 +5 (faible)	-147
5	 + CsF (1eq)	+23 +5 (pic majoritaire)	-145
6	 + CsF (2 eq)	+13 +5 (pic majoritaire)	-130 (CsF) -143
7		+5	-140

**Tableau II-9 – Tableau récapitulatif des études RMN <sup>11</sup>B (96.3 MHz) et <sup>19</sup>F (282.4 MHz) menées à température ambiante dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O sur les espèces présentes dans le milieu dans les conditions réactionnelles de la publication de Willis et Strongin**

Il apparaît clairement qu'en présence de KF et surtout de CsF dans le milieu (entrées 4,5 et 6), il se forme un complexe « ate » avec des déplacements chimiques similaires à ceux du trifluoroborate de potassium correspondant (entrée 7). Ainsi, l'espèce borée permettant le transfert du fragment organique dans cette publication ne serait pas l'ester boronique, mais un complexe « ate » formé *in situ*. Le couplage d'un ester boronique avec un sel de diazonium sans base reste donc un challenge, mais les dioxazaborocanes étant des esters boroniques se différenciant par la donation de l'azote dans la vacance électronique du bore, il nous a semblé intéressant de tenter de mettre au point des conditions de réaction.

### II.3.3.2 Synthèse des sels de diazonium

Les aryles diazoniums sont d'excellents partenaires de couplage, et ont déjà été évoqués dans la section I.3.2. Différents sels de diazoniums (**33** à **40**) ont donc été synthétisés avec des rendements variés de 50 à 80% (tableau II.10).

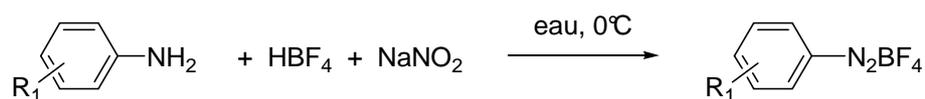


Figure II-56 – Synthèse des sels de diazonium à partir des anilines correspondantes

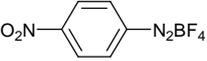
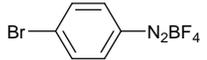
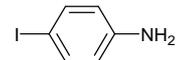
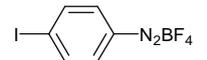
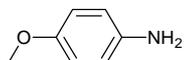
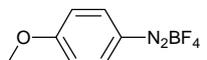
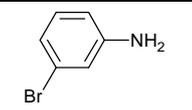
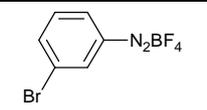
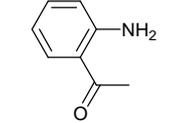
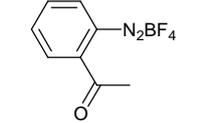
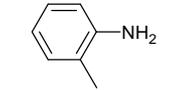
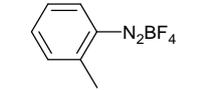
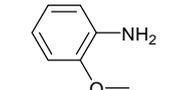
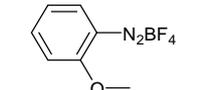
Aniline	Aryle diazonium		Rendement
		<b>33</b>	78%
		<b>34</b>	68%
		<b>35</b>	72%
		<b>36</b>	75%
		<b>37</b>	73%
		<b>38</b>	50%
		<b>39</b>	66%
		<b>40</b>	48%

Tableau II-10 – Rendements de synthèse d'aryles diazoniums à partir des anilines correspondantes

### II.3.3.3 Mise au point de conditions de couplage

La mise au point de conditions réactionnelles de couplage a été faite selon la réaction-type suivante. La réaction se fait à l'air libre, et ne nécessite ni solvant distillé, ni atmosphère inerte.

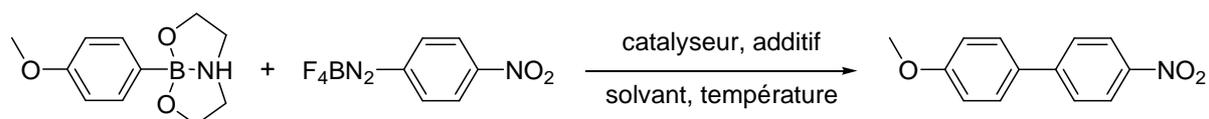


Figure II-57 – Réaction-type utilisée pour la mise au point de conditions de couplages d'aryles dioxazaborocanes sur des sels de diazonium

Les différentes conditions de réactions testées (nombre d'équivalent de dioxazaborocane ou de diazonium, catalyseur, additif, solvant, température de réaction) sont résumées dans le tableau II.11. Le temps de réaction indiqué est le temps nécessaire pour que le diazonium soit complètement consommé (fin du dégagement gazeux de N<sub>2</sub> ou test au β-naphtol négatif).

	Solvant	Eq. diox.	Eq. diazo.	Catalyseur (5%)	Additif	T (°C)	Temps	Rendement	Rendement Homocouplage		
1	iPrOH	1.2	1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]	Cul	TA	48 hrs	26%	34%		
2		1.2	1 <sup>a</sup>		10%			40%	28%		
3								49%	22%		
4		1	1	Cul 100%	34%			13%			
5		1.2	1	IMes 10%	24 hrs		25%	20%			
6		1	1	Catalyseur Herrmann	18 hrs		41%	9%			
7		1	1.2	Pd/C	50		18 hrs	24%	6%		
8	iPrOH DMSO	1	1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]		TA	48 hrs	0%	40%		
9	MeOH	1	1	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]		TA	5 min	44%	15%		
10						50	15 min	36%	19%		
11						TA	10 min	41%	7%		
12					50	5 min	50%	4%			
13					1	1.5	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	TA	5 min	63%	9%
14							Catalyseur Herrmann			<b>78%</b>	<b>4%</b>
15							Pd/C			50	<b>83%</b>

Catalyseur Herrmann = [Pd(μ-OAc)<sub>2</sub>(κ<sub>2</sub>-P(o-tolyl)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], TA = température ambiante, IMes = bromure de 1,3-dimésityle imidazolium commercial. <sup>a)</sup> addition lente

**Tableau II-11 – Conditions de réaction testées pour le couplage d'aryles dioxazaborocanes sur des sels de diazonium**

Les premiers tests ont été réalisés dans l'isopropanol, avec [Pd(OAc)<sub>2</sub>] comme catalyseur et 10% de Cul (entrées 1 et 2). Le rendement de réaction a pu être amélioré de 26 à 40% par une addition plus lente du diazonium qui était en défaut (1 équivalent pour 1.2 équivalents de dioxazaborocane). Les réactions réalisées sans Cul (entrée 3) avec 100% de Cul (entrée 4) montrent que cet additif n'est pas utile pour le couplage, puisque le rendement

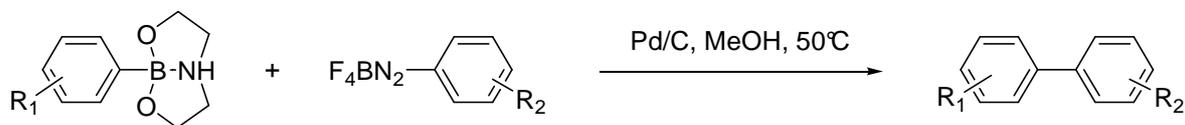
obtenu sans Cul est encore meilleur avec 49%. L'addition d'un précurseur de carbène N-hétérocyclique (entrée 5) n'a pas permis d'améliorer le rendement. Le catalyseur d'Herrmann, très utilisé pour les couplages de diazonium donne un rendement moyen de 41% (entrée 6), mais permet, en revanche, de diminuer le pourcentage d'homocouplage de dérivé boronique à moins de 10%, ainsi que le temps de réaction (18hrs au lieu de 48hrs). Le Pd/C (entrée 7) permet de diminuer encore le pourcentage d'homocouplage à 6%, mais diminue également le rendement de couplage à 25%. Enfin, bien que permettant une meilleure solubilisation des différents composés, l'utilisation d'un mélange iPrOH/DMSO n'a pas permis d'obtenir le produit de couplage désiré (entrée 8). Toutes ces réactions sont très lentes, c'est pourquoi nous avons changé le solvant de réaction et utilisé le méthanol.

La réaction dans le méthanol avec  $[Pd(OAc)_2]$  n'a pas permis d'améliorer le rendement de réaction, que se soit à température ambiante ou à 50°C (entrées 9 et 10), mais la consommation du diazonium est beaucoup plus rapide passant de 48hrs à 5 minutes ! Le changement de catalyseur (entrée 11 et 12) n'augmente pas le rendement qui reste inférieur à 50%. En revanche, l'augmentation du nombre d'équivalent de diazonium a vraiment permis une amélioration significative du rendement. L'utilisation de  $[Pd_2(dba)_3]$  comme catalyseur (entrée 13) a permis d'isoler 63% de rendement, tandis que les catalyseurs d'Herrmann à température ambiante (entrée 14) ou le Pd/C à 50°C (entrée 15) nous ont permis d'obtenir les meilleurs rendements de réaction avec respectivement 78 et 83% en moins de 10 minutes, avec seulement 4% d'homocouplage.

En conclusion, on peut donc dire que l'iPrOH n'est pas un très bon solvant de réaction puisque, quelles que soient les catalyseurs utilisés, les réactions étaient très lentes et les rendements toujours inférieurs à 50%. Le MeOH, en revanche, est un excellent solvant puisqu'il permet de réaliser les réactions de couplage très rapidement. Le  $[Pd(OAc)_2]$  n'est pas un très bon catalyseur, puisque quelque soit le solvant ou les additifs utilisés, le rendement de réaction ne dépasse pas 50%, et il se forme une quantité importante de produit d'homocouplage. L'utilisation d'additifs comme Cul ou IMes n'a pas permis d'améliorer les rendements. Le catalyseur d'Herrmann et le Pd/C dans le MeOH sont les meilleurs systèmes testés, puisqu'ils permettent d'obtenir de bons rendements dans des temps extrêmement courts. Le Pd/C présentant l'avantage d'être commercial, ce dernier a donc été utilisé pour les réactions de couplages d'aryles dioxazaborocanes présentés dans la section I.3.3.4. Le catalyseur d'Herrmann semble plus approprié pour les couplages impliquant des partenaires pouvant être thermosensibles.

### II.3.3.4 Application à d'autres exemples

S'appuyant sur les conditions de réaction mises au point dans la section précédente, nous avons pu explorer le champ d'application de cette réaction de couplage croisé.



**Figure II-58 – Conditions de réaction utilisées pour le couplage d'aryles dioxazaborocanes avec des aryles diazoniums**

Les rendements des réactions sont résumés dans le tableau II.12.

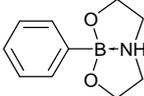
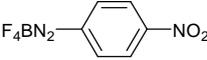
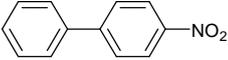
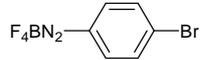
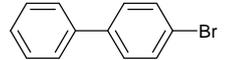
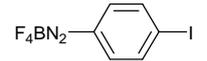
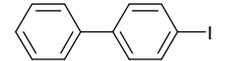
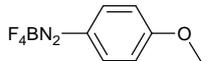
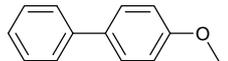
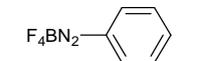
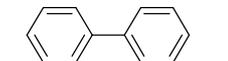
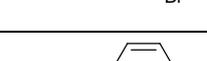
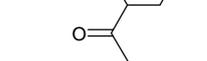
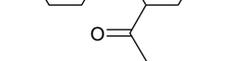
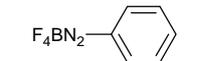
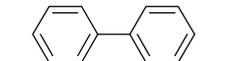
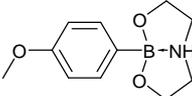
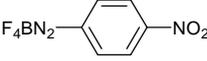
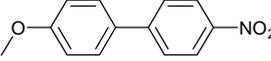
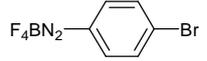
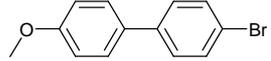
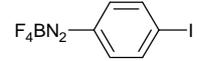
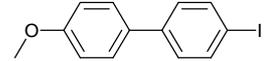
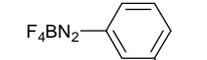
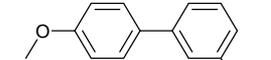
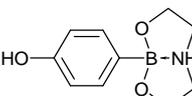
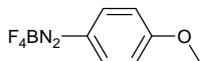
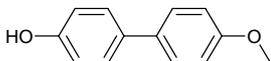
	Dioxazaborocane	Diazonium	Produit de couplage		Temps (min)	Rendement après colonne
1				<b>41</b>	10	88%
2				<b>42</b>	30	86%
3				<b>43</b>	30	88%
4				<b>44</b>	30	<10%
5				<b>45</b>	30	90%
6				<b>46</b>	30	30%
7					720	0%
8					720	<3%
9				<b>47</b>	5	83%
10				<b>48</b>	15	80%
11				<b>49</b>	30	82%
12				<b>50</b>	30	80%
13					720	<3%
14				<b>51</b>	30	49%

Tableau II-12 – Rendements de couplage des aryles dioxazaborocanes sur des aryles diazoniums

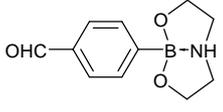
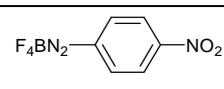
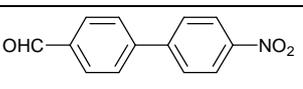
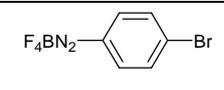
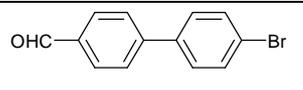
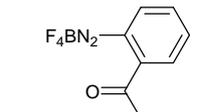
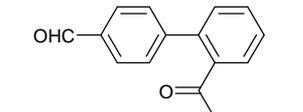
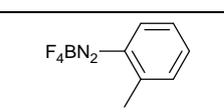
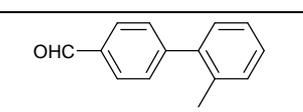
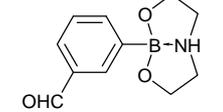
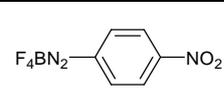
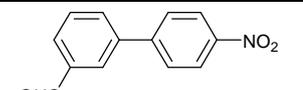
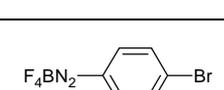
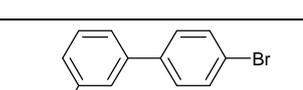
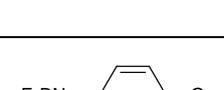
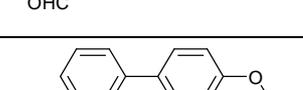
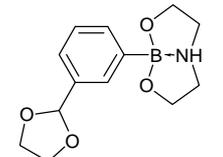
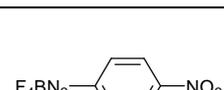
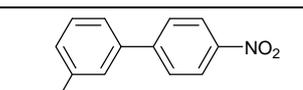
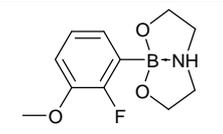
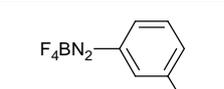
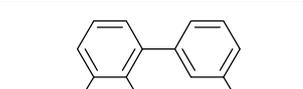
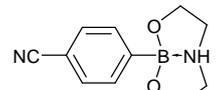
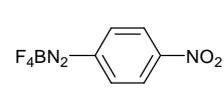
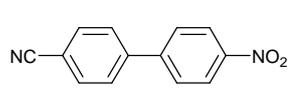
	Dioxazaborocane	Diazonium	Produit de couplage		Temps (min)	Rendement après colonne
15				<b>52</b>	10	92%
16				<b>53</b>	30	72%
17				<b>54</b>	30	20%
18					720	0%
19				<b>55</b>	30	96%
20				<b>56</b>	30	78%
21					720	<3%
22				<b>57</b>	30	80%
23				<b>58</b>	30	93%
24				<b>59</b>	30	80%
25				<b>60</b>	30	77%
26				<b>61</b>	30	15%

Tableau III-12 - Rendements de couplage des aryles dioxazaborocanes sur des aryles diazoniums

Les couplages avec les 4-nitro, 4-bromo, 4-iodo et 3-bromophényles diazoniums donnent généralement de bons rendements, de 70 à 95%, quelle que soit le dioxazaborocane utilisé, riche (entrées 1-3, 5, 9-12, 23, 24) ou pauvre en électrons (15, 16, 19, 20, 22, 25). Seul le 4-cyanophényle dioxazaborocane n'a pu être couplé qu'avec un rendement de 15% sur le 4-nitrophényle diazonium (entrée 26). L'utilisation du 4-méthoxyphényle diazonium n'a pas permis d'obtenir les produits de couplage avec des rendements supérieurs à 10% (entrées 4 et 21) malgré un temps de réaction très long, sauf lorsque le 4-hydroxyphényle dioxazaborocane est utilisé (entrée 14), où le produit est obtenu avec 49% de rendement. Des tentatives de couplage avec le catalyseur d'Herrmann à la place du Pd/C comme catalyseur n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs rendements. Nous n'avons, pour l'instant, aucune explication sur la mauvaise réactivité de ce diazonium qui a déjà été utilisé dans différentes publications avec de bons rendements.<sup>36-38, 124</sup>

Le 2-acétophényle diazonium a été couplé avec le phényle dioxazaborocane et le 4-benzaldéhyde dioxazaborocane avec des rendements de 30 et 20% respectivement (entrée 6 et 17), malgré la consommation totale du diazonium. Ce diazonium a également déjà été utilisé pour des couplages avec des trifluoroborates de potassium avec un bon rendement, mais la température de réaction était plus basse (20°C).<sup>123</sup> Nos conditions n'étaient peut être pas adapté à ce diazonium qui pourrait être thermosensible. L'utilisation des 2-méthyle et 2-méthoxyphényle diazoniums n'a pas non plus permis d'obtenir les produits de couplage désirés. Là encore, les diazoniums sont totalement consommés, puisqu'un dégagement gazeux est observé et que le test au  $\beta$ -naphtol montre qu'il n'y a plus de diazonium, et ces composés ont été utilisés dans des couplages avec des acides boroniques ou des trifluoroborates de potassium avec de bons rendements, mais des températures de réaction plus basses.<sup>36, 37, 124</sup> Même un abaissement de la température à 0°C n'a pas permis d'améliorer les rendements.

Certains des produits synthétisés (**48**, **54-60**) n'ont jamais été publiés. Enfin, il est tout à fait envisageable, pour les produits de couplages substitués par un brome ou un iode, de réaliser un second couplage *in situ*, et ainsi obtenir des triaryles substitués.

### *II.3.3.5 Conclusion*

Nous avons donc mis au point une méthode simple de couplage des aryles dioxazaborocanes avec des aryles diazoniums. Il s'agit du premier exemple de couplage sans base d'un ester boronique avec un sel de diazonium. Cette méthode permet de coupler toutes sortes de dioxazaborocanes avec une large gamme d'aryles diazoniums et des rendements compris entre 70 et 95%. Cependant, certains sels de diazoniums, comme le 4-

méthoxy-, le 2-acéto-, le 2-méthyle ou le 2-méthoxyphényle diazoniums, n'ont pas permis d'obtenir les produits de couplage désirés avec de bons rendements.

### **II.3.4 Conclusion**

Les aryles dioxazaborocanes ont donc pu être synthétisés avec de bons rendements en utilisant la même voie de synthèse que pour les dérivés alkyles et cycloalkyles. Seuls les dérivés substitués en position *ortho* (sauf pour le fluor) n'ont pu être obtenus car ce substituant semble empêcher la condensation de la diéthanolamine sur l'acide boronique. Les structures des aryles et des alkyles dioxazaborocanes sont sensiblement identiques. Contrairement aux dérivés alkyles, les aryles dioxazaborocanes ont pu être couplés directement sur des bromures d'aryles avec de très bons rendements, en utilisant des systèmes catalytiques relativement simples à mettre en œuvre. Ces rendements sont cependant moins bons lorsque des bromures d'aryles riches en électrons sont utilisés. Enfin, le premier couplage sans base d'esters aryles boroniques sur des sels de diazonium a pu être mis au point, avec, là encore, de très bons rendements et des conditions très douces et simples à mettre en œuvre.

## **II.4. Conclusion**

De nombreux dioxazaborocanes ont donc pu être synthétisés avec une voie de synthèse relativement simple et avec d'excellents rendements. Le cyclopropyle dioxazaborocane répond parfaitement aux critères que nous nous étions fixés en terme de synthèse, de simplicité de purification, de rendement et de stabilité. Bien que nous n'ayons pas trouvé de conditions de couplage de ce composé, l'acide boronique peut être régénéré *in situ* et des conditions de couplage, relativement simples et conduisant aux dérivés aryles cyclopropanes désirés, ont pu être appliquées.

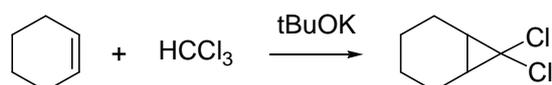
Par une voie de synthèse similaire à celle employée pour les alkyles et cycloalkyles, les dérivés aryles dioxazaborocanes ont pu être obtenus avec de très bons rendements et une grande pureté. Ils ont alors pu être employés dans des couplages de Suzuki-Miyaura avec des dérivés halogénés avec de très bons rendements, mais surtout avec des sels de diazoniums dans des conditions très douces. L'utilisation des aryles dioxazaborocanes dans les couplages de Suzuki-Miyaura peut donc être considérée comme une bonne alternative à celle des acides et des esters boroniques classiques.

# III. Rappel bibliographique sur les carbènes N-hétérocycliques

## III.1. Introduction

La fonction carbène correspond à un atome de carbone divalent neutre, ayant deux électrons non liants. Cet atome ne respecte pas la règle de l'octet, puisqu'il n'a que six électrons de valence. La grande réactivité des carbènes s'explique principalement par leur structure électronique. Ils sont à la fois électrophile et nucléophile.

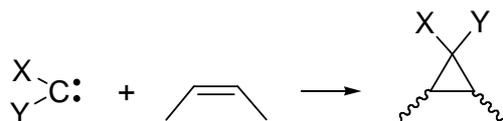
Leur existence comme intermédiaire de réaction a été postulée depuis longtemps, mais la 1<sup>ère</sup> mise en évidence des carbènes date des années 50 lors d'une réaction de cyclopropanation du cyclohexène avec le chloroforme :<sup>225</sup>



**Figure III-1 - Première réaction mettant en évidence le carbène comme intermédiaire de réaction**

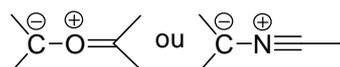
Depuis, les carbènes sont utilisés pour de très nombreuses applications aussi bien en chimie organique qu'en chimie organométallique.

Une des réactions les plus utilisées est l'addition d'un carbène sur une double liaison C=C pour conduire à la formation de cyclopropanes :



**Figure III-2 – Réaction d'un carbène sur une double liaison**

L'addition d'un carbène est également possible sur des dérivés carbonyles ou des nitriles pour donner des ylures :



**Figure III-3 – Synthèse d'ylures par addition d'un carbène sur un carbonyle ou un nitrile**

La migration 1,2 est également une des principales réactions des carbènes. C'est un processus intramoléculaire dont le mécanisme est le suivant :

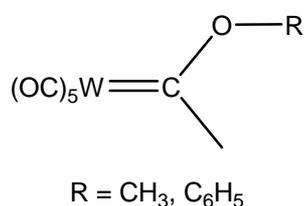


**Figure III-4 – Mécanisme de migration 1,2 d'une molécule contenant un carbène**

Des études ont montrés que la capacité migratoire suit l'ordre suivant : H>Ph>Me.

D'autres réactions avec des carbènes ont été décrites : dimérisation, insertion, réaction avec des acides ou des bases de Lewis... et ont fait l'objet de nombreux articles.<sup>226</sup>

La première publication sur l'utilisation des carbènes comme ligands en chimie organométallique remonte à 1964. Ces carbènes, comportant un fragment donneur sur le centre carbénique, ont, par la suite, été appelés carbènes de Fischer.<sup>227</sup>



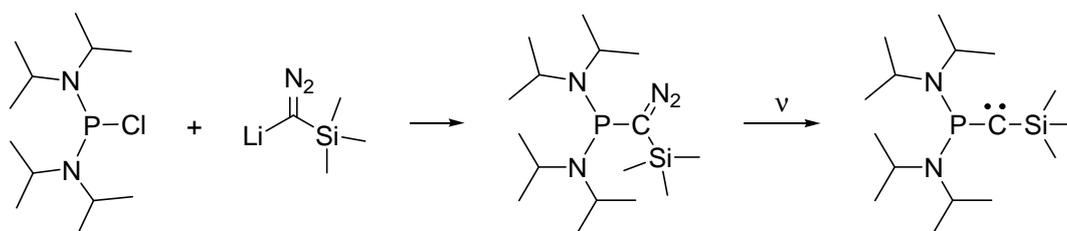
**Figure III-5– Carbènes de Fischer, première utilisation d'un carbène en chimie organométallique**

Les carbènes peuvent former des complexes avec toutes sortes de métaux : alcalins, alcalino-terreux, métaux du bloc d ou f...L'étude de certains de ces ligands fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la section III. 2.

## III.2. Les carbènes stables

### III.2.1 Les carbènes de Bertrand

Le groupe de Bertrand a publié en 1988 la synthèse et la caractérisation des premiers carbènes stables isolés, obtenus par décomposition du dérivé diazo correspondant.<sup>228</sup>



**Figure III-6 – Synthèse du carbène de Bertrand, premier carbène stable et isolé**

Ces carbènes sont largement stabilisés par l'interaction entre la paire libre du phosphore et l'orbitale vacante du carbène, ainsi que celle entre la paire libre du carbène et l'orbitale vacante  $\sigma^*(\text{Si-CH}_3)$ , et enfin par l'encombrement stérique des substituants. Le substituant silyle peut être remplacé par un groupement phosphonio sans changement notable de stabilité.

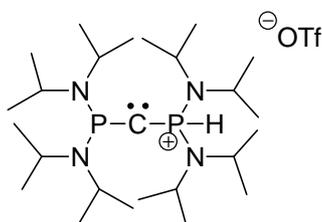


Figure III-7 – Analogue du premier carbène de Bertrand

### III.2.2 Les carbènes d'Alder

Les premiers diaminocarbènes acycliques ont été isolés et caractérisés par Alder et publiés en 1996.<sup>229</sup>

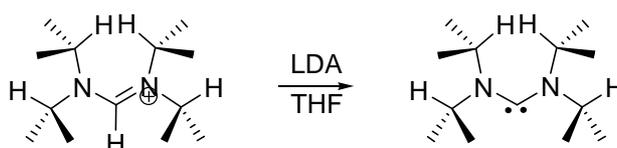


Figure III-8 – Synthèse du carbène d'Alder, premier diaminocarbène acyclique stable et isolé

Ces carbènes sont néanmoins moins stables à l'air et à l'humidité que leurs analogues cycliques.

### III.2.3 Les carbènes N-hétérocycliques

Les carbènes N-hétérocycliques sont très nucléophiles. Il en existe différents types, dont les plus développés sont les imidazol-2-ylidènes (1) et les imidazolin-2-ylidènes (2).

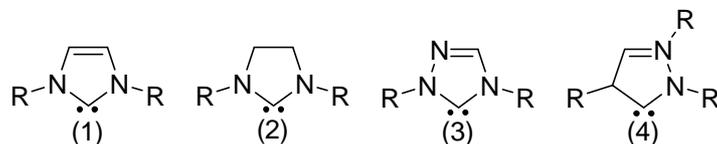


Figure III-9 – Représentation des différents types de carbènes N-hétérocycliques

Nous nous limiterons ici à une description sommaire de ces deux types de carbènes N-hétérocycliques.

### III.2.3.1 Stabilité des carbènes N-hétérocycliques

#### III.2.3.1.1 Les imidazol-2-ylidènes

L'exceptionnelle stabilité des imidazol-2-ylidènes s'explique par différents facteurs. Tout d'abord, la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO ce type de carbène est très grande ( $\Delta E_{st} \approx 336$  kJ/mol, soit 3.5 eV),<sup>230</sup> favorisant ainsi largement l'état singulet de la molécule. De plus, la délocalisation des 6 électrons  $\pi$  dans le cycle plan, donc l'aromaticité contribue également à cette stabilisation.<sup>231</sup> Enfin, l'électronégativité et la paire d'électron libre de chaque atome d'azote placé de part et d'autre du centre carbénique permettent, par effet inductif  $\sigma$ -attracteur et mésomère  $\pi$ -donneur, de stabiliser fortement ce type de carbène. Ainsi, il est possible de les isoler et de les caractériser.

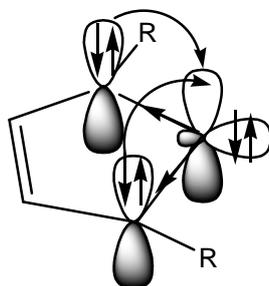


Figure III-10 – Représentation schématique des interactions orbitales dans les carbènes N-hétérocycliques

Arduengo a publié en 1991 la synthèse et la structure du premier carbène N-hétérocyclique isolé stable, le 1,3-di-(1-adamantyl)imidazol-2-ylidène.<sup>232</sup>

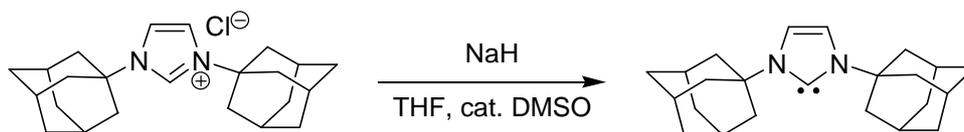
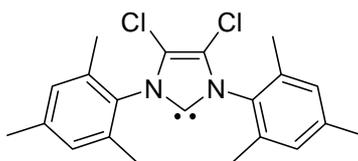


Figure III-11 – Synthèse du premier carbène N-hétérocyclique libre stable

La stabilité de ce carbène isolé s'explique, en plus de tous les facteurs électroniques déjà évoqués, par l'encombrement stérique des substituants sur les atomes d'azote, qui empêche la dimérisation de la molécule. Cependant, l'encombrement stérique des groupements en positions 1 et 3 de l'imidazole n'est pas un facteur déterminant quant à la stabilité du carbène, puisque de nombreux autres carbènes moins encombrés seront synthétisés et caractérisés par la suite.

Ce n'est qu'en 1997 que le premier carbène N-hétérocyclique stable à l'air a été publié.<sup>233</sup>

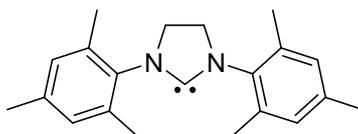


**Figure III-12 – Représentation du premier carbène N-hétérocyclique libre stable à l'air**

L'exceptionnelle stabilité de ce carbène semble provenir des effets  $\sigma$ -attracteur et  $\pi$ -donneur des chlores en positions 4 et 5 de l'imidazole, qui réduisent ainsi la basicité, donc la réactivité, du centre carbénique.

### III.2.3.1.2 Les imidazolin-2-ylidènes

Les imidazolin-2-ylidènes ont tout d'abord été étudiés par Wanzlick dès les années 60.<sup>234</sup> Ils sont légèrement moins stables que leurs analogues insaturés, notamment parce que la délocalisation des électrons  $\pi$  est moins importante, et qu'ils ne sont donc pas aromatiques. Mais un encombrement stérique important en position 1 et 3 permet de compenser cette stabilisation plus faible.<sup>235</sup> Il faudra attendre 1995 pour voir l'apparition du 1<sup>er</sup> carbène N-hétérocyclique saturé isolé et caractérisé, là encore, par Arduengo.<sup>236</sup>



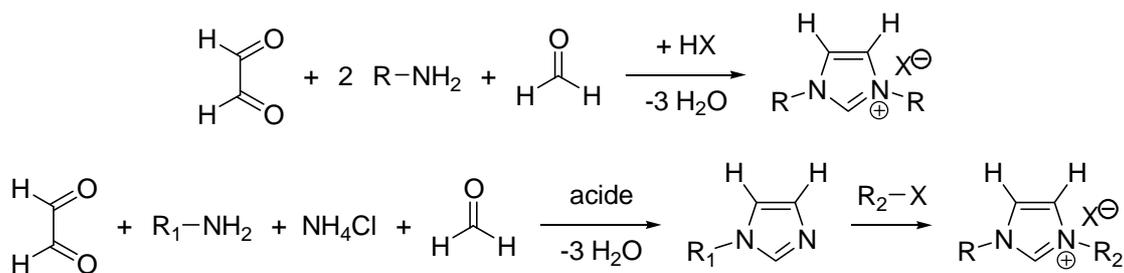
**Figure III-13 – Représentation du premier carbène N-hétérocyclique libre saturé isolé**

### III.2.3.2 Synthèse des carbènes N-hétérocycliques

En plus d'une stabilité exceptionnelle, la synthèse et la fonctionnalisation de ces carbènes N-hétérocycliques sont relativement aisées, et plus particulièrement pour les dérivés de l'imidazole. En effet, non seulement il existe de nombreux imidazoles déjà fonctionnalisés commerciaux, mais encore, la synthèse de nouveaux précurseurs est relativement simple. Il existe différentes voies de synthèse des carbènes.

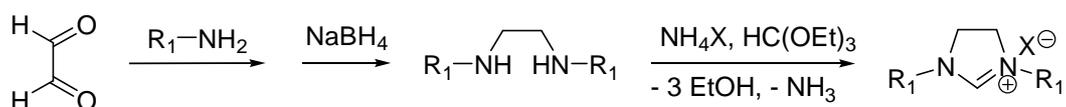
#### III.2.3.2.1 Synthèse des azoliums, suivi d'une déprotonation

Une première approche consiste à synthétiser l'imidazolium à partir du glyoxal, du formaldéhyde et d'une amine primaire.<sup>237, 238</sup> Cette voie permet d'obtenir des imidazoliums monosubstitués, ainsi que des imidazoliums disubstitués de manière symétrique ou non.



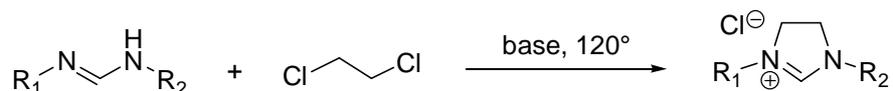
**Figure III-14 – Synthèse d'imidazoliums fonctionnalisés à partir du glyoxal, du formaldéhyde et d'une amine primaire**

La synthèse des imidazoliums est généralement réalisée de manière similaire.<sup>239, 240</sup>



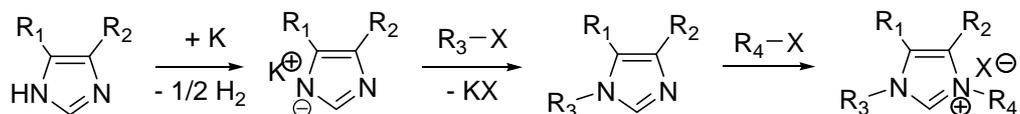
**Figure III-15 – Synthèse d'imidazoliums fonctionnalisés à partir du glyoxal, du formaldéhyde et d'une amine primaire**

Une méthode récemment mise au point par Grubbs consiste à synthétiser une formamidine, qui va ensuite réagir avec le 1,2-dichloro-éthane.<sup>241</sup>



**Figure III-16 – Synthèse d'imidazoliums fonctionnalisés à partir d'une formamidine et du 1,2-dichloro-éthane**

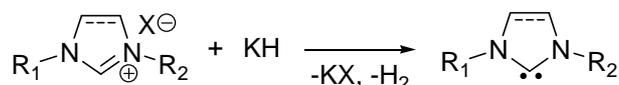
La seconde approche consiste à partir d'un imidazole, déjà fonctionnalisé ou non, à alkyler les positions 1 et 3.<sup>242</sup> L'inconvénient de cette méthode est qu'on ne peut utiliser que des alkyles primaires. L'addition d'alkyles secondaires ou tertiaires conduit principalement à des produits d'élimination.



**Figure III-17 – Synthèse d'imidazoliums fonctionnalisés à partir d'un imidazole**

La déprotonation de ces azoliums par une base telle que KH ou *t*-BuOK dans le THF conduit à la formation des imidazol-2-ylidènes et imidazolin-2-ylidènes correspondants.<sup>232, 236,</sup>

243



**Figure III-18 – Synthèse des carbènes libres à partir des azoliums correspondants par utilisation d'une base forte**

### III.2.3.2.2 Autres voies de synthèse des imidazol-2-ylidènes

Kuhn et son groupe ont développé une autre voie de synthèse du carbène, à partir d'imidazol-2-thiones.<sup>244, 245</sup>

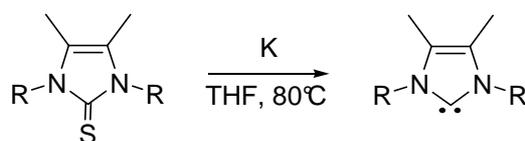


Figure III-19 – Synthèse des carbènes libres à partir des imidazol-2-thiones correspondant

### III.2.3.2.3 Autres voies de synthèse des imidazolin-2-ylidènes

D'autres procédés ont récemment été mis au point pour la synthèse, *in situ*, d'imidazolin-2-ylidènes par simple chauffage.<sup>246, 247</sup>

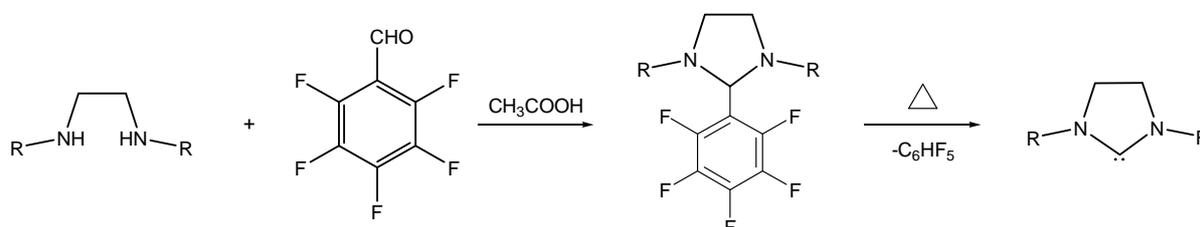


Figure III-20 – Synthèse du carbène libre à partir du 2,3,4,5,6-pentafluorobenzène imidazolidine correspondant

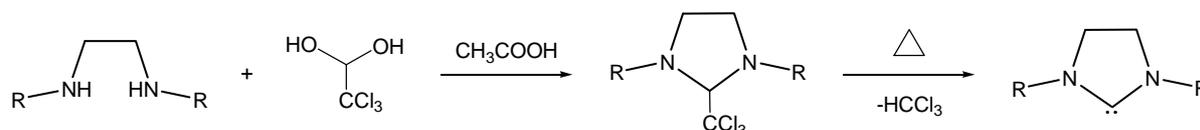


Figure III-21 – Synthèse du carbène libre à partir du trichlorométhyle imidazolidine correspondant

## III.2.4 Utilisation des carbènes N-hétérocycliques en chimie organique

Les carbènes N-hétérocycliques sont utilisés depuis la fin des années 50 en chimie organique, aussi bien comme réactif nucléophile que comme catalyseur. Nous nous limiterons à des exemples où le carbène utilisé est un dérivé de l'imidazole.

### III.2.4.1 Le carbène N-hétérocyclique comme nucléophile

La principale réaction utilisant les carbènes N-hétérocycliques en chimie organique est l'addition de ces nucléophiles sur des électrophiles insaturés tels que les alcènes, les alcynes, les isocyanates, les tétrazines...

Un bon exemple est la cycloaddition [4+2] d'un carbène N-hétérocyclique sur un isocyanate de vinyle.<sup>248</sup>

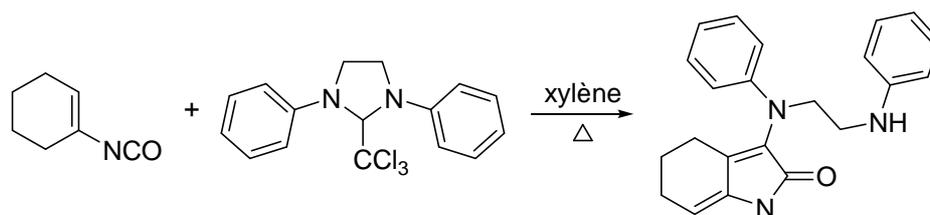


Figure III-22 – Cycloaddition [4+2] d'un carbène N-hétérocyclique sur le cyclohexène isocyanate

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

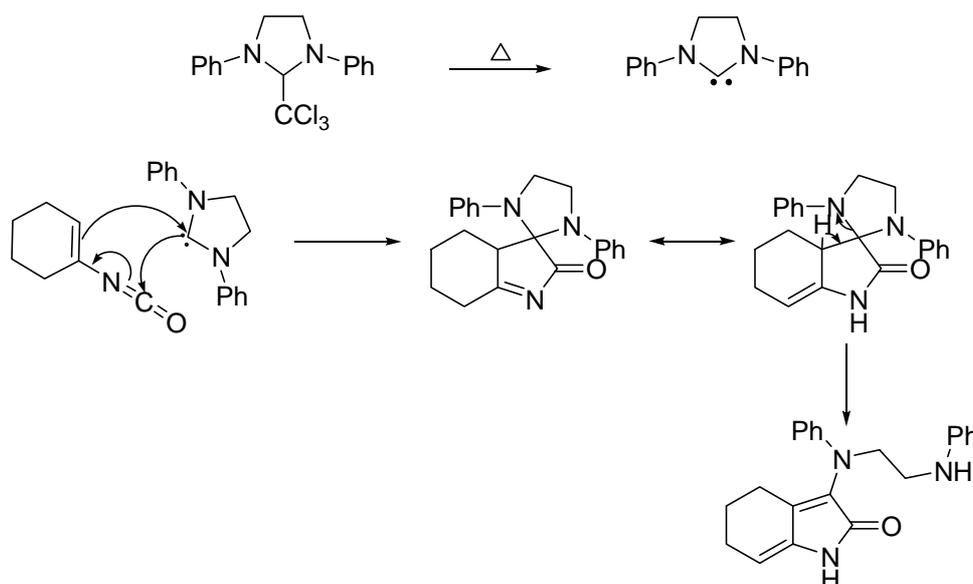


Figure III-23 – Mécanisme de la cycloaddition [4+2] d'un carbène N-hétérocyclique sur le cyclohexène isocyanate

### III.2.4.2 Le carbène N-hétérocyclique comme catalyseur

Il existe plusieurs exemples de réactions de type Unpolung utilisant un carbène N-hétérocyclique comme catalyseur. Le carbone aldéhydique, traditionnellement électrophile est, dans cette réaction, utilisé comme nucléophile.

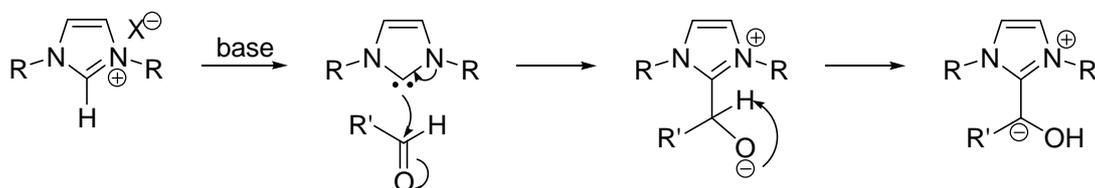


Figure III-24 – Réaction de type Unpolung sur un carbone aldéhydique

Un premier exemple de réaction est la réaction de benzoïnation qui permet de synthétiser des  $\alpha$ -hydroxycétone, sans utiliser de cyanures, et dont le mécanisme est le suivant.

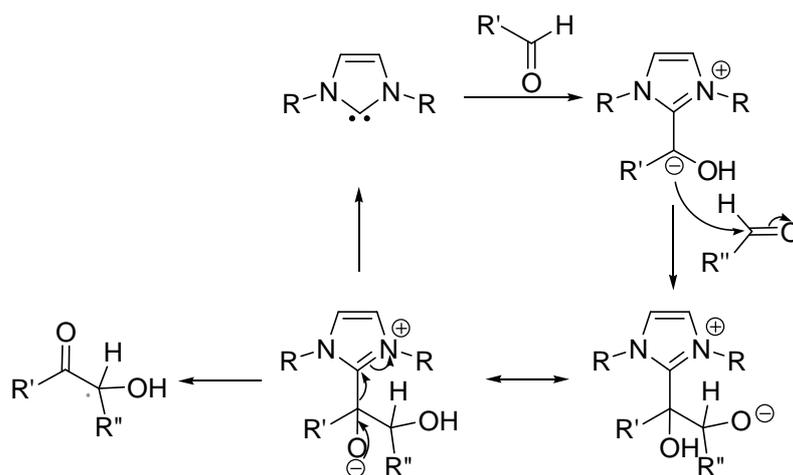


Figure III-25 – Mécanisme de la réaction de benzoïnation catalysée par un carbène

La condensation d'un aldéhyde aliphatique sur une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée, appelée réaction de Michael-Stetter, se fait selon le même mécanisme.<sup>230</sup>

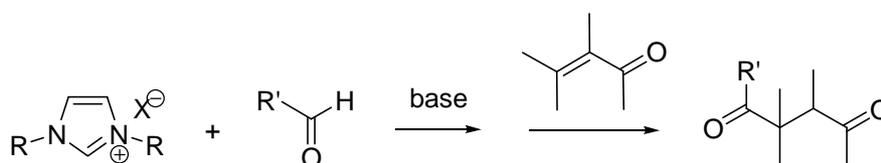


Figure III-26 – Réaction de Michael-Stetter catalysée par un carbène

Des versions asymétriques ont également été développées.<sup>249, 250</sup>

Les carbènes N-hétérocycliques peuvent également être utilisés pour catalyser des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques.<sup>251</sup>

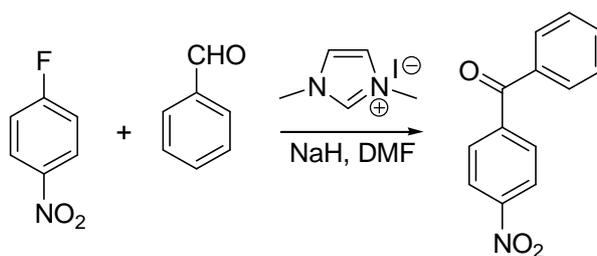


Figure III-27 – Substitution Nucléophile Aromatique catalysée par un carbène

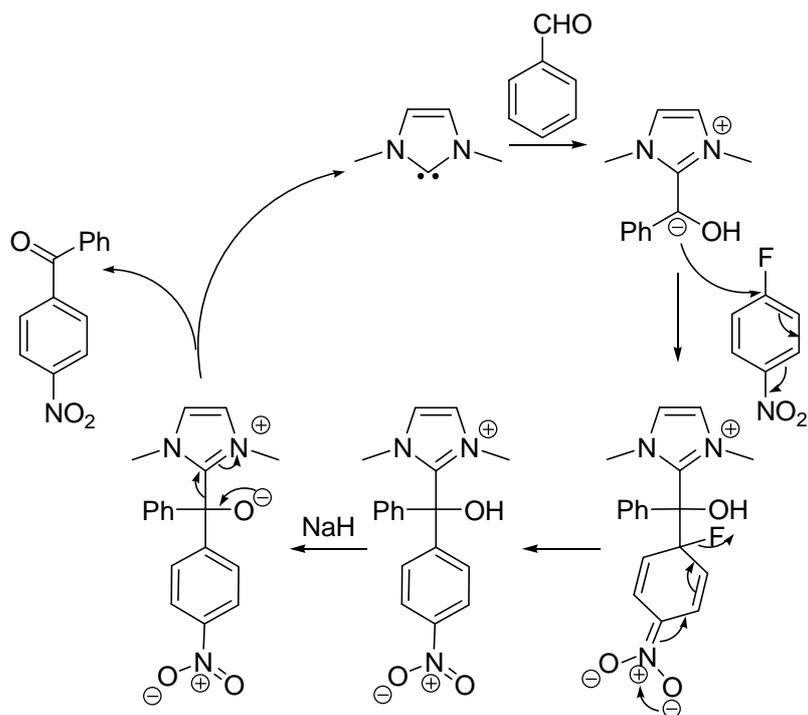


Figure III-28 – Mécanisme de la réaction de Substitution Nucléophile Aromatique catalysée par un carbène

Ils peuvent, enfin, être utilisés dans des réactions de trans-estérification.<sup>252, 253</sup>

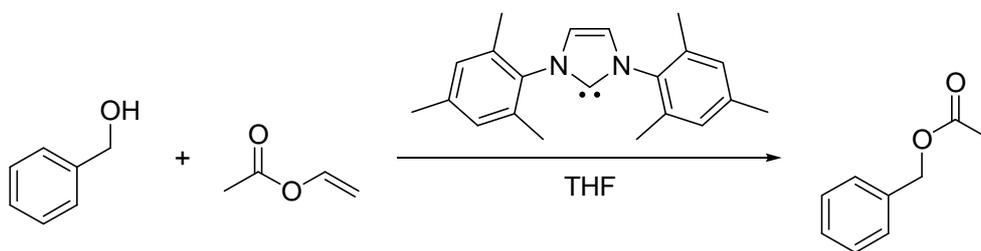


Figure III-29 Réaction de trans-estérification catalysée par un carbène

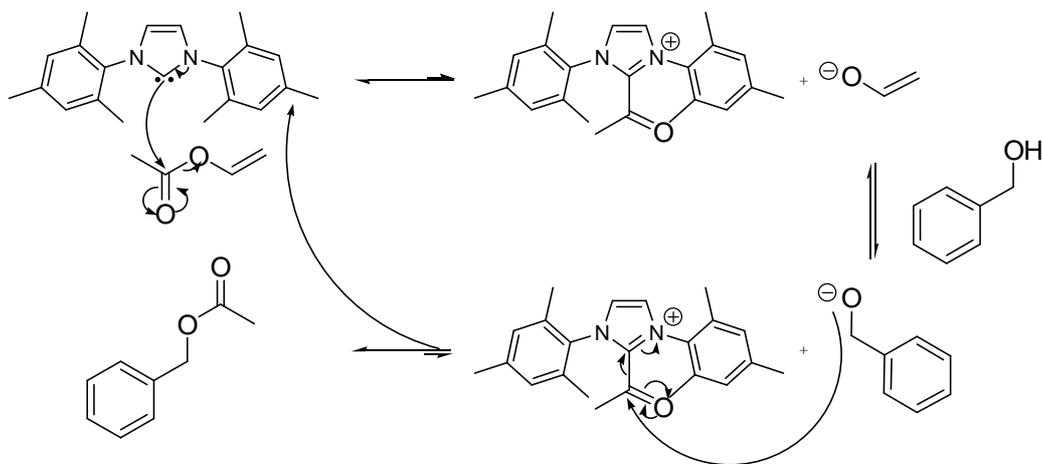


Figure III-30 – Mécanisme de la réaction de trans-estérification

### III.2.5 Les carbènes N-hétérocycliques : ligands de choix en chimie de coordination

Les carbènes N-hétérocycliques peuvent former, avec de nombreux métaux, des complexes utilisés pour catalyser toutes sortes de réactions en milieu homogène. Depuis la publication du premier complexe en 1968,<sup>254</sup> ces carbènes sont devenus des ligands incontournables en chimie organométallique,<sup>26, 42</sup> au même titre que les phosphines.<sup>27, 43, 96</sup> La comparaison entre les carbènes et les phosphines (propriétés, synthèse du ligand et du complexe métallique, dégradation du complexe, effets des substituants...) ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études.<sup>255</sup>

#### III.2.5.1 Propriétés des ligands

Les propriétés remarquables de ces carbènes en ont fait un ligand de choix. Ce sont des ligands L, neutres, donateurs de deux électrons, excellent  $\sigma$ -donneur, tout comme les phosphines et faible  $\pi$ -accepteur.<sup>256</sup> Différentes études menées récemment ont démontré que les carbènes N-hétérocycliques sont de bien meilleurs  $\sigma$ -donneurs que les phosphines trialkyles, même les plus basiques.<sup>257, 258</sup> Cette liaison C-M est assez longue ( $>210$  pm), suggérant ainsi qu'il n'y a pas ou peu de rétrodonation du métal vers le carbène,<sup>259, 260</sup> contrairement aux carbènes de type Fischer. Cette faible rétrodonation s'explique par le fait que les paires libres des atomes d'azote de l'imidazole interagissent déjà avec l'orbitale vacante  $p_{\pi}$ , plaçant par là même la LUMO du carbène « hors de portée » :

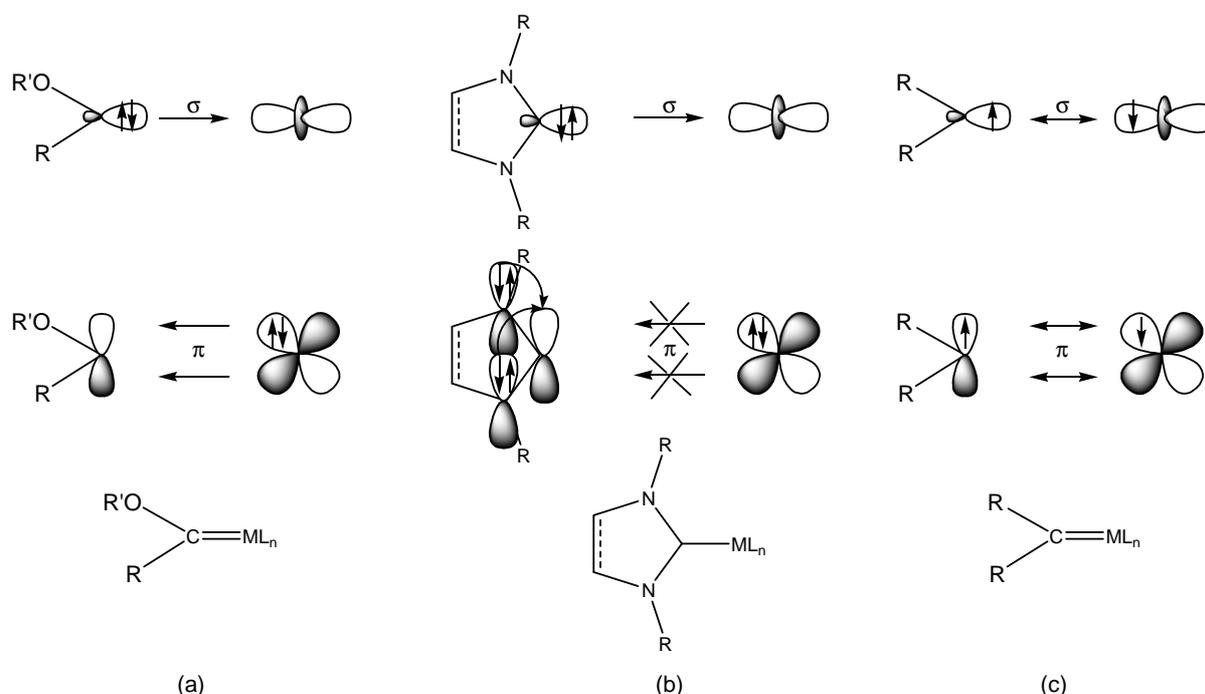


Figure III-31 - Représentation schématique des liaisons carbènes – Métal dans (a) les carbènes de Fischer, (b) les carbènes N-hétérocycliques et (c) les carbènes de Schrock

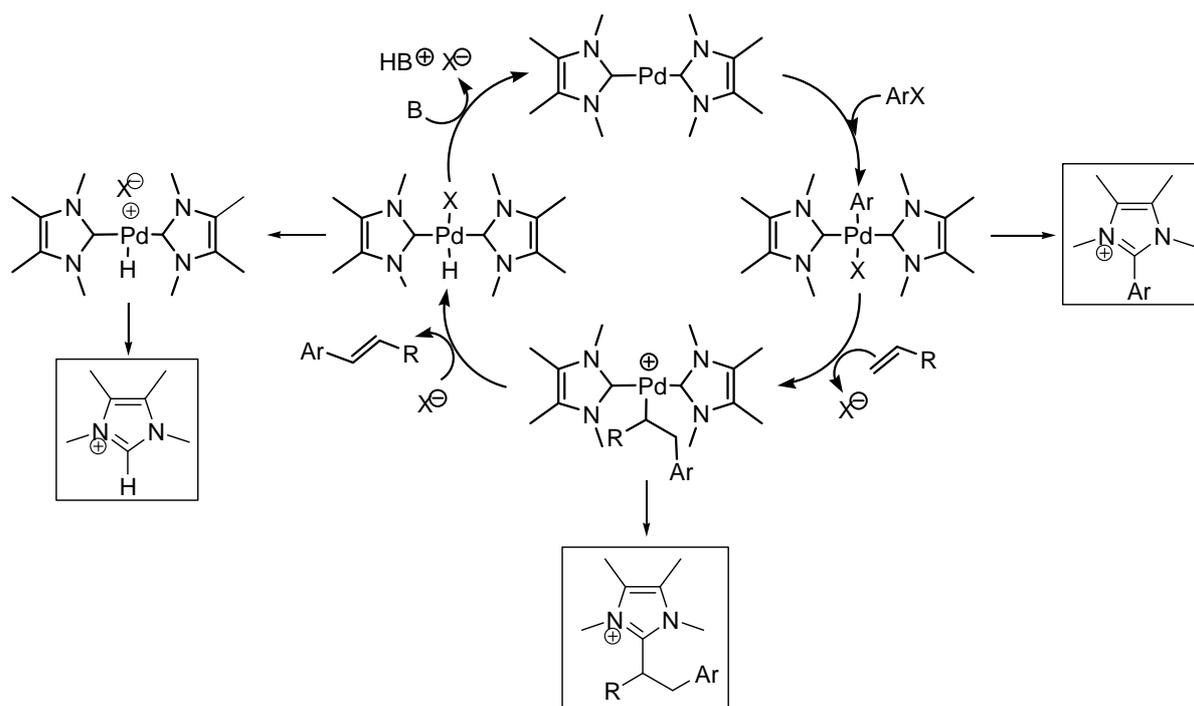
Cette faible rétro-donation permet également de former des complexes avec des métaux comme le titane, qui forment habituellement des carbènes de type Schrock.

La liaison carbène-métal est donc très forte et le complexe formé extrêmement stable aussi bien à l'air, qu'à la chaleur, à l'oxydation et à l'eau. Les catalyseurs peuvent ainsi être utilisés à haute température, contrairement aux complexes contenant des phosphines, dont la liaison phosphore-métal se dissocie plus facilement provoquant une désactivation du catalyseur.<sup>261</sup> De plus, cette stabilité exceptionnelle des complexes permet de n'utiliser qu'un équivalent de ligand, alors que les phosphines sont généralement utilisées en excès, pour éviter la dissociation de ce ligand. Enfin, la liaison métal-carbène est plus forte pour des substituants alkyles en position 1 et 3 de l'imidazolylidène, que pour des substituants aryles de même taille. En effet, la présence de groupements alkyles renforce le caractère  $\sigma$ -donneur du carbène et permet un meilleur recouvrement des orbitales.<sup>261</sup>

Grâce à la fonctionnalisation des carbènes N-hétérocycliques, il est, enfin, possible de synthétiser des catalyseurs solubles dans l'eau, immobilisables (résine, polymère,<sup>262</sup> liquides ioniques<sup>263-265</sup> ...) et surtout chiraux, avec peu de changement de la réactivité du centre et du complexe carbénique. Ceci ne s'applique pas pour les phosphines, puisque le changement de substituant peut avoir un effet stérique et/ou électronique important sur l'effet donneur du phosphore, auquel il est directement rattaché.<sup>255</sup>

Il existe cependant quelques exemples de décomposition de catalyseurs, quelque soit le métal utilisé. Il existe deux mécanismes principaux de dégradation des complexes, qui ont été très largement illustrés dans une revue parue en 2004.<sup>266</sup>

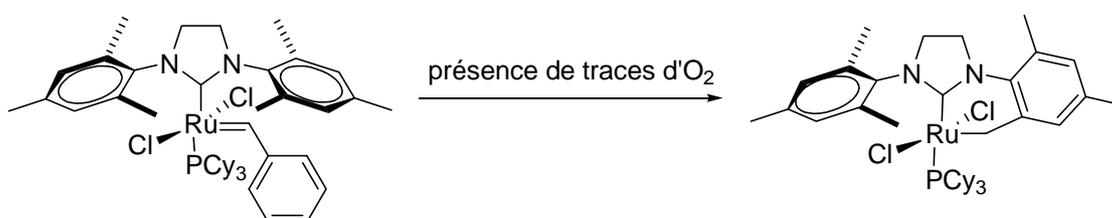
Le premier mécanisme, et le plus répandu, est l'élimination réductrice entre le carbène N-hétérocyclique et un ligand alkyle, aryle ou acyle en position *cis*. Cette élimination est favorisée par la présence de ligands encombrés ou d'une charge positive sur le métal, tandis que la présence de ligands riches en électrons permet de diminuer ce phénomène. L'exemple ci-dessous illustre parfaitement les différentes éliminations réductrices possibles lors d'un cycle catalytique. Les produits de l'élimination sont les espèces encadrées :



**Figure III-32 – Mécanismes de décomposition du complexe carbénique par éliminations réductrices**

Malgré la décomposition possible du catalyseur, la plupart des catalyseurs gardent tout de même une bonne activité. Les complexes contenant des ligands carbéniques bi- ou tridentates sont moins sujets à la décomposition que les monodentates, probablement grâce à la rigidité conformationnelle imposée par les ligands, qui empêche le complexe d'adopter une configuration *cis* propice à l'élimination.

Le deuxième mécanisme de décomposition du complexe est l'activation de liaisons C-H ou C-C des substituants en position 1 et 3 de l'imidazolylidène. En effet, le carbène étant un excellent  $\sigma$ -donneur, la densité électronique autour du métal est importante. De plus, la distance métal-C ou métal-H est assez faible à cause de l'encombrement stérique des substituants du carbène. Un exemple d'activation C-H en présence d'air a été décrit par Grubbs.<sup>267</sup>



**Figure III-33 – Décomposition du catalyseur de Grubbs par activation d'une liaison C-H d'un substituant du ligand carbénique**

### III.2.5.2 Synthèse des complexes métalliques

Les carbènes N-hétérocycliques peuvent former des complexes avec tous types de métaux (alcalins, alcalino-terreux, métaux des blocs p, d ou f). Il existe de nombreuses voies de synthèse de ces complexes, dont les plus utilisées sont les suivantes.

#### III.2.5.2.1 Génération du carbène *in situ* par déprotonation par une base puis métallation

Cette méthode est probablement la plus générale. Les bases les plus utilisées sont tBuOK et les hydrures métalliques.<sup>232, 236, 268</sup>

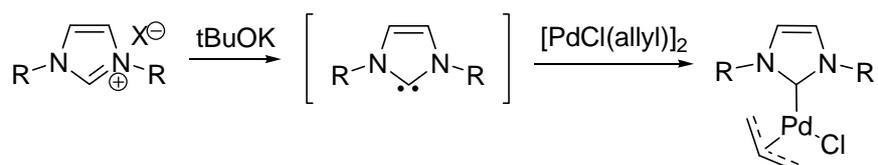


Figure III-34 – Synthèse du complexe métallique par déprotonation de l'imidazolium par une base forte suivie de la métallation

#### III.2.5.2.2 Formation d'un précurseur neutre, génération *in situ* du carbène par chauffage puis métallation

Il existe différents précurseurs qui permettent de générer le carbène *in situ* par simple chauffage, qui est alors métallé.<sup>240, 246, 267, 269</sup>

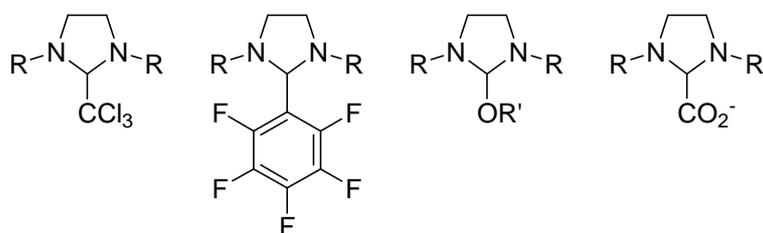


Figure III-35 – Représentation de différents précurseurs permettant de générer un carbène *in situ* par simple chauffage

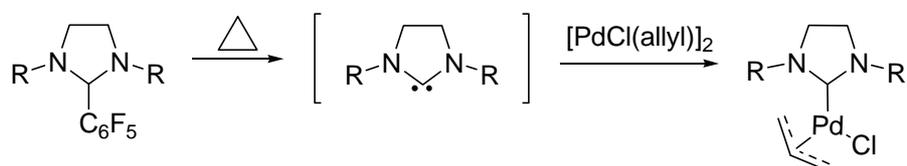
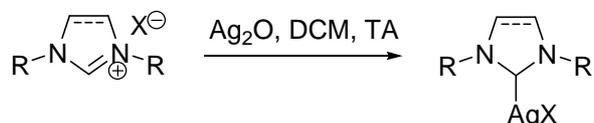


Figure III-36 – Synthèse du complexe métallique par chauffage d'un précurseur neutre suivi de la métallation

Certaines réactions réalisées de cette manière peuvent même être effectuées à l'air libre.<sup>246</sup>

### III.2.5.2.3 Génération du carbène par déprotonation *in situ* et métallation par des anions basiques métallés.

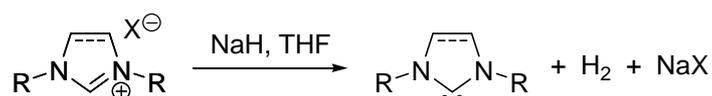
Le meilleur exemple est la formation des complexes d'argent par simple addition d'un sel d'argent sur l'imidazol(in)ium dans le dichlorométhane à température ambiante.<sup>270, 271</sup>



**Figure III-37 – Synthèse du complexe métallique par déprotonation puis métallation de l'azolium par un anion basique métallé**

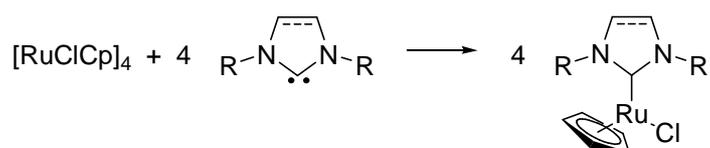
### III.2.5.2.4 Isolation du carbène puis métallation

La méthode la plus générale consiste à déprotoner le carbène par une base telle que NaH, puis le sel NaX formé est filtré et le solvant évaporé. Le carbène obtenu peut alors être directement métallé.



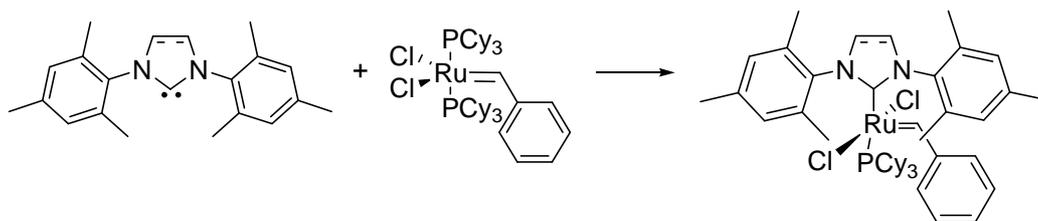
**Figure III-38 – Synthèse du carbène libre par déprotonation par une base forte**

Les précurseurs imidazoliums précédemment cités permettent également d'isoler le carbène simplement par chauffage. La métallation peut ensuite se faire de différentes manières, par clivage de complexes dimériques ou de clusters. Par exemple, l'addition de quatre équivalents de carbène libre sur le complexe de ruthénium [RuClCp]<sub>4</sub>.<sup>272</sup>



**Figure III-39 – Synthèse du complexe métallique par clivage d'un cluster par un carbène libre**

Une autre méthode de métallation consiste à faire un échange entre un ligand d'un complexe métallique et un carbène N-hétérocyclique encombré. Les ligands les plus couramment utilisés pour ces échanges sont les phosphines, puisque l'échange se fait rapidement dans des conditions très douces. Un excellent exemple est celui de la formation du catalyseur de Grubbs de seconde génération utilisé pour la métathèse des oléfines.<sup>240, 273</sup>

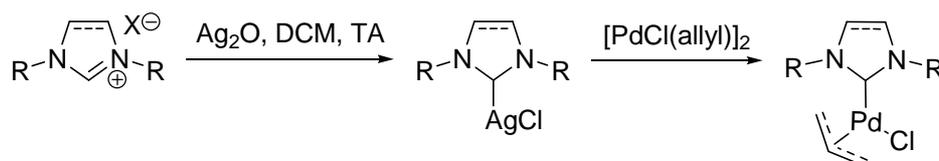


**Figure III-40 – Synthèse du catalyseur de Grubbs par échange d'un ligand phosphine par un carbène libre**

Le nombre de ligand phosphine échangé dépend du nombre d'équivalent de carbène ajouté. D'autres types de ligands peuvent être déplacés : monoxyde de carbone, molécules de solvant, amines ou oléfines.<sup>268</sup>

### III.2.5.2.5 Transmétallation

La transmétallation est une méthode très efficace, qui permet, généralement à partir du complexe d'argent, d'obtenir toutes sortes de complexes avec différents métaux à différents degrés d'oxydation : Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru.<sup>269, 271, 274</sup>



**Figure III-41 – Synthèse du complexe métallique par transmétallation**

Cette réaction peut généralement se faire à l'air et en présence d'eau, et fonctionne mieux avec des carbènes insaturés qu'avec des carbènes saturés.

### III.2.5.3 Utilisation en catalyse

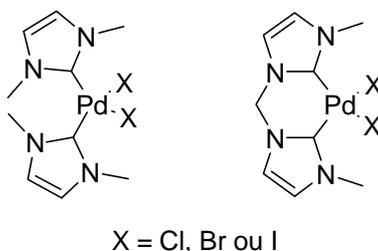
La première publication relatant l'utilisation de complexes métalliques ayant un ligand carbène N-hétérocyclique remonte à 1995.<sup>275</sup> Les principales réactions utilisant ce type de ligand sont les réactions de couplage.<sup>26, 276</sup>

Les principaux avantages de ces catalyseurs sont qu'ils permettent souvent d'augmenter les vitesses de réaction et les rendements, tout en diminuant la température de réaction, et ce avec d'excellents « turn-over numbers », parfois supérieurs à  $1 \cdot 10^6$ . Ils permettent également de faire réagir avec de bons rendements des composés, notamment des dérivés chlorés, qui jusque là était peu voire pas réactifs. Certains ont même été décrits comme étant les catalyseurs les plus efficaces découverts jusqu'à maintenant pour des réactions très utilisées comme la métathèse des oléfines. Les dérivés imidazol-2-ylidènes, meilleurs  $\sigma$ -donneur que leurs analogues insaturés, permettent généralement de former des catalyseurs avec de meilleures activités, mais qui sont généralement moins stables.<sup>240, 277</sup>

L'utilisation des carbènes N-hétérocycliques pour la réaction de Suzuki-Miyaura a déjà été évoquée dans le chapitre I.

### III.2.5.3.1 Réactions de couplages de Heck

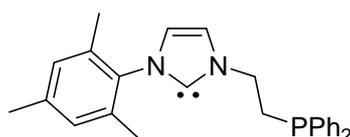
La première publication sur l'activité catalytique des complexes de carbènes N-hétérocycliques décrivait une réaction de couplage de Heck.<sup>275</sup>



**Figure III-42 – Premiers complexes métalliques carbéniques utilisée pour catalyser la réaction de Heck**

L'utilisation de ce catalyseur permet non seulement de réaliser des couplages aussi bien sur des bromures que sur des chlorures d'aryles, mais aussi d'utiliser des charges catalytiques extrêmement faibles. En effet, dans le cas des dérivés bromés, 0.001% de catalyseurs suffisent pour avoir des rendements quantitatifs, tandis que seulement 0.1 à 1% sont nécessaires pour les dérivés chlorés.

Un autre type de complexe a été très utilisé pour ce type de couplage. Il s'agit de complexes de palladium ayant un ligand carbène et un ligand phosphine.<sup>278, 279</sup>

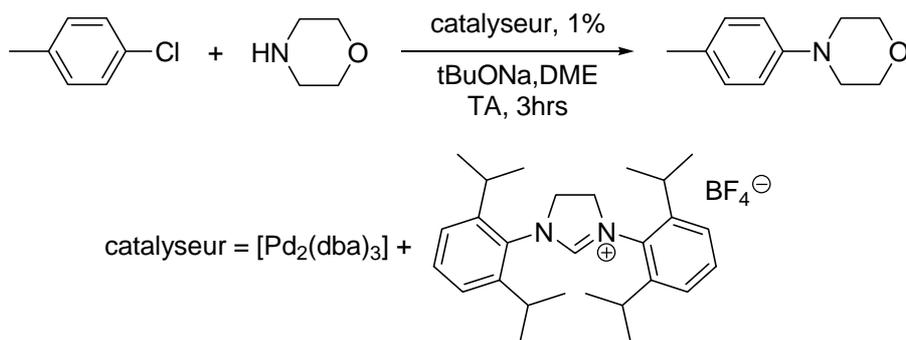


**Figure III-43 – Complexe métallique mixte carbène-phosphine utilisé pour catalyser la réaction de Heck**

Le carbène permet de stabiliser le complexe grâce à la liaison métal-carbène tandis que la phosphine augmente l'activité catalytique du complexe. En effet, la dissociation de la phosphine permet de former plus facilement l'espèce catalytique active à 14 électrons.

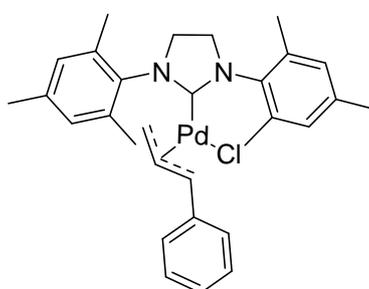
### III.2.5.3.2 Réaction de Buchwald-Hartwig

L'utilisation des complexes de carbènes N-hétérocycliques a principalement permis d'augmenter les vitesses de réaction et d'étendre la réaction à des réactifs chlorés et avec des charges de catalyseurs très faibles. Un des meilleurs systèmes a été développé par le groupe de Hartwig et permet d'obtenir des rendements de couplage quasi-quantitatif à température ambiante sur des dérivés chlorés, dans des temps relativement courts.<sup>280</sup>



**Figure III-44 – Réaction de Buchwald-Hartwig catalysée par un complexe métallique carbénique**

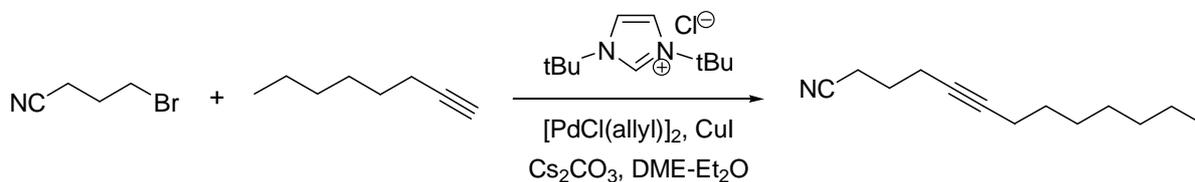
Un autre catalyseur, développé par Nolan, permet maintenant de réaliser cette même réaction en 5 minutes.<sup>45</sup>



**Figure III-45 – Complexe métallique carbénique utilisé pour la réaction de Buchwald-Hartwig**

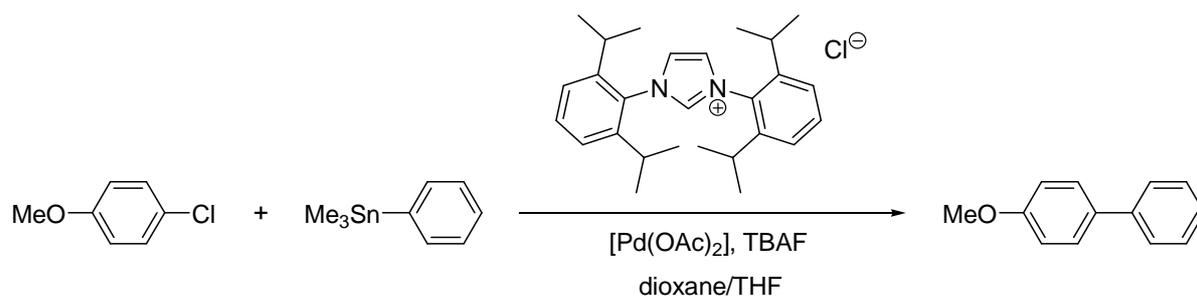
### III.2.5.3.3 Autres réactions de couplage

La plupart des catalyseurs actifs pour les réactions de Heck et de Suzuki le sont aussi pour la réaction de Sonogashira.<sup>276</sup> L'utilisation de complexes de carbènes N-hétérocycliques comme catalyseurs a principalement permis de développer le couplage d'alcynes avec des dérivés alkyles bromés ou iodés dans des conditions relativement douces.<sup>281</sup>



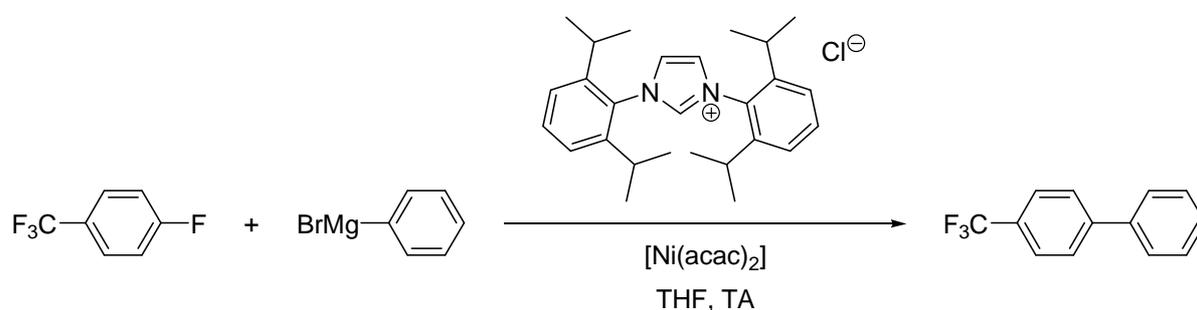
**Figure III-46 – Réaction de Sonogashira catalysée par un complexe métallique carbénique**

Le couplage de Stille a également pu être amélioré grâce aux carbènes N-hétérocycliques, notamment en permettant de réaliser des couplages de chlorures d'aryles, et en augmentant les vitesses de réaction.<sup>276, 282, 283</sup>



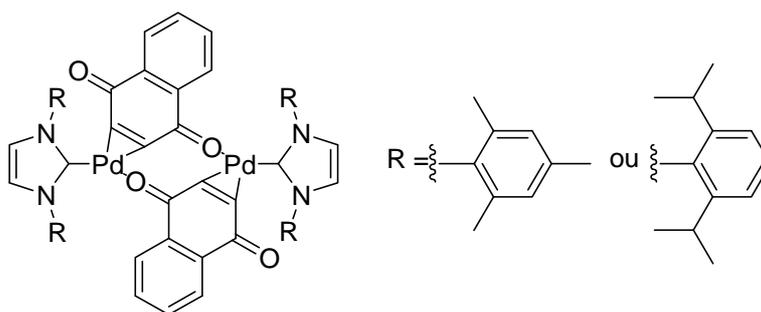
**Figure III-47 – Réaction de Stille catalysée par un complexe métallique carbénique**

Enfin, les catalyseurs de nickel ont permis de réaliser à température ambiante des couplages de Kumada avec des dérivés d'aryles chlorés,<sup>284, 285</sup> et même fluorés.<sup>286</sup> C'est le premier exemple d'activation d'une liaison C-F lors d'un couplage C-C.



**Figure III-48 – Réaction de Kumada catalysée par un complexe métallique carbénique**

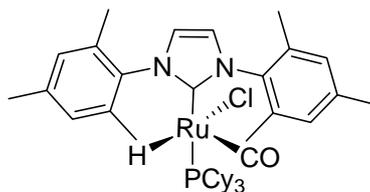
Depuis, des catalyseurs de palladium ont également permis de coupler des chlorures d'alkyle avec des réactifs de Grignard à température ambiante et en moins d'une heure.<sup>287</sup>



**Figure III-49 – Complexes métalliques carbéniques utilisés pour catalyser la réaction de Kumada**

#### III.2.5.3.4 Hydrogénation des oléfines

Il existe différents complexes de carbène N-hétérocyclique permettant d'hydrogéner des alcènes et donnant de meilleurs rendements que les catalyseurs classiques à plus haute température. Le meilleur d'entre eux est un catalyseur de ruthénium, obtenu par simple échange de ligand avec un  $\text{PCy}_3$ .<sup>288</sup>



**Figure III-50 – Complexe métallique carbénique utilisé pour catalyser l’hydrogénation des oléfines**

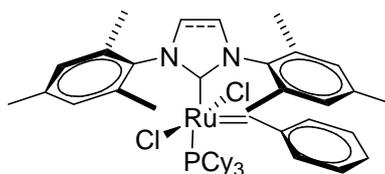
Des TOFs de l’ordre de  $24000 \text{ h}^{-1}$  sont obtenus à  $100^\circ\text{C}$  sous 4 bars de  $\text{H}_2$ , légèrement supérieurs à ceux obtenus pour le catalyseur classique  $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  à la même température soit  $21500 \text{ h}^{-1}$ . L’addition d’un co-catalyseur  $\text{HBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$  permet d’augmenter encore l’activité du catalyseur, probablement à cause de la formation du composé  $\text{HPCy}_3^+\text{BF}_4^-$  et donc du complexe à 14 électrons  $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{dimésitylimidazol-2-ylidène})]$ , qui est l’espèce catalytique active.

Des catalyseurs de palladium ont également été utilisés avec de bons rendements pour cette réaction.<sup>289</sup>

### III.2.5.3.5 Métathèse

La métathèse des oléfines est probablement la réaction qui a connu les plus grandes avancées grâce aux carbènes N-hétérocycliques. En effet, les catalyseurs développés avec des complexes de ruthénium ayant un ligand carbénique sont considérés comme étant les meilleurs existants à ce jour, notamment depuis les travaux de Grubbs, de Nolan et d’Herrmann à la fin des années 90.<sup>240, 273, 290</sup>

Le catalyseur de Grubbs dit de 1<sup>ère</sup> génération  $[\text{Ru}(\text{CH}=\phi)\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  présentait une meilleure stabilité mais une moins bonne activité que les catalyseurs utilisés précédemment.<sup>291</sup> C’est pourquoi une seconde génération de catalyseur ayant un ligand carbène N-hétérocyclique a été synthétisée par simple substitution d’un ligand phosphine, augmentant ainsi la stabilité et surtout la réactivité de ces catalyseurs. En effet, après dissociation de  $\text{PCy}_3$ , l’espèce active à 14 électrons formée va s’associer extrêmement rapidement avec l’oléfine et ainsi initier le processus catalytique, alors que son analogue phosphine va préférentiellement s’associer avec une phosphine libre pour reformer le complexe initial à 16 électrons.<sup>292</sup> Les meilleurs catalyseurs ont été développés en 1999 par Grubbs et Nolan simultanément pour le dérivé insaturé<sup>273, 290</sup> et par Grubbs seul pour le dérivé saturé.<sup>240</sup>

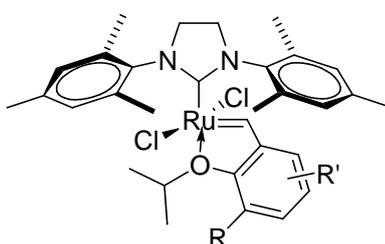


**Figure III-51 – Catalyseur de Grubbs de 2<sup>nd</sup>e génération**

De nombreux autres complexes substitués différemment en position 1 et 3 de l'imidazole, ont été depuis synthétisés et caractérisés, et leurs activités ont été comparées.<sup>293</sup> Il apparaît que les activités catalytiques de ces complexes dépendent fortement du solvant de réaction utilisé, puisque les complexes ayant des substituants aryles ont une meilleure activité dans le toluène, tandis que les solvants chlorés favorisent l'activité des complexes avec des substituants alkyles. En effet, il existe, par exemple pour le complexe ci-dessus, une interaction stabilisante  $\pi$ - $\pi$  entre le mésityle de l'imidazole et le benzylidène du ruthénium, diminuée par l'interaction toluène-mésityle, favorisant ainsi une plus grande liberté conformationnelle et une meilleure activité catalytique du complexe.

L'autre conclusion de cette étude est qu'aucun des catalyseurs étudiés n'est optimal pour tous les types de métathèse (« ring-closing/ring-opening metathesis, acyclic diene metathesis, ring opening metathesis polymerisation, cross-coupling metathesis »), mais qu'il faut adapter les substituants pour obtenir le meilleur catalyseur pour chaque type de réaction. La encore, les complexes de carbènes saturés, et plus particulièrement le complexe illustré figure III.52, semblent être de meilleurs catalyseurs que leurs analogues insaturés pour la métathèse, mais sont moins stables.

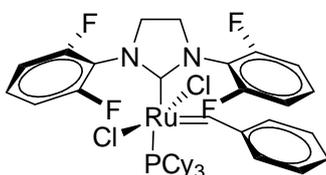
La stabilité de ces complexes de ruthénium a été augmentée grâce à l'utilisation d'un ligand chélatant, l'isopropoxybenzylidène.<sup>294</sup>



**Figure III-52 – Catalyseur de Hoveyda**

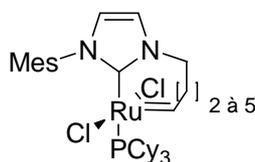
L'encombrement stérique induit par la présence d'un groupement R en *ortho* du groupement isopropoxyle diminue la force de la liaison Ru-O, favorisant ainsi la dissociation du ligand et la formation du complexe actif à 14 électrons. De même, la nature et la position du groupement R' vont influencer sur la force de la liaison Ru-O et l'activité du catalyseur.<sup>295</sup>

Tous les catalyseurs chiraux ainsi que la plupart des complexes de ruthénium ont fait l'objet d'une revue parue en 2005.<sup>296</sup> Récemment, l'activité des catalyseurs de ruthénium avec un ligand carbène N-hétérocyclique a encore été améliorée, grâce à l'interaction du métal avec un fluor, qui permet de diminuer l'énergie d'activation de la dissociation de la phosphine et de former ainsi plus rapidement l'espèce active à 14 électrons.<sup>297</sup>



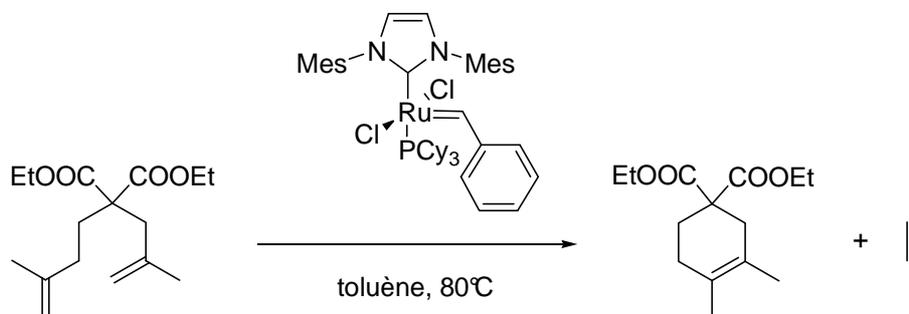
**Figure III-53 – Catalyseur de Grubbs amélioré**

Enfin, des catalyseurs cycliques Ru-alkylidène ont récemment fait leur apparition et ont montré une activité particulièrement élevée dans les réactions de polymérisation.<sup>298</sup>



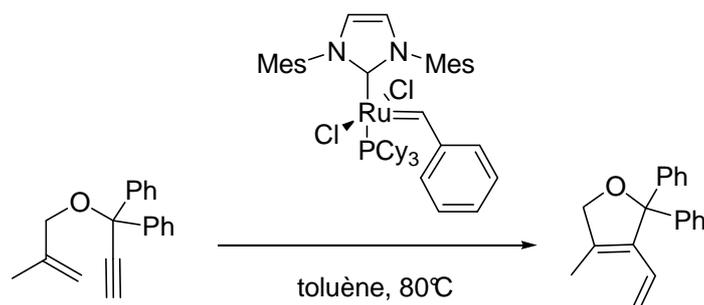
**Figure III-54 – Catalyseurs cycliques de Grubbs**

Tous ces catalyseurs de ruthénium peuvent être utilisés pour catalyser toutes sortes de réaction de métathèse. Il faut cependant noter que leur activité dépend fortement de la nature du complexe, du solvant et des oléfines utilisés. Néanmoins, leur principal avantage est que leur activité peut être optimisée pour chaque réaction par une simple variation des propriétés stériques ou électroniques du ligand carbénique. L'utilité de ces catalyseurs est particulièrement évidente pour deux types de réaction.<sup>296</sup> La première est la métathèse par fermeture de cycle, qui permet d'obtenir des carbocycles et des hétérocycles de tailles variées avec des alcènes tétrasubstitués.



**Figure III-55 – Métathèse par fermeture de cycle catalysée par un complexe métallique carbénique**

La seconde est la cycloisomérisation intramoléculaire d'énynes, difficile à réaliser avec des catalyseurs ne contenant pas de ligands carbéniques.<sup>299</sup>

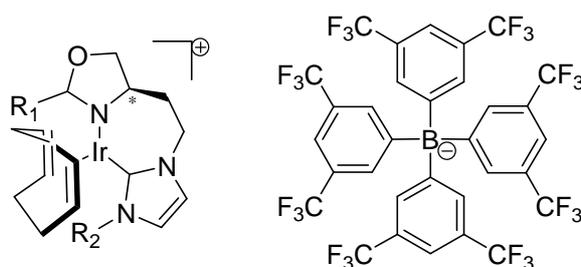


**Figure III-56 – Cycloisomérisation intramoléculaire d'énynes catalysée par un complexe métallique carbénique**

### III.2.5.3.6 Catalyse asymétrique

L'utilisation des complexes de carbènes N-hétérocycliques en catalyse asymétrique a fait l'objet de publications de plus en plus nombreuses.<sup>300</sup>

Un bon exemple est celui d'un catalyseur d'iridium ayant un ligand bifonctionnel, inspiré du catalyseur de Crabtree : un carbène nucléophile d'un côté et un oxazoline électrophile de l'autre. Le complexe obtenu permet de catalyser une réaction d'hydrogénation d'alcènes trisubstitués même à 25°C avec seulement 0.6% mol de catalyseur, et avec des excès énantiomériques allant jusqu'à 99%.<sup>301</sup>



**Figure III-57 – Complexe métallique carbénique asymétrique utilisé pour catalyser l'hydrogénation d'alcènes**

La majorité des catalyseurs développés depuis sont des complexes de rhodium ou d'iridium, et sont utilisés pour des réactions de Diels Alder,<sup>302</sup> d'hydrogénation,<sup>303</sup> d'hydrosilylation...<sup>304</sup>

### III.2.5.3.7 Autres réactions

Il existe de nombreuses autres réactions catalysées par des complexes de carbènes N-hétérocycliques : arylation d'amides, hydrosilylation, hydroformylation, cyclopropanation

d'oléfines, alkylation d'aldéhydes, réduction d'aryles halogénés, polymérisation...<sup>42</sup> Une description exhaustive de ces réactions et des catalyseurs utilisés dépasserait très largement le cadre de ce manuscrit, et ne sera donc pas réalisée.

### **III.3. Conclusion**

Les carbènes N-hétérocycliques présentent donc de nombreux avantages. En plus de leur exceptionnelle stabilité et de leur synthèse relativement simple, ces carbènes peuvent être utilisés aussi bien en chimie organique, comme nucléophile ou comme catalyseur, qu'en chimie organométallique, comme ligand pour la catalyse.

Les complexes métalliques porteurs d'un ligand carbénique peuvent être obtenus relativement simplement et sont extrêmement robustes. Tout comme les phosphines, ces ligands ont fait l'objet d'un nombre important d'études et de publications, et ont été utilisés dans de très nombreuses réactions comme les couplages C-C ou C-N, ou la métathèse des oléfines, qui a connu un essor considérable grâce aux carbènes. Ils ont généralement permis d'améliorer le rendement, d'utiliser des conditions de réactions plus douces, de diminuer les charges catalytiques, de diminuer les temps de réaction, ou encore de permettre la réaction de composés peu réactifs comme les chlorures d'aryle dans les réactions de couplage. Les avancées les plus récentes concernent principalement la catalyse asymétrique.

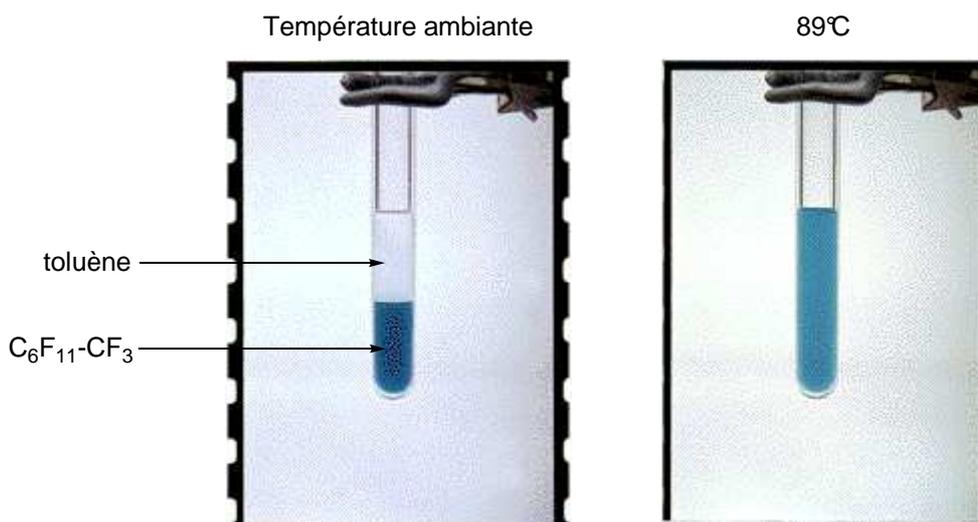
## IV. Synthèse et utilisation en catalyse pour le couplage de Suzuki-Miyaura de nouveaux complexes de palladium

### IV.1. Objectif du projet

L'objectif de ce projet était de mettre au point avec des synthèses relativement simples des catalyseurs de palladium recyclables. En effet, les complexes de palladium peuvent être utilisés dans de très nombreuses réactions, notamment de couplage C-C, déjà évoquées dans les chapitres précédents. La possibilité de recycler le métal de manière efficace pourrait donner à ces réactions un attrait supplémentaire, a *fortiori* si le recyclage pouvait être effectué en continu.

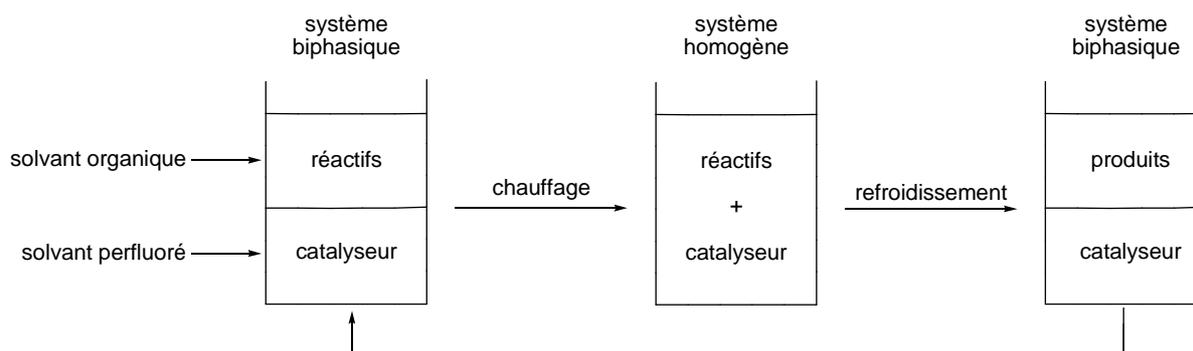
Il existe différentes solutions permettant de recycler des complexes métalliques. Les principales sont l'immobilisation des complexes soit sur des polymères ou des résines permettant de faire de la catalyse homogène ou hétérogène, et le recyclage par extraction de solvants non miscibles : eau/solvants organiques, liquides ioniques (généralement des imidazoliums évoqués dans la section III.2.5.1)/solvants organiques, ou solvants perfluorés (molécules où tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor)/solvants organiques. Dans ce cas, les produits de réactions sont généralement récupérés dans le solvant organique, et le catalyseur est récupéré dans la phase aqueuse, le liquide ionique ou le solvant perfluoré, puis réutilisé tel quel.

Les solvants perfluorés présentent de nombreux avantages. En effet, ils sont très peu, voire pas toxiques, ininflammables, inertes chimiquement et thermiquement.<sup>305</sup> Une des particularités de ces solvants est d'être très peu miscibles avec divers solvants organiques et à *fortiori* avec l'eau à température ambiante. En revanche, en augmentant la température, ils deviennent miscibles avec ces solvants. On parle de thermomorphisme.<sup>306-308</sup> Par exemple, le mélange C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>-CF<sub>3</sub>/toluène (1 :1) est biphasique à température ambiante, mais est homogène à partir de 89°C.



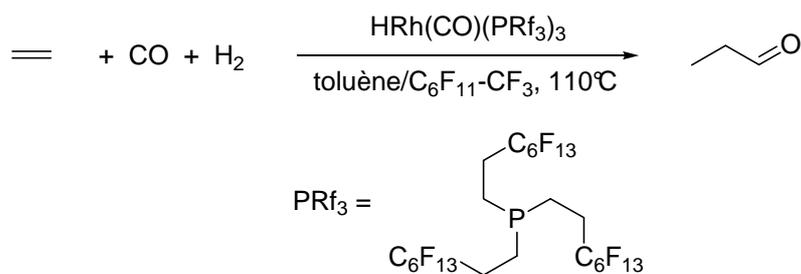
**Figure IV-1 – Thermomorphisme d'un solvant perfluoré avec le toluène**

Cette propriété de thermomorphisme a déjà été largement exploitée pour le recyclage de catalyseurs. En effet, les produits porteurs d'un groupement ayant une forte teneur en fluor (bras perfluoré) ont généralement une excellente affinité pour les solvants perfluorés. Ainsi, si on greffe sur un complexe métallique un bras fluoré, et que l'on utilise un mélange solvant organique/solvant perfluoré, le catalyseur sera initialement dans la phase perfluorée et les réactifs organiques dans les solvants organiques. En chauffant, les solvants deviennent miscibles et le catalyseur entre en contact avec les réactifs permettant ainsi à la réaction de se dérouler. Une fois la réaction terminée et la température redescendue, les solvants se séparent à nouveau, les produits se retrouvent très majoritairement dans la phase organique et le catalyseur dans la phase perfluorée, qui peut alors être directement réutilisée.



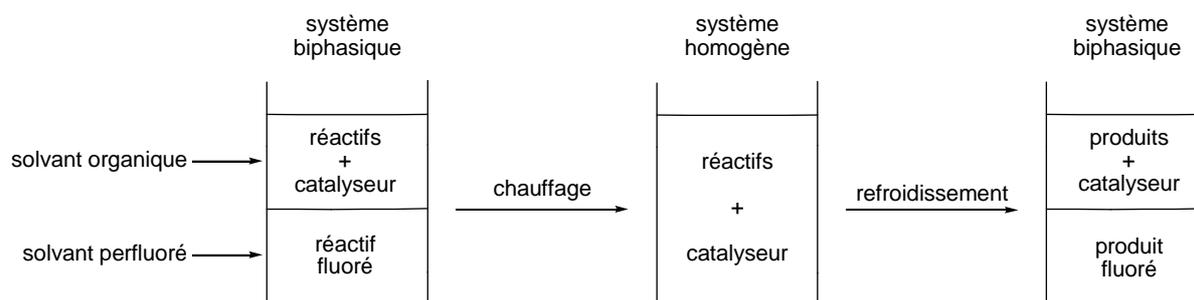
**Figure IV-2 – Principe du recyclage de catalyseur fluoré par utilisation de solvant perfluoré**

Ce principe a été utilisé, par exemple, pour faire de l'hydroformylation, avec un complexe de rhodium, en continu sans perte d'activité du catalyseur pendant 60 jours, avec une perte de seulement 4% de complexe de rhodium.<sup>309</sup>



**Figure IV-3 – Hydroformylation en continue avec recyclage d'un complexe de rhodium fluoré**

Cette méthode est également valable pour isoler un produit fluoré propre, à partir d'un réactif porteur d'un bras fluoré, qui pourra éventuellement être enlevé après la réaction.

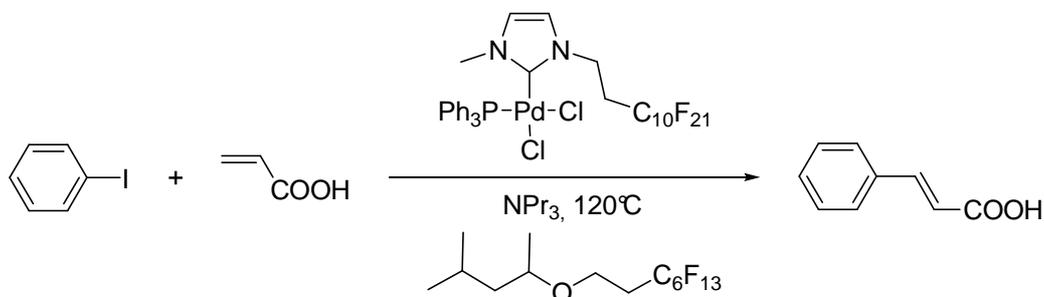


**Figure IV-4 – Obtention d'un produit fluoré propre par extraction dans un solvant perfluoré**

Il existe de très nombreux solvants perfluorés, mais ce type de solvant est tout de même relativement coûteux. De plus, une teneur assez importante en fluor est nécessaire (règle empirique de 60% en fluor) pour avoir un excellent coefficient de partage du produit fluoré entre les solvants organiques et les solvants perfluorés. Enfin, les produits très polaires même avec une forte teneur en fluor ne se solubilisent pas bien dans ces solvants. C'est pourquoi, il est également possible, pour récupérer les complexes métalliques fluorés, d'utiliser des silices spécialement greffées par des bras fluorés. Ces silices particulières peuvent séparer soit les molécules organiques des molécules fluorées, soit les molécules fluorées par nombre de fluor croissant. Toutes ces techniques de séparation ont largement été développées, notamment par Rabai, Gladysz, Horvath et Curran, et utilisées pour toutes sortes de réactions : couplages C-C, hydroformylation, hydrosilylation, hydrogénation...Elles ont ainsi fait l'objet de très nombreuses revues.<sup>307, 308, 310-314</sup>

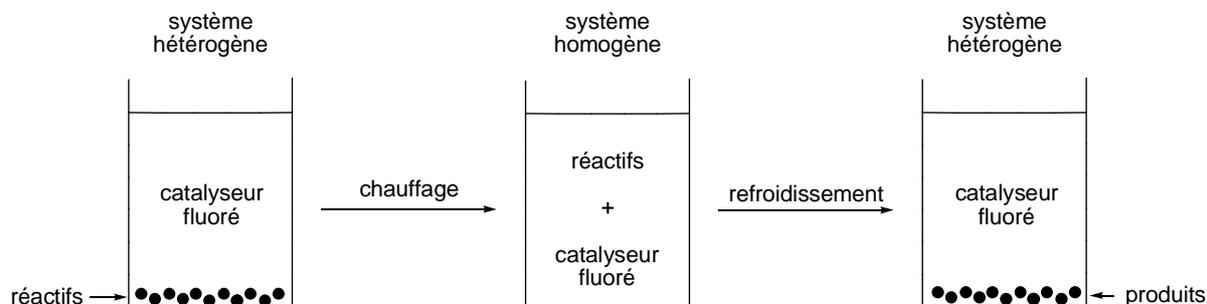
Pour pouvoir être recyclé et utilisé plusieurs fois, il est nécessaire d'utiliser des complexes particulièrement robustes qui ne se décomposent pas, qui soient de préférence facilement synthétisable et faciles à manipuler. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux carbènes N-hétérocycliques, auxquels est consacré le chapitre III, et plus particulièrement à la synthèse de carbènes porteurs d'un ou de plusieurs bras fluorés et des complexes de palladium correspondants. Il existe peu d'exemples d'imidazoles fluorés,<sup>315, 316</sup>

d'imidazoliums fluorés (principalement utilisés comme liquides ioniques),<sup>317-319</sup> ou de complexe de carbène N-hétérocyclique fluorés (palladium,<sup>320</sup> rhodium ou iridium <sup>321, 322</sup>). Seuls deux exemples de catalyse utilisant ce type de complexe ont été publiés : un complexe de tungstène utilisé pour l'hydrosilylation,<sup>323</sup> et un complexe de palladium utilisé pour la réaction de Heck.<sup>324</sup>



**Figure IV-5 – Réaction de Heck utilisant un catalyseur fluoré recyclable**

Dans ce dernier cas, seul un solvant fluoré est utilisé, le catalyseur est dissout et les réactifs sont alors insolubles à température ambiante. Lorsque le milieu est chauffé à 120°C, il devient homogène, et la réaction peut se faire. Après refroidissement, le produit précipite et est récupéré par simple filtration avec d'excellents rendements, tandis que le catalyseur reste dans le solvant perfluoré. Il est alors réutilisé cinq fois, avec une perte d'activité assez faible.



**Figure IV-6 – Autre système de recyclage du catalyseur fluoré**

Ces résultats encourageants nous ont donc poussés à nous intéresser à la synthèse de complexes organométalliques fluorés. Pour cela, différentes voies de greffage de bras fluorés sur des imidazoles ont été testées et nous ont permis d'obtenir les imidazoliums correspondants, précurseurs des complexes métalliques. Une fois les complexes de palladium synthétisés, nous nous sommes intéressés à leur utilisation dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, déjà évoquée dans les chapitres I et II. En parallèle, nous nous sommes également intéressés à la synthèse des complexes non fluorés afin d'étudier l'influence des bras fluorés sur la synthèse, la solubilité ou l'activité des complexes.

## IV.2. Synthèse et évaluation catalytique des complexes de palladium fluorés

### IV.2.1 Synthèse des imidazoliums fluorés

Différents sites de greffage des bras fluorés étaient envisageables sur le cycle imidazole.

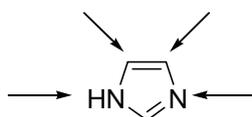


Figure IV-7 – Sites de greffages possible sur l'imidazole

Le greffage direct de bras fluorés sur les azotes par substitution nucléophile nous est apparu comme étant la solution la plus simple à mettre en œuvre. Comme cette méthode n'a pas donné les résultats escomptés, nous nous sommes intéressés à une nouvelle approche consistant à greffer un lien intermédiaire supplémentaire entre la partie fluorée et l'imidazole. Ce lien comportant une fonction triazole coordinante pourrait, de plus, apporter un caractère bidentate favorable à la stabilité du complexe métallique.

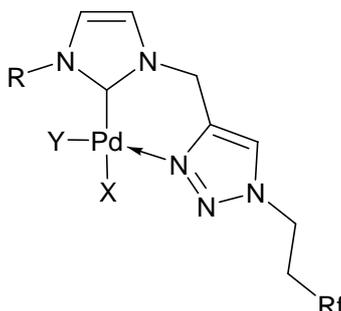


Figure IV-8 – Complexe de palladium envisageable

Certains complexes porteurs d'un bras contenant un azote chélatant le palladium ont déjà été publiés, et utilisés pour catalyser des réactions de couplage notamment, avec d'excellents rendements.<sup>44, 242, 274</sup>

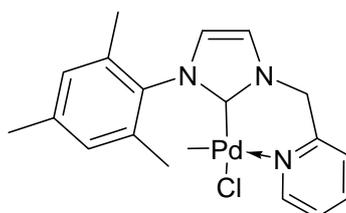
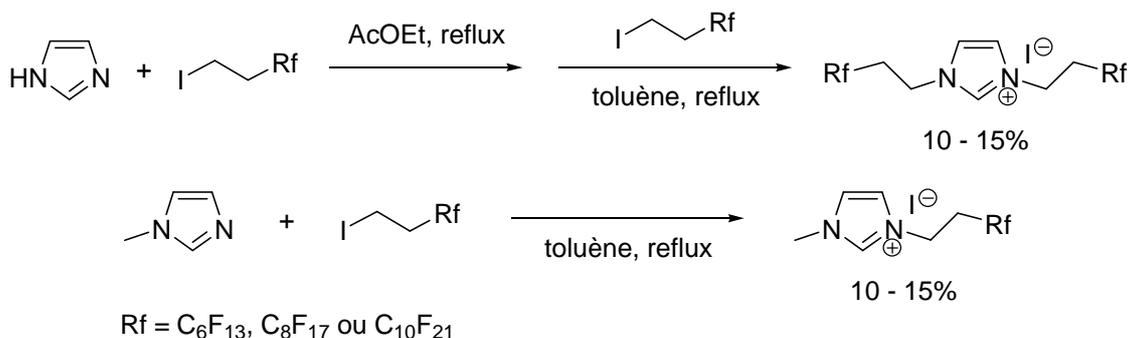


Figure IV-9 – Complexe de palladium utilisé pour catalyser des réactions de couplage C-C<sup>44</sup>

#### IV.2.1.1 Synthèse par substitution nucléophile

La manière la plus simple pour obtenir des imidazoliums fluorés avec une teneur en fluor assez importante est de greffer directement les bras fluorés sur l'imidazole par substitution nucléophile. Les premières tentatives, réalisées selon des protocoles déjà décrits, sur l'imidazole<sup>320, 325</sup> et le 1-méthyle imidazole<sup>318, 320, 324</sup> n'ont cependant pas permis d'obtenir les produits désirés avec des rendements supérieurs à 15%.



**Figure IV-10 – Tentatives de synthèse d'imidazoliums fluorés par substitution nucléophile**

Cette méthode ne donnant pas de résultats intéressants, nous nous sommes orientés vers l'autre stratégie, utilisant la réaction de Huisgen, et donnant de bien meilleurs résultats.

#### IV.2.1.2 Synthèse par utilisation de la réaction de Huisgen

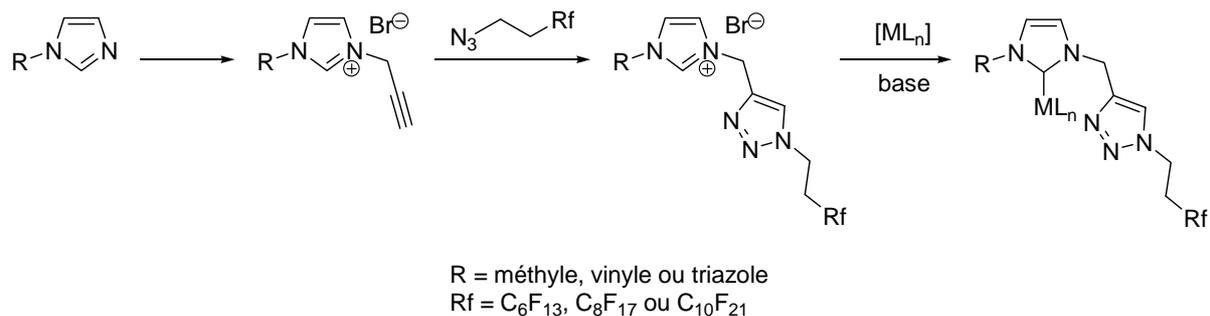
La réaction de Huisgen, souvent appelée par abus de langage réaction de « click chemistry », est une cycloaddition 1,3-dipolaire qui permet de synthétiser des 1,2,3-triazoles à partir d'un azoture et d'un alcyne.<sup>326-328</sup>



**Figure IV-11 – Réaction de Huisgen**

Les substituants sur l'azoture et l'alcyne peuvent être de toutes natures (aryles, vinyles, alkyles...), et l'alcyne peut être vrai ou interne.<sup>329</sup> Cette réaction peut être réalisée dans pratiquement n'importe quel solvant, et ne nécessite pas forcément des températures de réaction élevées. La réaction peut également être catalysée par du cuivre (I), et dans ce cas, le mécanisme de réaction n'a pas encore été clairement identifié, mais les calculs effectués suggèrent qu'un mécanisme concerté ne serait pas favorisé.<sup>328</sup>

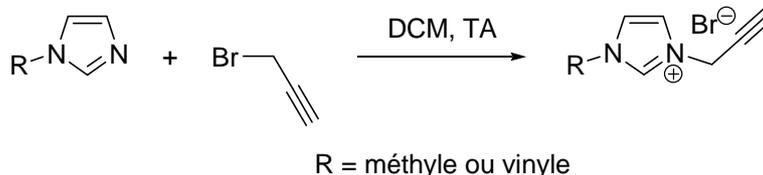
Nous nous sommes donc servi de cette réaction de cycloaddition pour synthétiser des imidazoliums fluorés, à partir de différents imidazoliums propargyliques et d'azotures fluorés, ainsi que les complexes métalliques correspondants.



**Figure IV-12 – Stratégie de synthèse des complexes fluorés**

#### IV.2.1.2.1 Synthèse des imidazoliums propargyliques

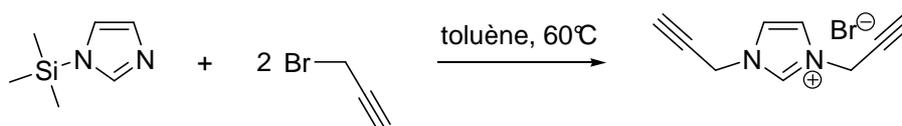
Les dérivés 1-méthyle-3-propargyle **62** et 1-vinyle-3-propargyle **63** imidazoliums ont été obtenus par simple substitution nucléophile de l'imidazole correspondant sur le bromure de propargyle, avec des rendements respectifs de 97% et 65% (non optimisé).<sup>330</sup>



**Figure IV-13 – Synthèse des dérivés 62 (R=méthyle) et 63 (R=vinyle)**

Le tosylate de propargyle a également été synthétisé et utilisé pour la substitution nucléophile par les imidazoles mais ce produit est très allergène et les imidazoliums obtenus sont des liquides plus difficile à purifier.

Le dérivé 1,3-dipropargyle imidazolium **64** a également été synthétisé à partir du 1-triméthylesilyle imidazole et du bromure de propargyle avec un rendement de 85%.<sup>331</sup>



**Figure IV-14 – Synthèse du dérivé 64**

#### IV.2.1.2.2 Synthèse des azotures fluorés

Les azotures fluorés **65** et **66** ont été obtenus par la méthode décrite par Szönyi et Cambon utilisant un ammonium comme agent de transfert de phase dans l'eau avec des rendements de 95%,<sup>332</sup> tandis que l'azoture **67** a été obtenu avec un rendement de 96% selon la procédure de Kaleta.<sup>333</sup>

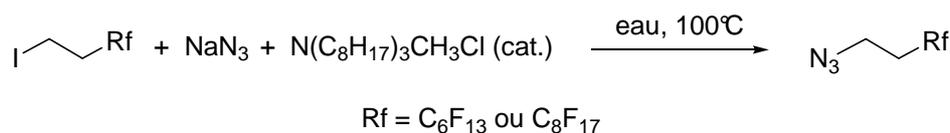


Figure IV-15 – Synthèse des composés 65 (Rf=C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) et 66 (Rf=C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)



Figure IV-16 – Synthèse du composé 67

Ces méthodes nous ont donc permis d'obtenir les azotures fluorés avec d'excellents rendements.

#### IV.2.1.2.3 Synthèse des imidazoliums fluorés

Les différents azotures fluorés **65-67** ont donc été utilisés pour la cycloaddition sur les imidazoliums **62-64**, en présence d'iodure de cuivre (I) et de diisopropyle amine, pour obtenir les triazoles ou ditriazoles correspondants avec d'excellents rendements.<sup>333</sup>

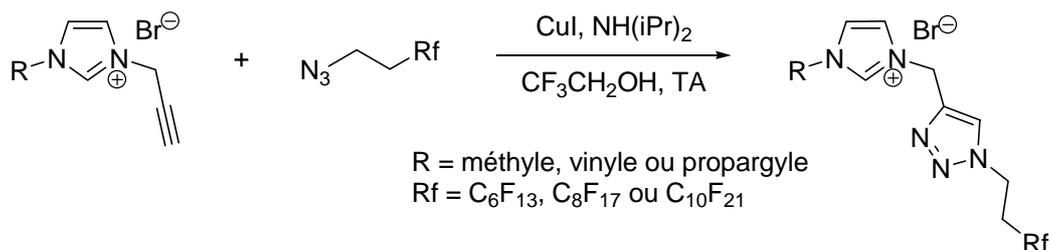


Figure IV-17 – Synthèse d'imidazoliums porteurs de bras triazoles fluorés par cycloaddition

	$\text{N}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	$\text{N}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$	$\text{N}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$
	92% ( <b>68</b> )	92% ( <b>69</b> )	96% ( <b>70</b> )
	100% ( <b>71</b> )	93% ( <b>72</b> )	98% ( <b>73</b> )
	81% ( <b>74</b> )	90% ( <b>75</b> )	94% ( <b>76</b> )

Tableau IV-1 – Rendements des réactions de cycloaddition des azotures fluorés sur des imidazoliums propargyliques

Excepté pour le composé **74**, les rendements de réaction sont tous supérieurs à 90%, même pour les composés bistriazoles. Cette méthode est donc une méthode relativement simple à mettre en œuvre et qui donne d'excellents rendements de réactions. De plus, les produits étant soluble dans le trifluoroéthanol (TFE), le CuI est filtré, puis le milieu est évaporé et lavé et les produits obtenus sont propres. En revanche, ils sont vraiment très peu solubles à froid dans la plupart des solvants organiques. Les imidazoliums bistriazoles ont été difficiles à caractériser, et ont nécessité des solvants deutérés peu communs (TFE-*d*, TFA-*d*).

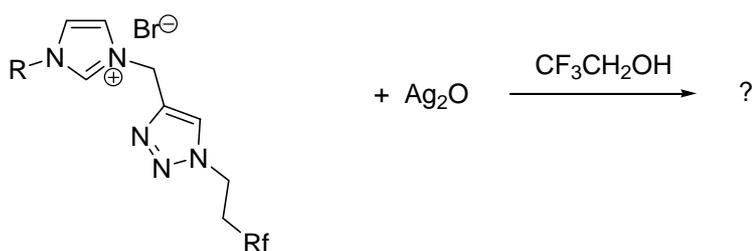
#### IV.2.1.2.4 Conclusion

Nous avons donc obtenus relativement simplement en trois étapes des imidazoliums porteurs de bras fluorés propres, à partir desquels nous avons pu envisagé de synthétiser des complexes d'argent ou de palladium. Pour chaque étape, les rendements de réaction, globalement autour de 90%, sont très satisfaisants, excepté pour la synthèse du 1-vinyle-3-propargyle imidazolium qui n'est toutefois que de 65%.

### IV.2.2 Synthèse de complexes métalliques fluorés

#### IV.2.2.1 Synthèse de complexe d'argent

Une manière simple d'obtenir des complexes carbéniques de palladium est de synthétiser d'abord les complexes d'argent puis d'effectuer une transmétallation, comme évoqué dans la section III.2.5.2.5. Nous avons donc voulu effectuer la synthèse de ces complexes à partir des différents imidazoliums fluorés et d'oxyde d'argent. Cependant, les produits obtenus n'ont pu être caractérisés car ils étaient insolubles dans tous les solvants.



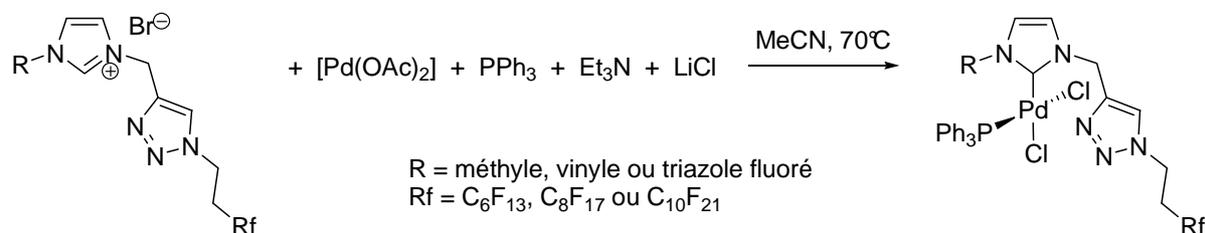
R = méthyle, vinyle ou triazole fluoré  
Rf = C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> ou C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>

**Figure IV-18 – Tentatives de synthèse de complexes d'argent fluorés**

L'oxyde d'argent a bien été consommé, et les imidazoliums ne sont plus détectés en RMN dans des solvants dans lesquels ils avaient été caractérisés. On peut supposer que la réaction a marché, mais que les complexes obtenus sont insolubles, ce qui complique leur caractérisation et, *a priori*, leur utilisation ultérieure.

#### IV.2.2.2 Synthèse de complexes de palladium

Les complexes de palladium fluorés ont pu être obtenus en utilisant la méthode de Fukuyama, qui a synthétisé le complexe de palladium porteur d'un bras fluoré et l'a utilisé pour la réaction de Heck, évoqué dans la section IV.1, à partir de l'imidazolium fluoré, de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ , et de  $\text{PPh}_3$ , en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$  et d'un large excès de  $\text{LiCl}$ .<sup>324</sup>



**Figure IV-19 – Synthèse de complexes de palladium fluorés**

Les rendements de réaction sont résumés dans le tableau IV.2. Malgré un large excès de  $\text{LiCl}$  (10 équivalents), la moitié des produits obtenus montre en spectrométrie de masse la présence simultanée de chlorures et de bromure (provenant de l'imidazolium) sur le palladium. Pour ces composés (entrées 1, 3, et 5), les rendements ne sont que des estimations, basées sur le fait que le complexe ait un ligand chloré et un ligand bromé. Lorsque l'imidazole est substitué par un méthyle ou un vinyle en position 1 (entrées 1 à 6), les complexes de palladium fluorés sont obtenus avec de bons rendements quelque soit le fragment fluoré. En revanche, seul le complexe de palladium porteur des deux bras triazoles avec le fragment fluoré  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  **83** a pu être obtenu avec un bon rendement (entrée 7). Les autres complexes obtenus à partir des bistrizoles (entrées 8 et 9) n'ont été obtenus qu'en très faible quantité, et sont trop peu solubles pour être caractérisés.

	Complexe de palladium		Rendement	Observations
1		<b>77</b>	68%	Mélange Br/Cl sur le palladium
2		<b>78</b>	84%	

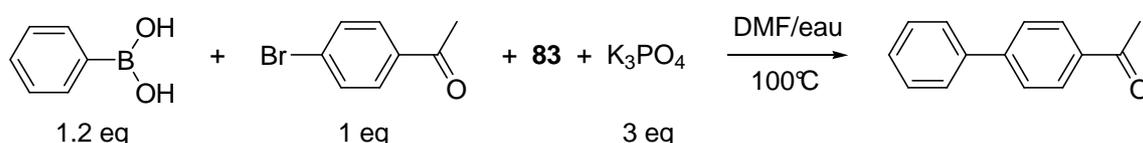
3		<b>79</b>	71%	Mélange Br/Cl sur le palladium
4		<b>80</b>	83%	
5		<b>81</b>	88%	Mélange Br/Cl sur le palladium
6		<b>82</b>	65%	
7		<b>83</b>	82%	
8			Rendement très faible	Présence d'impuretés
9			Rendement très faible	Produit insoluble

Tableau IV-2 – Rendements des synthèses de complexes de palladium fluorés

La plupart de ces complexes est assez soluble dans les solvants organiques. Malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu pour confirmer la structure des produits. Le complexe bistriazole **83**, obtenu à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes, présente les caractéristiques idéales pour être testé en catalyse : quantité de produit suffisante, pas de mélange de ligands sur le métal, présence de deux atomes d'azote pouvant chélater le palladium. Ce complexe a donc été utilisé pour catalyser la réaction de Suzuki-Miyaura, largement évoquée dans les chapitres I et II.

### IV.2.3 Tests catalytiques effectués sur le complexe **83**

Le catalyseur **83** a été testé sur la réaction-type suivante :



**Figure IV-20 – Réaction-type utilisée pour réaliser les tests catalytiques avec **83****

Les charges catalytiques utilisées ainsi que les rendements de réaction sont résumés dans le tableau IV.3. Les temps de réaction indiqués sont les temps nécessaires à l'observation de la disparition complète du 4-bromo-acétophénone.

Charge catalytique	Temps de réaction	Rendement isolé
1 %	< 5 minutes	98 %
0.1 %	3 heures	95 %
0.01 %	< 20 heures	97 %
Pas de complexe	24 heures	Pas de réaction

**Tableau IV-3 – Rendements et temps de la réaction de Suzuki-Miyaura catalysée par **83****

Avec une charge catalytique de 1%, la réaction est quantitative en moins de 5 minutes. Lorsque l'on diminue cette charge à 0.1 % ou à 0.01%, le rendement de réaction est toujours excellent, et le temps de réaction passe respectivement à 3 et 20 heures. Une expérience menée sans le complexe de palladium a permis de vérifier qu'il a bien un effet catalytique.

Les rendements obtenus avec ce catalyseur sont excellents et les temps de réaction sont relativement courts par rapport à la charge catalytique. Ce complexe est donc un très bon catalyseur, mais donne tout de même de moins bons résultats que ceux obtenus par McGuinness et Cavell (100% conversion en 24hrs à 110° avec 0.001% de catalyseur sur la même réaction),<sup>44</sup> ou par Nolan (85% de rendement en 1hr à 80° avec 0.005% de catalyseur

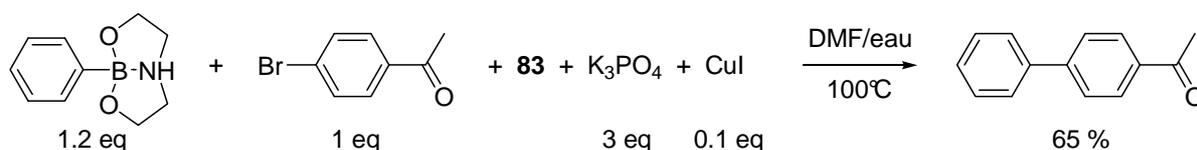
avec un dérivé bromé très encombré),<sup>45</sup> qui sont parmi les meilleurs catalyseurs carbéniques existants pour la réaction de Suzuki-Miyaura.

En revanche, le complexe **83** a également été testé pour la catalyse de dérivés chlorés mais sans succès. Après 24 heures de réaction, il ne se forme aucun produit de couplage.



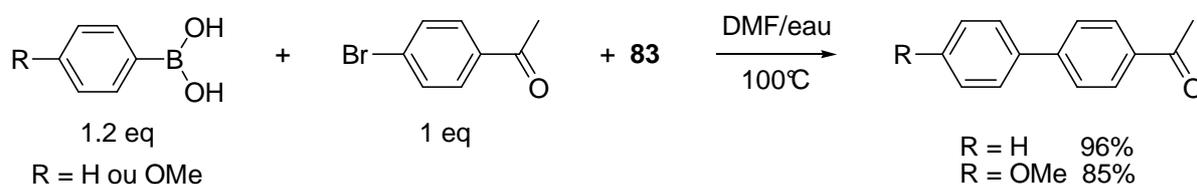
**Figure IV-21 – Tentative de couplage d'un dérivé chloré avec un acide boronique catalysé par **83****

Le couplage d'un dioxazaborocane avec un dérivé bromé en présence de 1% de **83** a conduit à la formation du produit de couplage désiré, mais la réaction n'est pas quantitative (rendement 65%) même après 24 heures de réaction et en présence de CuI. Cette réaction est beaucoup plus lente avec les dioxazaborocanes qu'avec les acides boroniques correspondants, peut être parce que le complexe « ate » formé est plus encombré que celui de l'acide boronique correspondant et la transmétallation est alors plus difficile.



**Figure IV-22 – Couplage d'un dioxazaborocane avec un dérivé bromé catalysé par **83****

Enfin, le complexe **83** a également permis de réaliser des couplages de Suzuki-Miyaura, avec des acides boroniques et des dérivés bromés, sans utiliser de base.



**Figure IV-23 – Réaction de couplage d'un acide boronique avec un dérivé bromé catalysée par **83** sans utilisation d'une base**

La réaction est déjà très avancée en 24 heures, et de très bons rendements ont pu être obtenus en moins de 48 heures avec, initialement, 1% de catalyseur. Au bout de 24 heures, on ajoute 1% de catalyseur et surtout un équivalent d'acide boronique, à cause de la dégradation possible de ces acides.

Il y a très peu d'exemples de couplages de Suzuki-Miyaura d'acides boroniques sans base. Les complexes permettant de réaliser ces couplages sans base, déjà évoqués dans la section 1.2.2, comportent des ligands oxygénés sur le palladium, ou en tout cas ont une liaison Pd-O après l'étape d'addition oxydante.<sup>33, 34</sup> Notre complexe ne contient pas de ligand oxygéné, mais contient, en revanche, des azotes chélatants. On peut donc envisager que le bore de l'acide boronique soit chélaté par un azote du triazole, permettant ainsi la formation du complexe « ate » et la transmétallation.

Notre complexe **83** est donc un très bon catalyseur pour la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et permet d'obtenir d'excellents rendements de réaction avec des charges catalytiques relativement faibles et dans des temps assez courts. Ce catalyseur nous a également permis de réaliser des couplages sans utiliser de base, et constitue à notre connaissance le premier exemple de catalyse sans base sans la présence d'un oxygène sur le palladium. D'autres expériences devront être réalisées pour vérifier que cette méthode est généralisable. Les tests catalytiques en système biphasique solvant organique/solvant perfluoré et le recyclage du catalyseur n'ont malheureusement pu être réalisés par manque de temps. Il semble néanmoins peu probable que le recyclage s'avère très simple en système biphasique.

#### *IV.2.4 Conclusion*

Grâce à une cycloaddition 1,3-dipolaire, nous avons pu synthétiser en trois étapes avec de très bons rendements des imidazoliums porteurs d'un ou deux bras fluorés. Ces carbènes ont alors pu être employés comme ligands pour la synthèse de complexes de palladium fluorés, qui se sont révélés assez peu solubles. Ces derniers ont été obtenus avec de bons rendements, et l'un d'eux a été utilisé pour des tests catalytiques dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura. Le composé **83** utilisé pour ces tests, s'est révélé être un très bon catalyseur pour cette réaction, permettant d'obtenir rapidement d'excellents rendements de réaction avec une faible quantité de catalyseur. Nous avons également pu réaliser des couplages sans utiliser de base, probablement grâce à la contribution des azotes du triazole lors de l'étape de transmétallation. D'autres expériences devront être menées pour vérifier cette contribution éventuelle ainsi que la généralité de cette réaction, qui n'a pour l'instant été réalisée qu'avec deux acides boroniques. Il nous faudra également tester ce catalyseur en système solvant organique/solvant perfluoré et vérifier que la récupération du complexe dans le solvant perfluoré est possible et se fait avec une bonne sélectivité.

## IV.3. Synthèse et évaluation catalytique des complexes de palladium non fluorés

En plus des complexes fluorés, nous avons synthétisés en utilisant les mêmes méthodes des complexes de palladium non fluorés afin d'étudier l'influence des fragments du triazole sur la synthèse ou l'activité des complexes de palladium.

### IV.3.1 Synthèse des ligands

Les imidazoliums non fluorés ont également été préparés en utilisant la réaction de Huisgen, à partir d'imidazoliums propargyliques et d'azotures.

#### IV.3.1.1 Synthèse des imidazoliums propargyliques

En plus des imidazoliums propargyliques **62**, **63** et **64** déjà utilisés précédemment, le dérivé mésityle a également été synthétisé. Pour cela, le 1-mésityle imidazole **84** a été obtenu avec un rendement de 44% à partir de l'aniline correspondante, du glyoxal, du formaldéhyde et de chlorure d'ammonium selon la voie de synthèse déjà évoquée dans la section III.2.3.2.1.<sup>238</sup>

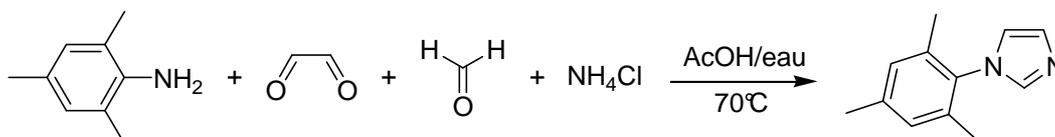


Figure IV-24 – Synthèse de 1-mésityle imidazole **84**

L'imidazolium **85** est alors obtenu, comme pour les composés **62** et **63**, par substitution nucléophile de l'imidazole sur le bromure de propargyle avec un rendement de 69%.



Figure IV-25 – Synthèse du 1-mésityle-3-propargyle imidazolium **85**

#### IV.3.1.2 Synthèse des azotures

Différents azotures aromatiques, substitués en position 4 par un groupement méthoxy-, nitro- ou bromo-, ont été préparés à partir des sels de diazonium correspondants, eux-mêmes obtenus à partir des anilines. Ces dérivés aromatiques ont été choisis pour avoir un azoture riche en électrons, un azoture pauvre en électron et un azoture légèrement appauvri en électrons. La synthèse des sels de diazonium a déjà été décrite dans la section

II.3.3.2. Les azotures sont alors obtenus par une simple substitution nucléophile de  $\text{NaN}_3$  sur le sel de diazonium.<sup>334</sup>

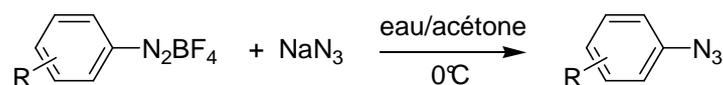


Figure IV-26– Synthèse d'azotures d'aryles

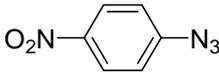
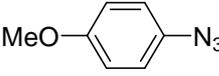
Azoture		Rendement
	<b>86</b>	95%
	<b>87</b>	91%
	<b>88</b>	71%

Tableau IV-4 – Rendement des synthèses d'azotures d'aryles

Les rendements de synthèse des azotures sont bons à excellents, mais les produits obtenus ne sont stables que quelques jours même sous argon.

Comme pour les azotures fluorés, les azotures de benzyle (**89**) et de n-pentyle (**90**) ont également été synthétisés par substitution nucléophile à partir des dérivés bromés correspondants avec des rendements respectifs de 90% et 50%. La volatilité de l'azoture de n-pentyle explique son rendement moyen.<sup>335</sup>

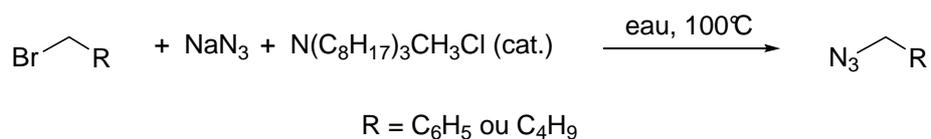
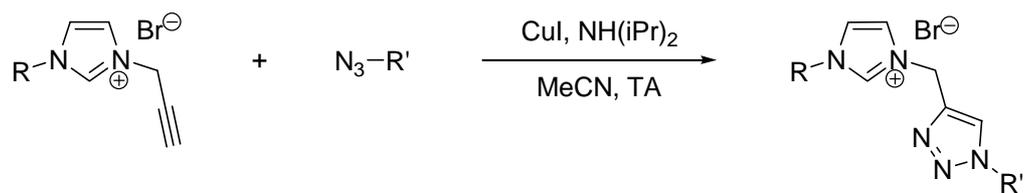


Figure IV-27 – Synthèse des azotures de benzyle **89** et de n-pentyle **90**

#### IV.3.1.3 Synthèse des ligands

Les imidazoliums et azotures précédemment décrits ont donc été utilisés dans la réaction de cycloaddition et ont permis d'obtenir les imidazoliums porteurs des bras triazoles non fluorés.

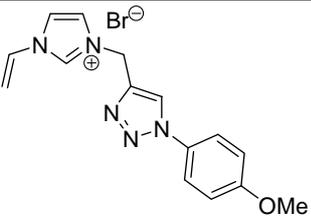
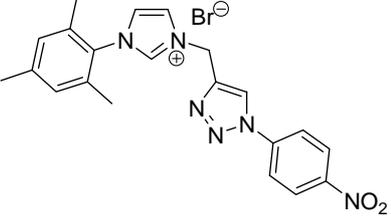
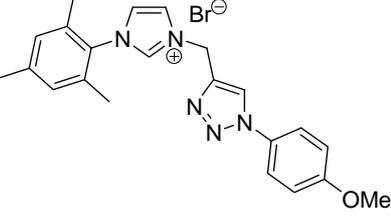
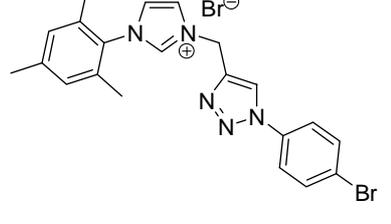
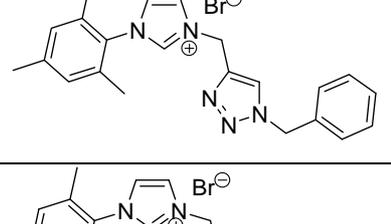
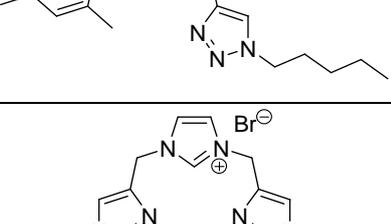
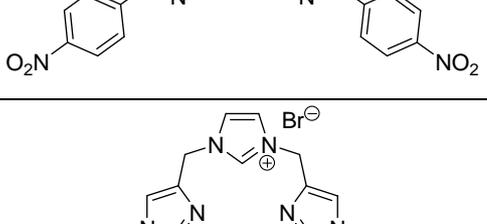


R = méthyle, vinyle, mésityle ou propargyle  
R' = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

**Figure IV-28 Synthèse d'imidazoliums porteurs de bras triazoles non fluorés**

Les rendements de réaction sont résumés dans le tableau IV.5.

	Imidazolium		Rendement
1		<b>91</b>	86% Présence de CuI et de sel d'ammonium
2		<b>92</b>	102% Présence de CuI et de sel d'ammonium
3		<b>93</b>	98% Présence de CuI et de sel d'ammonium
4		<b>94</b>	110% Présence de CuI et de sel d'ammonium
5			Pas assez propre pour détermination du rendement
6		<b>95</b>	95% Présence de CuI et de sel d'ammonium

7			Pas assez propre pour détermination du rendement
8		96	92% Présence de CuI et de sel d'ammonium
9		97	100% Présence de CuI et de sel d'ammonium
10		98	103% Présence de CuI et de sel d'ammonium
11		99	108% Présence de CuI et de sel d'ammonium
12			Pas assez propre pour détermination du rendement
13		100	95%
14		101	60%

15		<b>102</b>	78%
16		<b>103</b>	85%
17			Pas assez propre pour détermination du rendement

**Tableau IV-5 Rendements de synthèse des imidazoliums porteurs d'un bras triazole non perfluoré**

Les rendements obtenus sont assez variables d'un imidazolium à l'autre, compris entre 60 et 110%, et beaucoup sont supérieurs à 100%, principalement parce qu'ils sont assez difficiles à purifier. En effet, la plupart de ces imidazoliums sont solubles dans l'eau puisqu'ils sont chargés. Or, le  $\text{CuI}$  utilisé pour catalyser la réaction et les sels d'ammoniums produits sont difficilement éliminables autrement que par un lavage à l'eau et restent malgré les différents lavages effectués avec des solvants organiques. Ces impuretés sont les seules détectées et aucun autre sous-produit de réaction n'est obtenu pour la grande majorité des imidazoliums (entrées 1-4 et 6-11), excepté pour ceux obtenus à partir de l'azoture de n-pentyle (entrées 5, 12 et 17), dont les rendements n'ont pu être déterminés. En effet, les produits obtenus contenaient, en plus du  $\text{CuI}$  et des sels d'ammonium, des impuretés provenant peut être de la volatilité ou de la dégradation de l'azoture, et qui n'ont pu être séparées du produit voulu. Les imidazoliums obtenus avec le fragment 4-méthoxybenzène sur le triazole (entrées 2, 7, 9 et 13) sont encore plus difficiles à obtenir propre, notamment le dérivé vinyle (entrée 7) qui semble être liquide. Les bistrizoles (entrées 13 à 16) sont beaucoup moins solubles dans l'eau et dans les solvants organiques que les autres dérivés ne comportant qu'un seul triazole. Ils ont donc pu être obtenu propres car ils ont pu être lavés à l'eau. Le composé **100**, précipitant du milieu, a pu être obtenu pur par simple filtration. Les imidazoliums **100** et **101** ont d'ailleurs pu être caractérisés par RMN  $^{15}\text{N}$  à l'état solide (analyses réalisées à l'université de Durham).

Tous ces imidazoliums sont tout de même assez peu solubles dans les solvants organiques, et leur caractérisation a parfois été difficile. Nous avons voulu échanger le contre-ion  $\text{Br}^-$  pour le contre-ion  $\text{BPh}_4^-$  sur le composé **98**, afin d'augmenter sa solubilité.

L'utilisation de NaBPh<sub>4</sub> dans l'acétone a permis d'obtenir le produit voulu (**104**) avec un rendement de 100%. Ce produit s'est effectivement révélé beaucoup plus soluble que le composé initial **98** dans des solvants comme le DCM ou l'acétone.

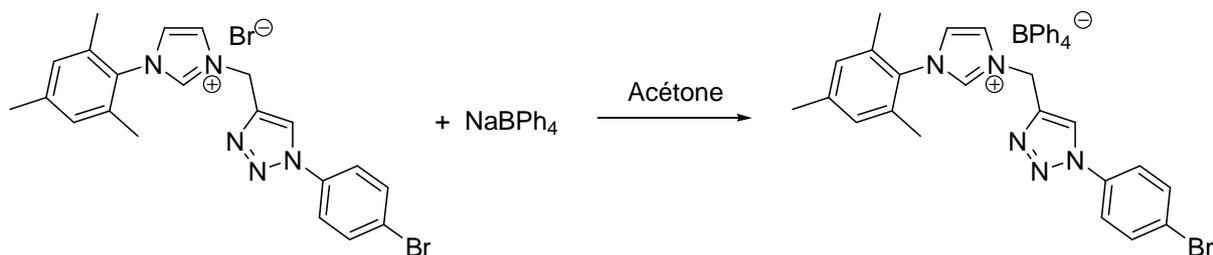


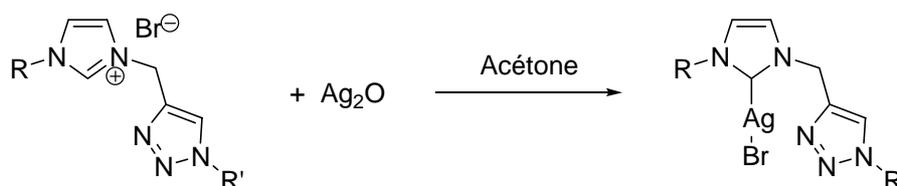
Figure IV-29 – Synthèse du composé **104** par échange d'anion sur le composé **98**

#### IV.3.1.4 Conclusion

Nous avons donc synthétisé une douzaine d'imidazoliums porteurs d'un ou deux bras triazoles non perfluorés, grâce à la réaction de Huisgen avec des rendements et des puretés variables. Contrairement aux imidazoliums perfluorés synthétisés précédemment, les imidazoliums non perfluorés sont beaucoup plus solubles dans l'eau et donc plus difficiles à purifier. Il aurait peut être fallu tester d'autres solvants de réaction permettant de faire précipiter les produits. La plupart de ces imidazoliums ont alors été utilisés pour synthétiser des complexes métalliques selon diverses méthodes. La plupart de ces synthèses ont d'ailleurs été réalisées dans le cadre d'un séjour dans le groupe du Dr Philip W. Dyer à l'université de Durham (Angleterre). Pour les imidazoliums dont la pureté n'était pas très bonne, ils ont été utilisés en léger excès lors de ces complexations. Les complexes d'argent ont été synthétisés par action de l'oxyde d'argent, tandis que différentes méthodes ont été testées pour la synthèse des complexes de palladium.

#### IV.3.2 Synthèse des complexes d'argent

Comme pour les imidazoliums fluorés, certains imidazoliums non fluorés ont été mis en présence d'oxyde d'argent afin de former les complexes correspondants. Les rendements de réaction sont donnés dans le tableau IV.6.



R = méthyle, vinyle mésityle ou triazole

R' = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Figure IV-30 – Synthèse de complexes d'argent à partir d'imidazoliums non fluorés

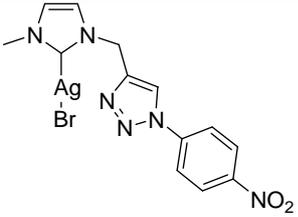
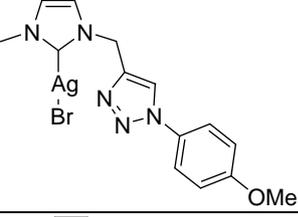
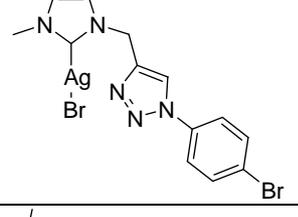
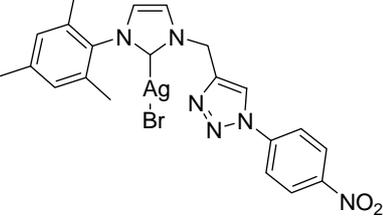
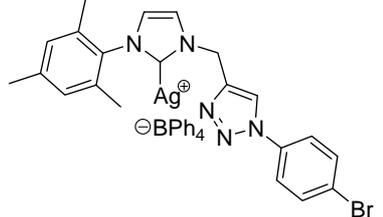
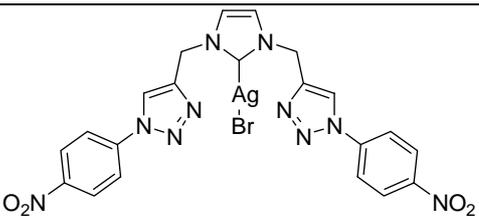
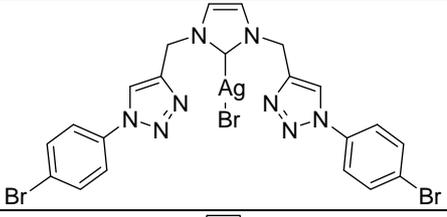
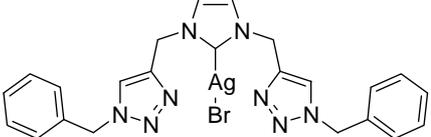
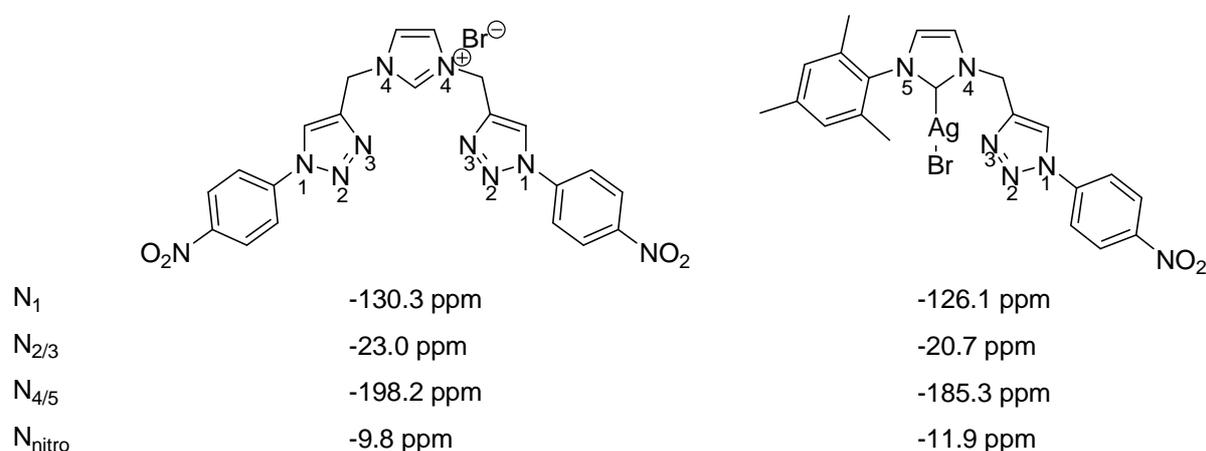
	Complexe d'argent		Rendement
1		<b>105</b>	84%
2			70%
3			79%
4		<b>106</b>	87%
5			100% à partir de <b>104</b>
6			97%
7		<b>107</b>	72%
8		<b>108</b>	100%

Tableau IV-6 – Rendement des synthèses de complexes d'argent non fluorés

Tous ces composés sont de peu solubles à quasiment insolubles dans tous les solvants organiques, y compris le DMSO, et les caractérisations sont très difficiles (temps d'accumulation en RMN  $^{13}\text{C}$  excessivement longs) voire impossibles pour certains complexes. Les mêmes problèmes de solubilité avaient déjà été rencontrés avec les composés obtenus à partir des imidazoliums fluorés. Pour les produits caractérisables par RMN  $^1\text{H}$  (entrées 1, 4, 7, 8), les rendements sont bons à quantitatifs (70 à 100%). Pour les produits non caractérisables (entrée 2, 3, 5, 6) les imidazoliums ne sont plus observés en RMN dans des solvants où ils avaient été caractérisés. On ne peut donc pas affirmer que les complexes d'argent aient été obtenus. C'est pourquoi, les rendements indiqués dans le tableau sont calculés dans le cas où le produit formé est bien le complexe d'argent. Pour tous ces produits, les imidazoliums de départ ne sont plus observés en RMN ou en spectrométrie de masse, mais les rendements sont inférieurs à 100%, probablement parce que les imidazoliums contenaient encore du  $\text{CuI}$  et des sels d'ammonium et les quantités introduites n'étaient donc pas exactes. Seul le composé **105** a pu être caractérisé par spectrométrie de masse (ionisation chimique, analyse réalisée à Toulouse). Pour les autres complexes, seul le carbène nu est observé (ionisation par électrospray ou impact électronique, ionisation chimique non disponible, analyses réalisées en Angleterre). Le composé **106** a également été caractérisé par RMN  $^{15}\text{N}$  à l'état solide. La comparaison des déplacements chimiques avec l'imidazolium **100** a permis de montrer une légère influence de la complexation sur le déplacement des azotes du motif imidazole.



**Figure IV-31 – Comparaison des déplacements chimiques des azotes en RMN  $^{15}\text{N}$  (40.5 MHz) à température ambiante à l'état solide entre l'imidazolium **100** et le complexe d'argent **106****

En effet, dans le complexe **106**, les azotes de l'imidazolylidène sont plus blindés que les azotes de l'imidazolium. En revanche, il ne semble pas avoir une complexation de l'argent par le triazole, qui présente pourtant une très forte affinité pour ce métal.

Des cristaux de ce complexe **106** ont pu être obtenus par évaporation d'une solution dans l'acétone, mais la structure n'a pas pu être résolue. Il semblerait qu'elle soit très complexe et comporte deux unités distinctes.

Des complexes d'argent issus des imidazoliums non fluorés ont donc pu être obtenus avec de bons rendements. Cependant, bien que ces complexes soient, pour certains, un peu plus solubles que leurs analogues fluorés, ils sont tout de même très difficiles, voire impossible à caractériser.

### IV.3.3 Synthèse de complexes de palladium

#### IV.3.3.1 Synthèse par réaction de Fukuyama

Comme pour les complexes de palladium fluorés, les complexes de palladium non fluorés ont pu être obtenus en utilisant la voie de synthèse décrite par Fukuyama,<sup>324</sup> et les rendements sont donnés dans le tableau IV.7.

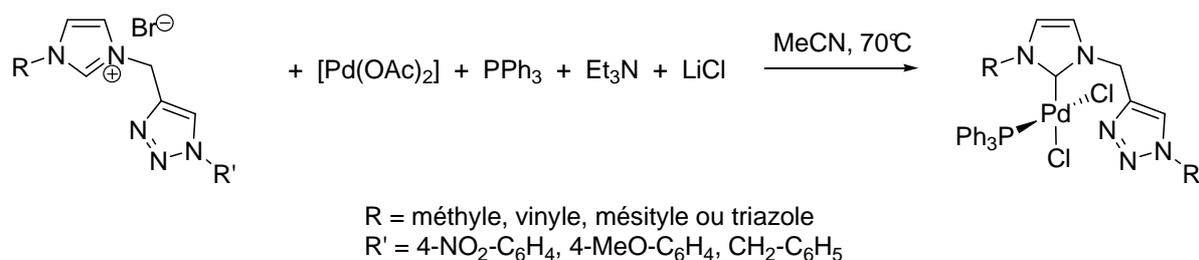


Figure IV-32 – Synthèse de complexes de palladium non fluorés par la méthode de Fukuyama

	Complexe de palladium		Rendements	Observations
1		<b>109</b>	67%	Mélange Br/Cl sur le palladium
2		<b>110</b>	48%	Mélange Br/Cl sur le palladium
3			Pas assez propre pour détermination du rendement	

4		111	46%	Pas de mélange Br/Cl car utilisation de 10 équivalents de LiBr
5		112	> 30%	Pas de mélange Br/Cl car utilisation de 10 équivalents de LiBr
6				Pas de produit désiré
7				Pas de produit désiré
8				Pas de produit désiré
9				Pas de produit désiré

**Tableau IV-7 – Rendement de synthèse de complexes de palladium non fluorés obtenus par la méthode de Fukuyama**

Les complexes **109** et **110** (entrées 1 et 2) ont été obtenus propres par simple filtration avec des rendements respectifs de 67 et 48%. Ces rendements sont une estimation minimaliste, basée sur le fait que les complexes comprennent un atome de brome et un

atome de chlore. En effet, malgré l'introduction d'un très large excès de LiCl, la spectrométrie de masse montre un mélange de ces deux halogènes sur le palladium, avec une proportion plus importante de chlores. Pour pallier cet inconvénient, la synthèse des composés **111** et **112** (entrées 3 et 4) a été réalisée avec 10 équivalents de LiBr au lieu de LiCl. Le composé **111**, obtenu propre par filtration avec un rendement de 46%, est très peu soluble dans les solvants organiques à froid, et sa caractérisation par RMN est difficile, mais la spectrométrie de masse corrobore ce résultat. En revanche, le composé **112** est beaucoup plus soluble et a pu être obtenu propre après colonne. Un accident ayant occasionné une perte de produit, le rendement indiqué est de fait un rendement minimum. Les imidazoliums porteurs d'un bras mésityle et d'un bras triazole ou de deux bras triazoles n'ont pas pu être complexés de cette manière. Comme pour les dérivés fluorés, lorsque l'imidazolium est très encombré (excepté pour le composé **83**), il semblerait que la complexation ne se fasse pas par cette voie. Des cristaux ont pu être obtenus pour les composés **109** (structure présentant un désordre, donc non présentée), **110** et **112**.

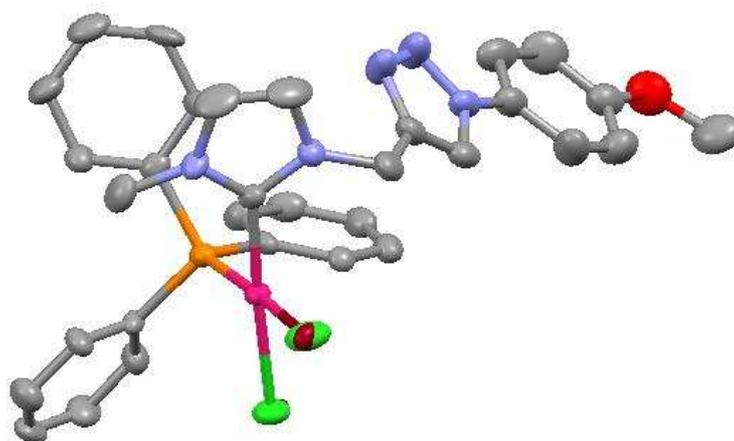


Figure IV-33 – Structure du complexe 110

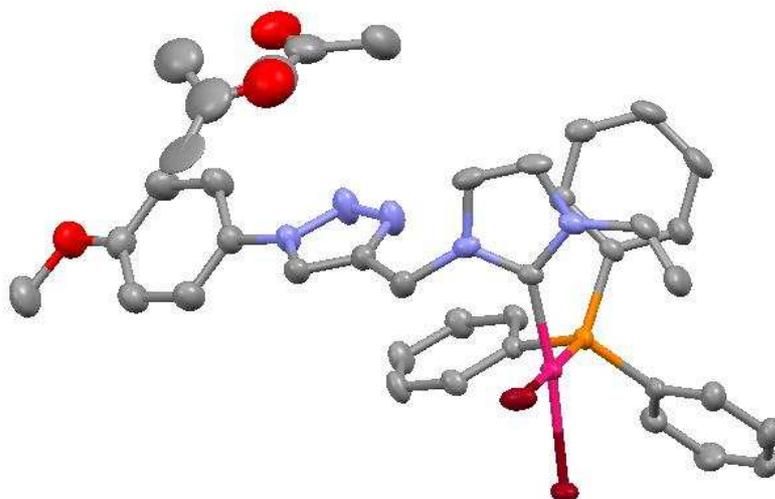


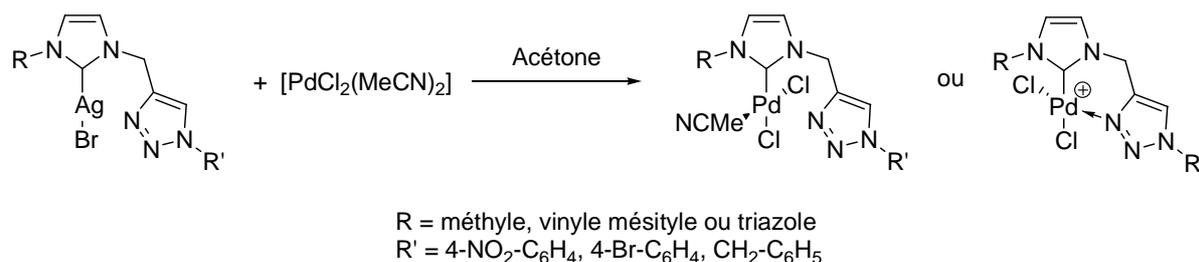
Figure IV-34 – Structure du complexe 112

Dans les deux structures, les ligands phosphines et carbéniques sont en position *cis*. Ceci peut probablement s'expliquer pour le composé **112** par une interaction entre le cycle triazole et un phényle de la phosphine qui sont quasiment coplanaires, ce qui n'est pas le cas pour le composé **110**.

Quelques complexes de palladium non fluorés ont donc pu être obtenus par la même voie de synthèse que pour les complexes fluorés avec des rendements moyens. Le complexe **111**, obtenu en quantité beaucoup plus importante que les autres, a pu être utilisé pour les tests de catalyse. D'autres voies de synthèse ont été utilisées pour obtenir des complexes, et plus particulièrement pour tenter d'obtenir directement les complexes cationiques.

#### IV.3.3.2 Synthèse par transmétallation

La transmétallation est une méthode classique pour obtenir des complexes de palladium, à partir des complexes d'argent. Nous avons donc mis nos complexes d'argent en présence d'une source de palladium,  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ .



**Figure IV-35 – Synthèse de complexes de palladium par transmétallation à partir du complexe d'argent correspondant**

Seuls les complexes d'argent qui avaient pu être caractérisés ont été utilisés pour cette transmétallation. Les produits obtenus sont encore une fois très peu solubles, voire insolubles, dans les solvants organiques, y compris dans le DMSO, et la caractérisation complète de ces produits est impossible. Pour certains d'entre eux, seule la spectrométrie de masse nous a permis d'identifier les produits obtenus. Les rendements de réaction n'ont pu être calculés, puisque les produits précipitent du milieu en même temps que AgBr. Comme les produits et AgBr sont très peu solubles quel que soit le solvant, ils ne peuvent être séparés. De plus, les structures des produits obtenus n'ont pu être clairement identifiées. Le tableau IV.8 montre les complexes d'argent utilisés pour cette réaction et les produits de réaction correspondants observés par spectrométrie de masse.

	Complexe d'argent	Produit de réaction observé par spectrométrie de masse	
1			113
2			
3			114
4			115

**Tableau IV-8 – Produits observés par spectrométrie de masse après transmétallation par du palladium des complexes d'argent correspondants**

Le complexe obtenu à partir du complexe d'argent **105** (entrée 1) est légèrement soluble dans le DMSO. Son spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que la transmétallation a bien eu lieu. En effet, les déplacements chimiques des protons des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  portés par les azotes de l'imidazole ont augmenté respectivement de 0.28 et 0.23 ppm, témoignant en faveur d'une transmétallation. Le déplacement chimique du proton du cycle triazole a également augmenté de 0.12 ppm, indiquant peut être une coordination d'un azote sur le palladium.

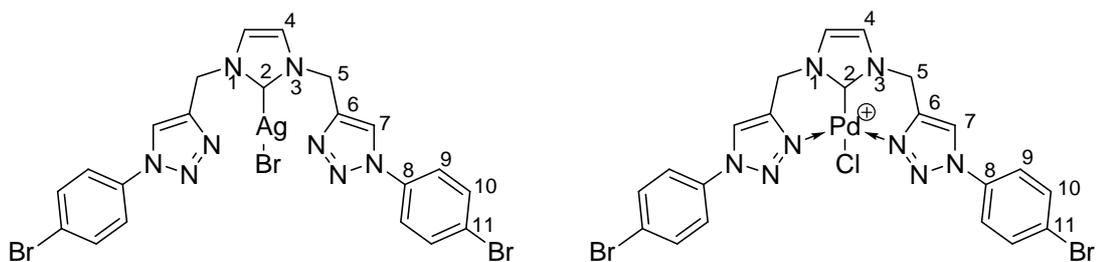
H <sub>6</sub>	3.80 ppm	4.03 ppm
H <sub>7</sub>	5.54 ppm	5.82 ppm
H <sub>9</sub>	9.02 ppm	9.15 ppm

**Figure IV-36 - Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) des complexes d'argent 105 et de palladium 113 à température ambiante dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>**

Le spectre de masse du composé obtenu confirme la transmétallation, mais la nature exacte du complexe n'est pas connue. En effet, le spectre correspondrait à un complexe de palladium avec un ligand carbénique et deux ligands chlorés, et on peut supposer qu'un azote du triazole vient se coordiner sur le palladium. Ce complexe est-il directement obtenu par la transmétallation (ce qui expliquerait le déblindage du proton du triazole), ou comportait-il un quatrième ligand ionisé et donc non observé en spectrométrie de masse (MeCN, DMSO ?) ? En tout cas, la RMN <sup>1</sup>H ne montre pas de molécule de MeCN ou de DMSO complexée sur le palladium en solution.

Le produit obtenu par transmétallation du complexe d'argent **106** (entrée 2) est quasiment insoluble. Le produit n'a pu être caractérisé en RMN, et seul le spectre de masse a pu être obtenu. Le complexe **106** n'est plus détecté, ni en RMN, ni en spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse du composé obtenu après transmétallation montre une espèce palladiée cationique avec deux ligands carbéniques et un chlore, alors qu'aucun complexe mono-carbénique n'est observé. On peut donc supposer que l'espèce formée par transmétallation est un complexe de palladium bis-carbénique avec probablement deux ligands chlorés.

La RMN <sup>1</sup>H du complexe **114** (entrée 3) montre qu'il n'y a plus de complexe d'argent et que la transmétallation a bien eu lieu, puisque les déplacements chimiques des protons des CH<sub>2</sub> portés par les azotes de l'imidazole et des protons du triazole ont augmenté. Les déplacements chimiques des protons des triazoles ont même augmenté fortement ( $\Delta\delta = 0.47$  ppm), et le pic correspondant est très fin, indiquant que les deux protons sont équivalents et qu'il n'y a pas d'équilibre entre plusieurs formes.

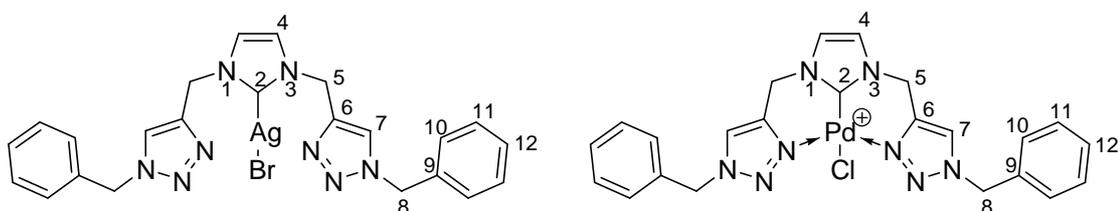


H <sub>5</sub>	5.54 ppm	5.74 ppm
H <sub>7</sub>	8.85 ppm	9.32 ppm

**Figure IV-37 – Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) des complexes d'argent 107 et de palladium 114 à température ambiante dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>**

Le spectre de masse du composé **114** montre la présence d'une espèce palladiée cationique avec un ligand carbénique et un ligand chlore. On peut donc supposer, vu le déblindage important des protons du triazole et vu le fait que ces deux protons sont équivalents, que les deux triazoles viennent se coordiner sur le palladium. Cependant, on ne peut pas en déduire la nature exacte du complexe de palladium formé.

Enfin, comme pour le composé **114**, le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **115** et les changements de déplacements chimiques semble indiquer que la transmétallation a eu lieu et qu'il ne reste plus de complexe d'argent. Les déplacements chimiques des protons en α du triazole ont augmenté de 0.23 ppm, tandis que ceux des protons des triazoles ont augmenté de 0.43 ppm. Le pic de ces protons est encore une fois très fin, montrant que les deux triazoles sont équivalents et qu'il n'y a pas d'équilibre.



H <sub>5</sub>	5.55 ppm	5.78 ppm
H <sub>7</sub>	8.21 ppm	8.64 ppm

**Figure IV-38 - Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) des complexes d'argent 108 et de palladium 115 à température ambiante dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>**

Comme pour le composé **114**, le spectre de masse du composé **115** correspondrait à la présence d'une espèce palladiée cationique avec un ligand carbénique et un ligand chlore. On peut là encore supposer que les deux triazoles viennent se coordiner sur le palladium. Ce complexe a également pu être étudié par RMN <sup>15</sup>N à l'état solide. Les pics obtenus sont assez larges, mais il semblerait qu'un pic supplémentaire ait fait son apparition par rapport au complexe d'argent ou à l'imidazolium déjà étudiés.

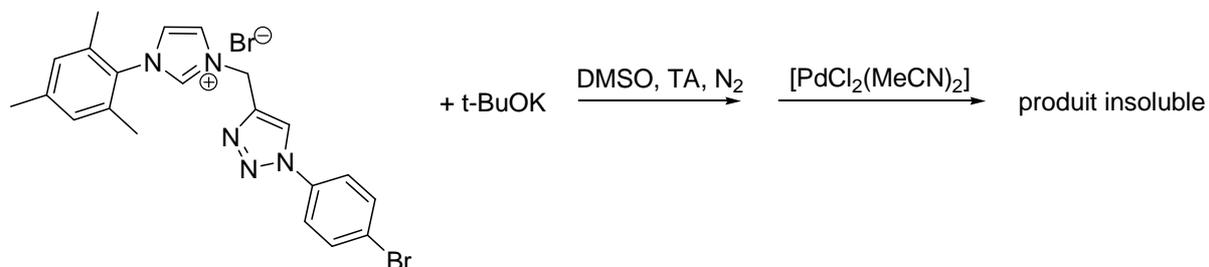
N <sub>1</sub>	-130.3 ppm	-126.1 ppm	-125.2 ppm
N <sub>2/3</sub>	-23.0 ppm	-20.7 ppm	-21.5 ppm -> N <sub>2</sub> ?
N <sub>4/5</sub>	-198.2 ppm	-185.3 ppm	-205.7 ppm
N <sub>nitro</sub>	-9.8 ppm	-11.9 ppm	
Signal supplémentaire			-191.6 ppm -> N <sub>3</sub> ?

**Figure IV-39– Comparaison des déplacements chimiques en RMN <sup>15</sup>N à l'état solide entre l'imidazolium 100, le complexe d'argent 106 et le complexe de palladium 115**

Ce pic supplémentaire pourrait correspondre aux azotes des triazoles coordonnés sur le palladium.

#### IV.3.3.3 Synthèse par génération *in situ* du carbène

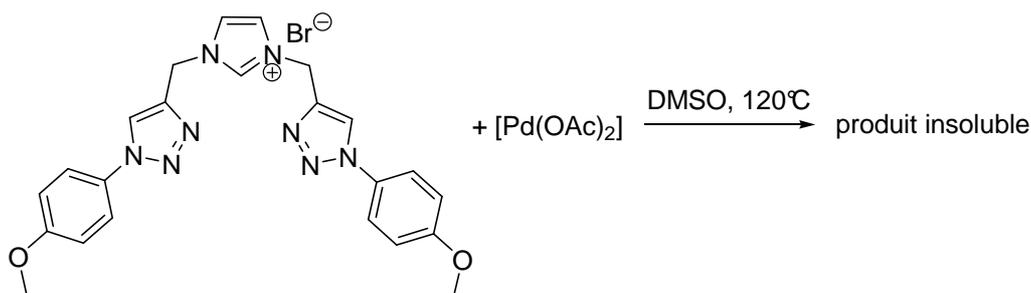
Plusieurs tentatives de synthèse de complexes de palladium par génération *in situ* du carbène à partir d'un imidazolium (déjà évoqué dans la section III.2.3.2.1) n'ont soit pas permis d'obtenir le complexe voulu, soit conduit à la formation d'un produit insoluble et non caractérisable.



**Figure IV-40 - Tentative de synthèse d'un complexe de palladium par génération *in situ* du carbène**

#### IV.3.3.4 Synthèse par utilisation de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] dans le DMSO

Le groupe d'Herrmann a utilisé du [Pd(OAc)<sub>2</sub>] dans le DMSO à 120°C pour obtenir le complexe de palladium correspondant.<sup>336</sup> L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite l'évaporation du DMSO à haute température sous pression réduite, ce qui n'est pas facile à mettre en œuvre et peut dégrader le complexe. L'utilisation de cette voie nous a conduit à l'obtention de composés insolubles, même dans le DMSO. L'imidazolium de départ n'est plus détecté mais le produit obtenu n'a pu être caractérisé. Il peut s'agir d'un complexe de palladium ou d'un produit de dégradation.



**Figure IV-41 - Tentative de synthèse d'un complexe de palladium par utilisation de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  dans le DMSO**

Même l'ajout d'une phosphine lors de la synthèse n'a pas permis d'obtenir un produit plus soluble.

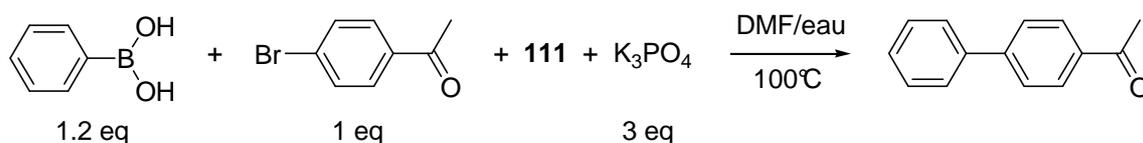
#### IV.3.3.5 Conclusion

Différents complexes de palladium mixtes carbène/phosphine ont pu être obtenus par la méthode de Fukuyama, qui avait déjà été utilisée pour la synthèse de complexes fluorés, avec des rendements et des puretés diverses. Ces complexes, bien qu'assez peu solubles, le sont quand même plus que leurs analogues fluorés. Les structures obtenues ont permis de montrer que la phosphine et le carbène sont en *cis*. Le complexe **111** a également été obtenu en quantité suffisante pour pouvoir être testé en catalyse.

D'autres voies de synthèse ont été testées pour obtenir directement des complexes cationiques. La transmétallation à partir des complexes d'argent a pu être réalisée, mais les produits obtenus sont assez peu solubles. Certains complexes, notamment ceux contenant deux bras triazoles, ont tout de même pu être analysés par RMN et par spectrométrie de masse. Dans tous les cas, bien que la transmétallation ait pu être confirmée, la nature exacte du complexe obtenu n'a pu être définie, et notamment le nombre et la nature des ligands présents sur le palladium. Les autres voies de synthèse testées (génération *in situ* du carbène ou utilisation de  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  dans le DMSO) n'ont pas permis d'obtenir des produits caractérisables.

#### IV.3.4 Tests catalytiques sur le complexe de palladium **111**

Comme pour le complexe **83**, le complexe **111** a été testé comme catalyseur dans la réaction de Suzuki-Miyaura suivante :



**Figure IV-42 - Réaction-type utilisée pour réaliser les tests catalytiques avec **111****

Les charges catalytiques utilisées ainsi que les rendements de réaction sont résumés dans le tableau IV.9.

Charge catalytique	Temps de réaction	Rendement après colonne
5 %	< 15 minutes	95 %
1 %	20 minutes	96 %
0.1 %	5 heures	94 %
0.01 %	> 48 heures	Réaction pas terminée

**Tableau IV-9 - Rendements et temps de la réaction de Suzuki-Miyaura catalysée par 111**

Avec une charge catalytique de 5 %, la première CCM de contrôle réalisée au bout de 15 minutes a montré que la réaction était déjà terminée et doit être très rapide. De plus, la réaction est quasiment quantitative. Avec 1% de catalyseur, la réaction est terminée en 20 minutes, alors qu'il faut 5 heures avec une charge de 0.1 %. Dans les deux cas, la réaction donne d'excellents rendements. En revanche, lorsque l'on diminue encore la charge catalytique à 0.01 %, la réaction n'est pas terminée en 48 heures, mais il se peut que le catalyseur ou l'acide boronique se soient dégradés. Le complexe **111** est donc un bon catalyseur, mais ses performances en terme de temps de réaction sont tout de même moins bonnes que celles du complexe perfluoré **83**.

Comme avec le complexe **83**, le couplage d'un dioxazaborocane avec un dérivé bromé en présence de 1% de **111** a conduit à la formation du produit de couplage désiré, mais la réaction n'est pas quantitative (rendement non déterminé) même après 24 heures de réaction et en présence de CuI. Les tests de couplage avec les dérivés chlorés ou sans utiliser de base n'ont pu être effectués.

Le complexe **111** est donc un bon catalyseur, qui permet d'obtenir d'excellents rendements de couplage avec des temps assez courts et des charges catalytiques assez faibles. Les temps de réaction avec le complexe porteur de deux bras triazoles fluorés **83** sont tout de même plus courts. D'autres expériences devront, tout de même, être réalisées afin de vérifier que cette réaction est généralisable avec ce catalyseur.

### ***IV.3.5 Conclusion***

En utilisant les mêmes méthodes de synthèse que pour les composés fluorés, nous avons pu synthétiser des azotures et des imidazoliums non fluorés. Les rendements de réaction et la pureté des produits sont généralement moins bons que ceux de leurs analogues fluorés, notamment parce que les produits sont plus solubles et donc plus difficiles à purifier. Quant aux complexes d'argent ou de palladium obtenus par la voie de

Fukuyama, la plupart sont peu solubles dans les solvants organiques et difficilement caractérisables. La nature du fragment présent sur le triazole (fluoré ou pas) ne semble pas avoir une grande influence sur la synthèse ou solubilité des complexes synthétisés. Cette voie n'a pas permis d'obtenir les complexes voulus lorsque l'imidazole avait un bras mésityle ou deux bras triazoles, comme pour les imidazoliums fluorés.

Parmi les autres voies de synthèse testées pour la synthèse de complexes de palladium, seule la transmétallation a permis d'obtenir des produits un peu solubles, mais difficilement caractérisables.

Enfin, le complexe **111** a pu être testé comme catalyseur dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et s'est révélé être un bon catalyseur. Il permet d'obtenir des rendements quasi-quantitatifs avec des temps de réaction assez courts et des charges catalytiques faibles. Il est tout de même un moins bon catalyseur que le composé **83**.

## IV.4. Conclusion

L'objectif de ce projet était de mettre au point des voies de synthèse simples de complexes de palladium recyclables par extraction liquide/liquide avec des solvants perfluorés. Nous avons donc synthétisé des complexes fluorés ainsi que des complexes non fluorés en parallèle afin de pouvoir comparer les propriétés de tous ces composés. Pour cela, nous avons synthétisés différents imidazoliums propargyliques et plusieurs azotures qui nous ont permis d'obtenir, par la réaction de Huisgen, des ligands carbéniques porteurs d'un ou plusieurs bras triazoles, fluorés ou non, avec des rendements et des puretés variables. Ces ligands ont alors été complexés par différents métaux (argent ou palladium) et selon différentes méthodes. D'une manière générale, les complexes d'argent et certains complexes de palladium se sont révélés assez peu solubles. La méthode de Fukuyama nous a permis d'obtenir des complexes mixtes carbène/phosphine avec de meilleurs rendements pour les complexes fluorés. Cette méthode semble cependant limitée par l'encombrement stérique des ligands carbéniques. Les structures de trois complexes non fluorés ont pu être obtenues et ont montré que la phosphine et le carbène étaient en position *cis*.

Deux complexes, un fluoré où le carbène est substitué par deux bras triazoles (**83**) et un non fluoré où le carbène est substitué par un bras vinyle et un bras triazole (**111**), ont été testés comme catalyseurs de la réaction de Suzuki-Miyaura. Tous deux sont de bons catalyseurs, puisqu'ils permettent d'obtenir d'excellents rendements de couplage dans des temps relativement courts et avec des charges catalytiques assez faibles. Le complexe **83** est, tout de même, meilleur catalyseur que **111**, puisqu'il permet d'obtenir les mêmes rendements avec la même charge catalytique que **111** mais dans des temps beaucoup plus

courts. Il permet également de réaliser des couplages sans utilisation d'une base, ce qui constitue, à notre connaissance, le premier couplage de ce type sans la formation d'une espèce palladiée avec une liaison Pd-O lors de la réaction. D'autres expériences devront être menées pour vérifier le caractère général de cette réaction et expliquer son mécanisme.

## V. Conclusion et perspectives

Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la synthèse et à l'utilisation dans les couplages de Suzuki-Miyaura de nouveaux partenaires borés que sont les dioxazaborocanes. Ces dérivés présentent de nombreux avantages par rapport aux autres dérivés borés existants. Leur voie de synthèse et surtout leur purification par simple filtration sont simples à mettre en œuvre et à extrapoler à l'échelle industrielle. Les produits, que ce soient les dérivés alkyles, cycloalkyles ou aryles, ont été obtenus purs avec de très bons rendements. Ils sont, de plus, extrêmement stables et ne nécessitent aucune condition de stockage particulière. Si nécessaire, comme dans le cas du cyclopropyle, il est, enfin, très facile de régénérer l'acide boronique par une simple hydrolyse acide. On peut donc considérer la fonction dioxazaborocane comme un groupement protecteur de l'acide boronique permettant un stockage simple des composés et une meilleure maîtrise de la stoechiométrie des réactions utilisant ces dérivés borés.

Concernant les couplages de Suzuki-Miyaura, le dérivé cyclopropyle dioxazaborocane n'a pu être couplé directement avec des dérivés halogénés. En revanche, après hydrolyse acide et extraction, l'acide cyclopropyle boronique non isolé peut être couplé avec des dérivés bromés ou chlorés avec de bons rendements dans des conditions très simples à mettre en œuvre. La généralisation de ces conditions de couplage reste encore à vérifier. Le couplage des dérivés aryles dioxazaborocanes avec des aryles bromés a également pu être réalisé avec des systèmes catalytiques simples à mettre en œuvre. De plus, ils ont pu être couplés avec des tétrafluoroborates d'aryle diazonium, ce qui constitue le premier exemple de couplage d'un ester boronique avec un sel de diazonium.

On peut considérer les dioxazaborocanes comme de bons alternatives aux acides boroniques dans les couplages de Suzuki-Miyaura. Il serait donc intéressant de les utiliser dans les autres réactions utilisant des acides boroniques, comme la réaction de Petasis, les additions sur des énones ou encore les couplages C-Hétéroatome. De plus, il faudrait également étudier de manière plus approfondie, par des calculs théoriques et des études RMN notamment, l'interaction entre l'orbitale vacante du bore et la paire d'électrons libres de l'azote, ainsi que l'équilibre entre la forme fermée et la forme ouverte du dioxazaborocane dans les milieux aqueux. Ces études sont actuellement en cours. L'étude de l'influence de la structure de l'aminodiol sur cette interaction est également envisagée.

Notre étude sur la synthèse de nouveaux ligands et de nouveaux complexes organométalliques recyclables pour la réaction de Suzuki-Miyaura nous a conduit à l'obtention d'un grand nombre de ligands fluorés ou non, et des complexes métalliques correspondants. Globalement, les imidazoliums ont été obtenus avec de bons rendements, mais leur purification n'a pas toujours été aisée du fait de leur solubilité dans l'eau. Les complexes d'argent correspondants ont été obtenus avec de bons rendements mais leur insolubilité a empêché leur caractérisation complète. Des complexes de palladium mixtes carbène/phosphine ont également pu être obtenus avec des rendements relativement modestes. Là encore, ces composés se sont révélés assez peu solubles. La caractérisation a été encore plus difficile, voire impossible, lorsque le complexe ne comportait pas de phosphine. Aucune explication claire concernant la faible solubilité de tous ces composés n'a pu être mise en évidence.

Deux complexes de palladium ont pu être testés en catalyse dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura. Le premier, un complexe de palladium porteur de deux bras fluorés, s'est avéré être un très bon catalyseur pour cette réaction, puisqu'il nous a permis d'obtenir d'excellents rendements de couplage dans des temps très courts et avec des charges catalytiques très faibles. Il nous a également permis de réaliser des couplages sans utilisation d'une base, alors qu'aucune liaison Pd-O ne peut se former dans le milieu. Des vérifications concernant sa généralisation et son mécanisme devront être effectuées. L'autre complexe testé, non fluoré, est également un bon catalyseur pour cette réaction, mais les temps de réaction observés sont un peu plus longs que pour le premier catalyseur testé.

Faute de temps, les tests de recyclage des catalyseurs fluorés synthétisés n'ont pu être réalisés, mais il serait tout de même intéressant de vérifier si nos complexes peuvent être recyclés par extraction solvant organique/solvant perfluoré et s'ils sont assez robustes pour être utilisés en continu. Il faudrait également tester les autres complexes mis au point, et notamment les complexes de palladium ne contenant pas de phosphines, puisque dans ce cas, il est possible que nous soyons en présence de complexes cationiques qui devraient être très réactifs. Enfin, il serait également nécessaire de tester nos catalyseurs dans d'autres réactions de couplage que la réaction de Suzuki-Miyaura.

## VI. Partie expérimentale

### Généralités

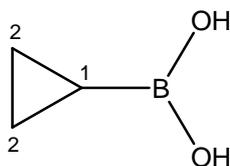
Toutes les réactions requérant des conditions anhydres ont été réalisées sous argon ou sous azote dans de la verrerie séchée à la flamme sous atmosphère inerte. Le THF et l'Et<sub>2</sub>O ont été distillés sur Na/benzophénone, le DCM et le MeCN sur CaH<sub>2</sub>. L'éther de pétrole utilisé est la fraction collectée entre 35 et 70°C. Tous les autres solvants ou réactifs commerciaux ont été utilisés tel quel ou purifiés selon les procédures habituelles (Armarego, W.L.F. ; Chai, C. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5<sup>th</sup> edition ; 2003 ; Butterworth-Heinmann Ed.). Le *t*-BuLi utilisé (Aldrich) est en solution dans le pentane. Les colonnes chromatographiques flash ont été réalisées avec des gels de silice de granulométrie comprise entre 35 à 70 µm. Les températures de réaction indiquées sont les températures internes du milieu.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F et <sup>31</sup>P ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Advance 300 MHz ou 400 MHz. La RMN <sup>15</sup>N à l'état solide a été réalisée à l'université de Durham (Angleterre) sur un appareil VNMRs 400. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm), et sont calculés, pour la RMN en solution, par rapport au pic du solvant deutéré, avec comme référence le tétraméthylesilane pour les <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O pour le <sup>11</sup>B, CCl<sub>3</sub> pour le <sup>19</sup>F et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour le <sup>31</sup>P. Les constantes de couplage (J) sont en hertz (Hz). Les multiplicités des pics sont données par les sigles suivants : multiplet (m), singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q). Un pic large est indiqué par le sigle « br » (broad). Les spectres de masse ont été réalisés par le "Service Commun de Spectrométrie de Masse de la Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire" sur un spectromètre Thermoquest TSQ 7000. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur l'appareil de la plateforme technique de la Structure Fédérative Toulousaine en Chimie Moléculaire, modèle Bruker AXS CCD 1000.

Les références indiquées contiennent certaines données expérimentales (point de fusion, spectre de masse, spectres RMN) ou les caractérisations complètes des composés.

## Synthèse de l'acide cyclopropyle boronique **1**

A une solution de bromure de cyclopropyle (300  $\mu$ L, 3.75 mmol, 1 eq) dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  (8 mL) sous argon à  $-80^\circ\text{C}$  est ajouté le  $t\text{-BuLi}$  (5 mL, 1.5 M, 7.5 mmol, 2 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80^\circ\text{C}$ . Après 10 minutes d'agitation supplémentaire, le milieu est transféré par une canule sur une solution de  $\text{B}(\text{OiPr})_3$  (865  $\mu$ L, 3.75 mmol, 1 eq) dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80^\circ\text{C}$ . Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. Une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{saturée}}$  (10 mL) est alors ajoutée, et l'agitation est maintenue  $\frac{1}{2}$  heure supplémentaire. Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est alors extraite à l' $\text{Et}_2\text{O}$  (2X10 mL), les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution de  $\text{NaCl}_{\text{saturée}}$  (2X5 mL), puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. L'acide cyclopropyle boronique **1** (306 mg, 3.56 mmol, **95%**) est alors obtenu sous forme d'un solide blanc, et doit être conservé de préférence au congélateur et sous atmosphère inerte. Lorsque cet acide est séché sous un vide poussé, le produit se sublime et forme des cristaux blancs correspondants à la boroxine **2**.



**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 0.68 - 0.62$  (m, 2H,  $H_2$ ),  $0.58 - 0.53$  (m; 2H,  $H_2$ ),  $-0.17$  (tt, J = 9.1 Hz, J = 5.9 Hz, 1H,  $H_1$ ).

**RMN  $^{11}\text{B}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 96.3 MHz),  $\delta = 32.5$ .

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 86.9 [ $\text{MH}$ ] $^+$ .

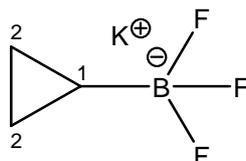
**Pf** = 89-91 $^\circ\text{C}$ .

## Synthèse des cycloalkyles trifluoroborates de potassium **3** et **4**

A une solution de bromure de cycloalkyle (1 eq) dans le THF (2 mL/mmol) sous argon à  $-80^\circ\text{C}$  est ajouté le  $t\text{-BuLi}$  (2 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80^\circ\text{C}$ . Le milieu est agité jusqu'à ce qu'il devienne incolore (le  $t\text{-BuLi}$  étant jaune dans le THF, la fin de la lithiation est indiquée par la décoloration du milieu), puis il est transféré par une canule sur une solution de  $\text{B}(\text{OiPr})_3$  (1 eq) dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  (2mL/mmol) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80^\circ\text{C}$ . Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. Enfin, le  $\text{KHF}_2$  (3 eq)

puis l'eau (volume nécessaire pour avoir une « solution » de  $\text{KHF}_2$  6M) sont additionnés, et le milieu est agité 30 minutes à température ambiante et à l'air. Le solvant est alors évaporé, et le produit est extrait avec de l'acétone chaud (3 X 25 mL). Le solvant est alors évaporé, et le solide obtenu est lavé à l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Le cycloalkyle trifluoroborate de potassium est alors obtenu sous forme d'un solide blanc.

### Cyclopropyle trifluoroborate de potassium **3**



277 mg, 1.87 mmol, **50 %**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta = -0.08$  (s br, 2H,  $H_2$ ),  $-0.19$  (s br, 2H,  $H_2$ ),  $-0.76$   $-0.90$  (m, 1H,  $H_1$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta = 1.25$  (q,  $J_{\text{CF}}=2.4$  Hz,  $C_2$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta = 3.90$  (q,  $J_{\text{BF}} = 57.3$  Hz).

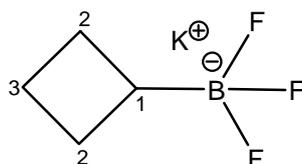
**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta = -140.83$  (q,  $J_{\text{BF}} = 57.3$  Hz).

**MS** (ESI): 109.1  $[\text{M}]^+$ .

**Pf** > 200°C.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2998 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1364, 1109, 1040, 936, 859, 543

### Cyclobutyle trifluoroborate de potassium **4**



300 mg, 1.85 mmol, **50 %**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta = 1.99$  (m, 1H,  $H_2$ ), 1.89 (m, 1H,  $H_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $H_3$ ), 1.44 (m, 1H,  $H_2$ ), 1.24 (m, 1H,  $H_2$ ), 0.00 (m, 1H,  $H_1$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta = 23.6$  ( $C_3$ ), 17.9 ( $C_2$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta = 5.90$  (s br).

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta = -140.83$  (q,  $^1J_{\text{BF}} = 57.3$  Hz).

**MS** (ESI): 123.1  $[\text{M}]^+$ .

**Pf** > 200°C.

## **Synthèse des cycloalkyles dioxazaborocanes 5 et 6 en utilisant le *t*-BuLi comme agent de lithiation**

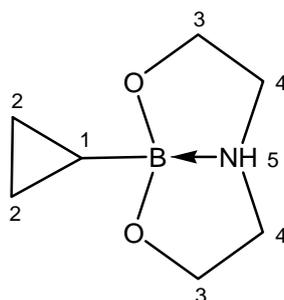
A une solution de bromure de cycloalkyle (1 eq) dans le THF (1 mL/mmol) sous argon à -80°C est ajouté le *t*-BuLi (2 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Le milieu est agité jusqu'à ce qu'il devienne incolore, puis est transféré par une canule sur une solution de B(OiPr)<sub>3</sub> (1 eq) dans l'Et<sub>2</sub>O (1 mL/mmol) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. De l'Et<sub>2</sub>O et une solution de NH<sub>4</sub>Cl<sub>saturée</sub> sont alors ajoutés, et l'agitation est maintenue ½ heure supplémentaire. Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est alors extraite à l'Et<sub>2</sub>O (2X10 mL), les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution de NaCl<sub>saturée</sub> (2X5 mL), La phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée, puis la diéthanolamine en solution dans l'isopropanol (3M, 1.2 eq) est ajoutée, et le milieu est agité ½ heure. Un solide précipite presque instantanément. Le milieu est alors filtré, le solide est lavé à l'Et<sub>2</sub>O. Le cycloalkyle dioxazaborocane est alors obtenu pur sous forme d'un solide blanc.

## **Synthèse des cycloalkyles dioxazaborocanes 5 et 6 en utilisant le Li/DBB comme agent de lithiation**

A une solution de DBB (0.2 eq) dans le THF (1mL/mmol) est ajouté, sous argon, à température ambiante, le lithium en poudre dans l'huile minérale (~30% masse, 2 eq). Le milieu se colore en bleu foncé en moins de 2 minutes et est alors agité 15 minutes à température ambiante, avant d'être refroidi à -80°C. Une solution de bromure de cycloalkyle (1 eq) dans le THF (1mL/mmol) est alors ajoutée au goutte à goutte à une vitesse telle que la température soit maintenue à -80°C. Pendant l'ajout, le milieu réactionnel vire au rouge vif. La solution est alors agitée à -80°C jusqu'à ce que la coloration bleu foncé réapparaisse (sur une échelle de 4 mmol, environ 1h30 pour le cyclopropyle et 3h30 pour le cyclobutyle). Le lithium collé aux parois du ballon est décollé de temps en temps par ajout à la seringue d'un millilitre de THF le long de la paroi. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est canulé sur une solution de B(OiPr)<sub>3</sub> (1 eq) dans le THF (1mL/mmol) à -80°C en 15 minutes. Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. Après ajout d'Et<sub>2</sub>O (10mL) au milieu, une solution de NH<sub>4</sub>Cl<sub>saturée</sub> (10 mL) est également ajoutée, et l'agitation est maintenue ½ heure supplémentaire. Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est alors extraite à l'Et<sub>2</sub>O (2X10 mL), les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution de NaCl<sub>saturée</sub> (2X5 mL). La phase organique (jaune)

est alors séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis la diéthanolamine en solution dans l'isopropanol (3M, 1 eq) est ajoutée, et le milieu est agité  $\frac{1}{2}$  heure. Après filtration du  $\text{MgSO}_4$  et évaporation du solvant, le solide jaune-marron obtenu est lavé à l' $\text{Et}_2\text{O}$  jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis séché sous vide. Le cycloalkyle dioxazaborocane est alors obtenu sous la forme d'un solide blanc.

### Cyclopropyle dioxazaborocane **5**



Des cristaux ont pu être obtenus par recristallisation dans le MeCN chaud.

2.510 g, 16.2 mmol, **72%** (avec *t*-BuLi comme agent de lithiation).

1.080 g, 7.3 mmol, **61%** (avec Li/DBB comme agent de lithiation).

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 6.66 (s, 1H,  $H_5$ ), 3.65 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 5.6 Hz, 2H,  $H_3$ ), 3.56-3.50 (m, 2H,  $H_3$ ), 2.96 (tdd,  $J$  = 8.7 Hz,  $J$  = 5.6 Hz,  $J$  = 3.1 Hz, 2H,  $H_4$ ), 2.69 (tdd,  $J$  = 11.7 Hz,  $J$  = 8.7 Hz,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $H_4$ ), 0.08 (ddd,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 4.7 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 2H,  $H_2$ ), -0.08 (ddd,  $J$  = 6.3 Hz,  $J$  = 4.7 Hz,  $J$  = 2.7 Hz, 2H,  $H_2$ ), -0.65 (tt,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 6.3 Hz, 1H,  $H_1$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 62.73 ( $C_3$ ), 51.06 ( $C_4$ ), 1.76 ( $C_2$ ),  $C_1$  not detected.

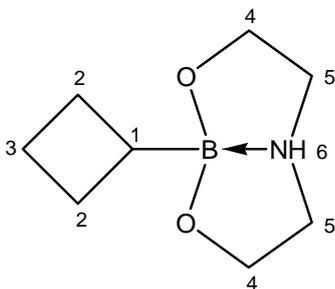
**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 11.6.

**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ ): 173.3 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ ; **HRMS**(DCI- $\text{CH}_4$ ): 156.1196 [ $\text{MH}$ ] $^+$  (calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BNO}_2$ : 156.1196).

**Pf** > 200°C.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3111(N-H), 2989 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2899 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1343, 1118 (C-O), 1064 (C-O), 948(N-H), 756

## Cyclobutyle dioxazaborocane **6**



Des cristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution de  $\text{CDCl}_3$ .

1.060 g, 6.27 mmol, **52%** (avec Li/DBB comme agent de lithiation).

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 6.54 (s, 1H,  $H_6$ ), 3.69 (td,  $J$  = 9.1 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H,  $H_4$ ), 3.59-3.53 (m, 2H,  $H_4$ ), 2.95 (tdd,  $J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 6.8 Hz, 2H,  $H_5$ ), 2.74-2.66 (m, 2H,  $H_5$ ), 1.90-1.64 (m, 6H,  $H_2+H_3$ ), 1.52-1.41 (m, 1H,  $H_1$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 62.7 ( $C_4$ ), 51.5 ( $C_5$ ), 24.5 ( $C_2$ ), 22.1 ( $C_3$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 11.8.

**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ ): 187.3 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ .

**Pf** > 200°C.

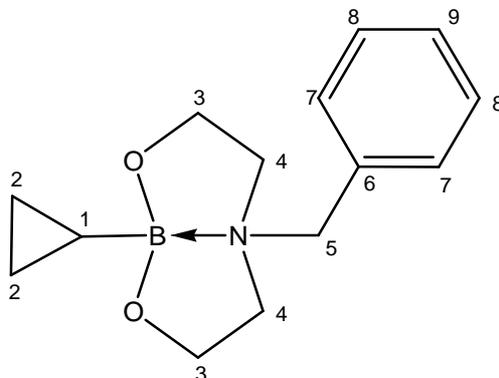
**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3138 (N-H), 2926 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2851 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1462, 1298, 1063 (C-O), 786

## Synthèse du N-benzyle-cyclopropyle dioxazaborocane **7**

Le bromobenzyle (13.4 mL, 113 mmol, 1.1 eq) est ajouté à température ambiante à une solution de diéthanolamine (10.773 g, 103 mmol, 1 eq) et de triéthylamine (17.3 mL, 123 mmol, 1.2 eq) dans le DMSO anhydre (25 mL). Le milieu est alors agité toute la nuit. De l'eau (50 mL) et du DCM (50 mL) sont alors ajoutés et les phases aqueuses et organiques sont séparées. La phase aqueuse est extraite avec du DCM (2 X 20 ML), puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (3 X 10 mL), et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Le solvant est évaporé et la N-benzyle-diéthanolamine (12.45 g, 64 mmol, 62%) est obtenu sous forme d'un liquide incolore. ( $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz),  $\delta$  = 7.33 (m, 5H), 3.70 (s, 2H), 3.61 (t, 4H), 3.30 (s br, 2H), 2.70 (t, 4H)).

Ensuite, la procédure utilisée pour la synthèse du composé **5** a été utilisée pour obtenir **7**, excepté que la diéthanolamine a été remplacée par la N-benzyle-diéthanolamine (1.016 g, 5.2 mmol, 1 eq). Après addition de celle-ci, aucun précipité ne se forme et le solvant est évaporé. Le résidue liquide obtenu contenait le composé voulu ainsi que des impuretés non identifiées, qui n'ont pu être éliminées par des lavages. Après quelques jours

à l'air libre, le produit a cristallisé et les impuretés ont pu être lavées à l'acétone. Le N-benzyle-cyclopropyle dioxazaborocane **7** (895 mg, 3.65 mmol, 70%) a alors été obtenu sous forme de cristaux incolores.



894 mg, 3.65 mmol, **70%**.

**<sup>1</sup>H NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.59 – 7.56 (m, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.43 – 7.41 (m, 3H, *H*<sub>8</sub>+*H*<sub>9</sub>), 4.11 (s, 2H, *H*<sub>5</sub>), 3.68 (m, 4H, *H*<sub>3</sub>), 3.17 (s br, 2H, *H*<sub>4</sub>), 2.65 (s br, 2H, *H*<sub>4</sub>), 0.25 – 0.21 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 0.10 – 0.07 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), -0.51 (tt, *J* = 9.2 Hz, *J* = 6.4 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>)

**<sup>13</sup>C NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 134.0 (*C*<sub>6</sub>), 131.8 (*C*<sub>7</sub>), 129.1 (*C*<sub>9</sub>), 129.0 (*C*<sub>8</sub>), 62.1 (*C*<sub>3</sub>), 60.6 (*C*<sub>5</sub>), 56.9 (*C*<sub>4</sub>), 1.9 (*C*<sub>2</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

**<sup>11</sup>B NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$  = 14.4.

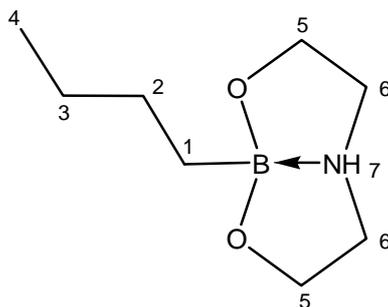
**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 259.1 [*M*+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3069 (Csp<sup>2</sup>-H), 2972 (Csp<sup>3</sup>-H), 2855 (Csp<sup>3</sup>-H), 1455, 1334, 1118 (C-O), 1077 (C-O), 704

## Synthèse des autres alkyles dioxazaborocanes **8** et **9**

Le *n*-BuLi ou *t*-BuLi commerciaux (1 eq) est ajouté directement sur une solution de B(OiPr)<sub>3</sub> (1 eq) dans l'Et<sub>2</sub>O (1 mL/mmol) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. La procédure est ensuite la même que celle utilisée pour les cycloalkyles dioxazaborocanes, et les composés sont obtenus purs sous forme d'un solide blanc.

*n*-butyle dioxazaborocane **8**



Des cristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution de DCM.

1.972 g, 11.5 mmol, **72%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 6.54 (s br, 1H,  $H_7$ ), 3.67 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 6.4 Hz, 2H,  $H_5$ ), 3.57 – 3.21 (m, 2H,  $H_5$ ), 2.93 (tdd,  $J$  = 11.6 Hz,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 6.8 Hz, 2H,  $H_6$ ), 2.71 – 2.64 (m, 2H,  $H_6$ ), 1.26 – 1.08 (m, 4H,  $H_2+H_3$ ), 0.82 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H,  $H_4$ ), 0.22 – 0.16 (m, 2H,  $H_1$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 62.1 ( $C_5$ ), 50.7 ( $C_6$ ), 27.9 ( $C_3$ ), 26.1 ( $C_2$ ), 14.3 ( $C_4$ ),  $C_1$  pas détecté.

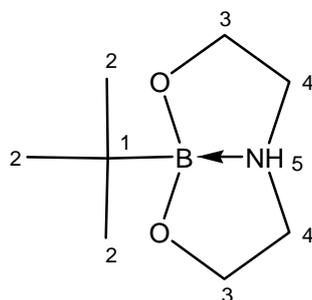
**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 12.4.

**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ ): 189.2 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 56.13 %, H = 10.07 %, N = 8.15 % (calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BNO}_2$ : C = 56.18 %, H = 10.61 %, N = 8.19%)

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2918 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1865, 1673, 1463 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1106 (C-O), 1062 (C-O), 908 (N-H)

*tert*-butyle dioxazaborocane **9**



Des cristaux ont pu être obtenus par recristallisation dans le MeCN chaud.

360 mg, 2.1 mmol, **70%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 5.07 (s br, 1H, *H*<sub>5</sub>), 3.85 (td, J = 9.6 Hz, J = 5.4 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 3.78 – 3.69 (m, 2H, *H*<sub>3</sub>), 3.08 (tdd, J = 11.8 Hz, J = 9.6 Hz, J = 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>4</sub>), 2.84 – 2.77 (m, 2H, *H*<sub>4</sub>), 0.74 (s, 9H, *H*<sub>2</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 62.3 (*C*<sub>3</sub>), 50.5 (*C*<sub>4</sub>), 27.8 (*C*<sub>2</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

**RMN <sup>11</sup>B** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz), δ = 13.7.

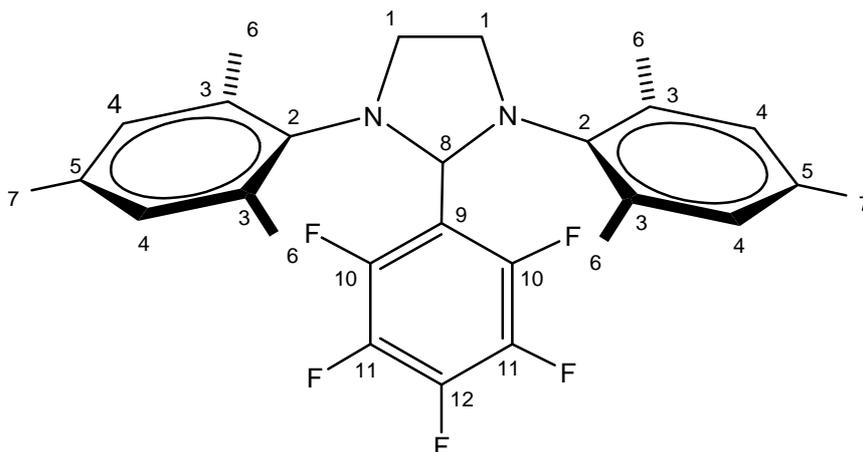
**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 189.4 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

### **Synthèse du 1,3-bis(2,4,6-triméthyle phényle)-2-pentafluorophényle imidazolidine **10**** <sup>246</sup>

A une solution de 2,4,6-triméthylaniline (7.451 g, 55.1 mmol, 2 eq) dans le MeOH (20 mL non distillés) est ajouté du glyoxal en solution dans l'eau 40% (4 mL, 27.5 mmol, 1eq). Dès l'ajout de quelques gouttes d'acide formique, le milieu devient orange et des cristaux jaunes sous forme d'aiguilles se forment immédiatement. Après agitation à température ambiante toute la nuit, les cristaux de diazabutadiène sont filtrés et lavés avec un minimum de MeOH froid, puis séchés sous vide. Le dimésityle diazabutadiène (7.684 g, 26.3 mmol, **96%**) est alors obtenu sous forme d'un solide cristallin jaune vif. (<sup>1</sup>H RMN (acétone-*d*<sub>6</sub>, 300MHz), δ = 8.00 (s, 2H), 6.82 (s, 4H), 2.16 (s, 6H), 2.02 (s, 12H); <sup>13</sup>C RMN (acétone-*d*<sub>6</sub>, 75.5MHz), δ = 163.5, 147.8, 133.8, 128.8, 126.1, 19.9, 17.4; Pf = 157-158°C).

Le dimésityle diazabutadiène (1.614 g, 5.52 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans un mélange MeOH/THF (8 mL/ 12 mL), et le NaBH<sub>4</sub> (2.210 g, 58.4 mmol, 10.6 eq) est ajouté petit à petit en 10 minutes avec une agitation vigoureuse. Le milieu bulle et chauffe, et est agité jusqu'à sa complète décoloration, indiquant la fin de la réaction. Une solution de NH<sub>4</sub>Cl saturée (10 mL) est alors ajoutée doucement et la phase aqueuse est extraite à l'Et<sub>2</sub>O (20 mL). La phase organique est lavée à l'eau distillée (10 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, le solvant est évaporé et le produit séché sous vide. Le (N,N'-bismésitylamino)éthane est alors obtenu sous forme d'une huile jaune pâle (1.644 g, 5.55 mmol, **97%**).

Le 2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldéhyde (2.507 g, 12.8 mmol, 1 eq) est dissous dans le minimum d'acide acétique et est ajouté sur le (N,N'-bismésitylamino)éthane (4.142 g, 14.0 mmol, 1.1 eq). Le milieu est alors agité à température ambiante jusqu'à ce qu'il prenne en masse. Ce solide est ensuite lavé au méthanol froid et séché sous vide pour obtenir le 1,3-bis(2,4,6-triméthyle phényle)-2-pentafluorophényle imidazolidine **10** pur (4.856 g, 10.2 mmol, **81 %**) sous forme d'un solide blanc.



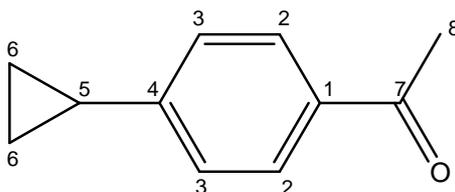
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 6.78 (s br, 4H,  $H_4$ ), 6.36 (s, 1H,  $H_8$ ), 3.88 (t br, 2H,  $H_1$ ), 3.51 (t br, 2H,  $H_1$ ), 2.27 (s, 6H,  $H_7$ ), 2.18 (s br, 12H,  $H_6$ )

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (acétone- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$  = -136.9 (dd,  $J$  = 22.0 Hz,  $J$  = 8.0 Hz, 1F,  $F_{10}$ ), -150.8 (dd,  $J$  = 22.0 Hz,  $J$  = 8.0 Hz, 1F,  $F_{10}$ ), -151.5 (t,  $J$  = 21.0 Hz, 1F,  $F_{12}$ ), -164.8 (td,  $J$  = 21.0 Hz,  $J$  = 8.0 Hz, 1F,  $F_{11}$ ), -165.3 (td,  $J$  = 21.0 Hz,  $J$  = 8.0 Hz, 1F,  $F_{11}$ )

**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ ): 475.4  $[\text{MH}]^+$ .

### Procédure de couplage de l'acide cyclopropyle boronique généré *in situ* avec le 4-bromo-acétophénone

Le cyclopropyle dioxazaborocane **5** (607 mg, 3.90 mmol, 1.5 eq) est dissout dans une solution de HCl 1N saturée en NaCl (5 mL). Du MeTHF (15 mL) est alors ajouté au milieu et les phases organique et aqueuse sont séparées. La phase organique est alors transvasé dans un ballon, auquel est ajouté le 4-bromo-acétophénone (520 mg, 2.61 mmol, 1 eq), le  $[\text{PdCl}_2\text{dppf}]$  (120 mg, 0.15 mmol, 0.06 eq), le  $\text{PPh}_3$  (79 mg, 0.30 mmol, 0.1 eq), le  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (1.283 g, 6.05 mmol, 2.3 eq) et le toluène (15 mL). Le milieu est alors chauffé à 100°C pendant 3 heures sous argon, puis lavé à l'eau distillée (2 X 20 mL). La phase organique est séparée de la phase, puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (35 g de silice, éluant DCM) pour donner le 4-cyclopropyle-acétophénone **11** (411 mg, 2.57 mmol, **99%**).



**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.87 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.14 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3H, H<sub>8</sub>), 1.97 (tt, J = 8.5 Hz, J = 5.0 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 1.08 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.6 Hz, J = 5.0 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 0.79 (td, J = 6.6 Hz, J = 5.0 Hz, 2H, H<sub>6</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 197.7 (C<sub>7</sub>), 150.4 (C<sub>4</sub>), 134.6 (C<sub>1</sub>), 128.5 (C<sub>2</sub>), 125.5 (C<sub>3</sub>), 26.5 (C<sub>8</sub>), 15.8 (C<sub>5</sub>), 10.4 (C<sub>2</sub>).

**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 178.2 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

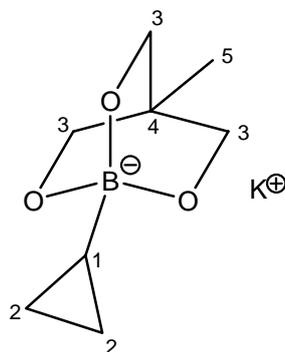
### **Procédure de couplage de l'acide cyclopropyle boronique généré *in situ* avec le 4-chloro-acétophénone**

Le cyclopropyle dioxazaborocane **5** (116 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq) est dissout dans une solution de HCl 1N saturée en NaCl (2 mL). Du MeTHF (3 mL) est alors ajouté au milieu et les phases organique et aqueuse sont séparées. La phase organique est alors transvasé dans un ballon, auquel est ajouté le 4-chloro-acétophénone (65 µL, 0.50 mmol, 1 eq), le [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (7 mg, 0.03 mmol, 0.06 eq), l'IMes (17 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq), le K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (224 mg, 1.05 mmol, 2 eq) et le toluène (3 mL). Le milieu est alors chauffé à 100°C pendant 48 heures sous argon, puis lavé à l'eau distillée (2 X 20 mL). La phase organique est séparée de la phase, puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>, et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (13 g de silice, éluant DCM) pour donner le 4-cyclopropyle-acétophénone **11** (72 mg, 0.45 mmol, **90%**).

### **Synthèse du cyclopropyle triolborate **12**<sup>182</sup>**

A une solution de bromure de cyclopropyle (1 mL, 13.0 mmol, 1 eq) dans l'Et<sub>2</sub>O (15 mL) sous argon à -80°C est ajouté le *t*-BuLi (15.3 mL, 1.7 M, 26.0 mmol, 2 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Après 10 minutes d'agitation supplémentaire, le milieu est transféré par une canule sur une solution de B(OiPr)<sub>3</sub> (3 mL, 13.0 mmol, 1 eq) dans l'Et<sub>2</sub>O (5 mL) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. Une solution de NH<sub>4</sub>Cl<sub>saturée</sub> (20 mL) est alors ajoutée, et l'agitation est maintenue ½ heure supplémentaire. Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est alors extraite à l'Et<sub>2</sub>O (2X15 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de NaCl<sub>saturée</sub> (2X10 mL), et séchées sur MgSO<sub>4</sub>. Le 1,1,1-tris(hydroxyméthyle)éthane (1.560 g, 13 mmol, 1eq) est alors ajoutée à la phase étherée, et le milieu est agité 30 minutes, puis du KOH en poudre (730 mg, 13 mmol, 1 eq) est ajouté. Le milieu est alors agité toute la nuit et un précipité blanc apparaît. Après filtration, le solide

(produit + MgSO<sub>4</sub>) est lavé au méthanol, qui est ensuite évaporé. Le cyclopropyle triol borate **12** (1.650 g, 7.9 mmol, **61 %**) est alors obtenu sous forme d'un solide blanc.



**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 3.40 (s, 6H, *H*<sub>3</sub>), 0.37 (s, 3H, *H*<sub>5</sub>), -0.20 (d, J = 7.8 Hz, 4H, *H*<sub>2</sub>), -0.98 (p, J = 7.8 Hz, 1H, *H*<sub>1</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 73.9 (*C*<sub>3</sub>), 34.7 (*C*<sub>4</sub>), 16.8 (*C*<sub>5</sub>), 1.8 (*C*<sub>2</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

**RMN <sup>11</sup>B** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$  = 2.2.

**MS** (ESI): 169.0 [M].

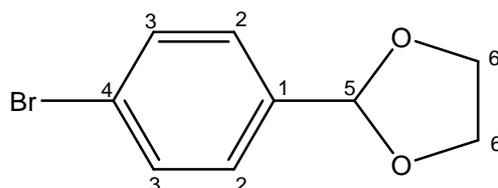
**Pf** > 200°C.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2966 (Csp<sup>3</sup>-H), 2892 (Csp<sup>3</sup>-H), 1651, 1402 (CH<sub>3</sub>), 1354, 1124 (C-O), 1062 (C-O), 933, 844

### Synthèse des 2-bromophényle-1,3-dioxolanes **13** et **14** <sup>337</sup>

Le bromobenzaldéhyde (1 eq), l'éthylène glycol (2 eq) et l'acide para-toluène sulfonique (0.01 eq) sont dissout dans le toluène (100mL). Le mélange est alors chauffé à reflux toute la nuit dans un Dean-Stark, puis lavé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> (20 mL) et à l'eau (2 X 20 mL), et enfin séché sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est alors évaporé. Le 2-(4-bromophényle)-1,3-dioxolane **13** est obtenu sous forme d'un solide beige tandis que le 2-(3-bromophényle)-1,3-dioxolane **14** est obtenu sous forme d'un liquide jaune.

#### 2-(4-bromophényle)-1,3-dioxolane **13**



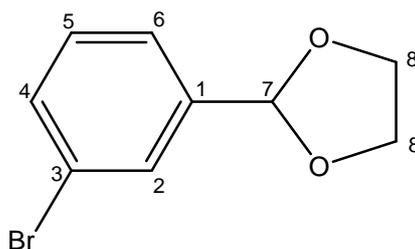
11.395 g, 49.7 mmol, **97%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 7.51$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.35 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_2$ ), 5.77 (s, 1H,  $H_5$ ), 4.13 – 4.00 (m, 4H,  $H_6$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 137.1$  ( $C_1$ ), 131.6 ( $C_3$ ), 128.2 ( $C_2$ ), 123.3 ( $C_4$ ), 103.1 ( $C_5$ ), 65.4 ( $C_6$ ).

**Pf** = 35°C.

### 2-(3-bromophényle)-1,3-dioxolane **14**



12.135 g, 52.9 mmol, **97%**.

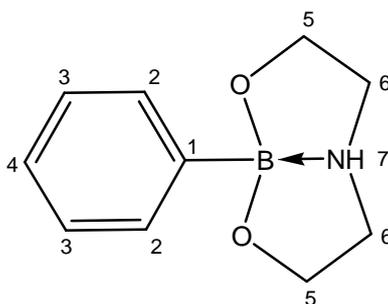
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 7.69$  (t,  $J = 1.7$  Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.5 (ddd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.44 (td,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.27 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $H_2$ ), 5.81 (s, 1H,  $H_7$ ), 4.14 – 4.01 (m, 4H,  $H_8$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 140.5$  ( $C_1$ ), 132.2 ( $C_4$ ), 130.0 ( $C_2$ ), 129.6 ( $C_6$ ), 1125.3 ( $C_5$ ), 122.5 ( $C_3$ ), 102.7 ( $C_7$ ), 65.4 ( $C_8$ ).

### Synthèse des aryles dioxazaborocanes **15 à 23**

A une solution de bromoaryle (1 eq) dans le THF (1 mL/mmol) sous argon à -80°C est ajouté le *n*-BuLi (1 eq) à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Le milieu est agité 10 minutes, puis le  $\text{B}(\text{O}i\text{P}r)_3$  (1 eq) est ajouté directement sur le milieu à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à -80°C. Le milieu est alors agité 30 minutes, en laissant le bain remonter en température. De l' $\text{Et}_2\text{O}$  et une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{saturée}}$  sont alors ajoutés, et l'agitation est maintenue ½ heure supplémentaire. Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est alors extraite à l' $\text{Et}_2\text{O}$ , les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution de  $\text{NaCl}_{\text{saturée}}$ . La phase organique est alors séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et filtrée, puis la diéthanolamine en solution dans l'isopropanol (3M, 1 eq) est ajoutée, et le milieu est agité ½ heure. Un solide précipite presque instantanément. Le milieu est alors filtré, le solide est lavé à l' $\text{Et}_2\text{O}$  et séché sous vide. Les aryles dioxazaborocanes sont alors obtenus purs sous forme d'un solide blanc. Les points de fusion de tous ces composés sont supérieurs à 200°C.

Phényle dioxazaborocane **15** <sup>130</sup>



2.22 g, 11.6 mmol, **73 %**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.47 – 7.44 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 7.22 – 7.16 (m, 3H, *H*<sub>3</sub>+*H*<sub>4</sub>), 6.89 (s br, 1H, *H*<sub>7</sub>), 3.90 – 3.83 (td, *J* = 9.2 Hz, *J* = 5.4 Hz, 2H, *H*<sub>5</sub>), 3.81 – 3.74 (m, 2H, *H*<sub>5</sub>), 3.14 – 3.02 (tdd, *J* = 11.7 Hz, *J* = 9.0 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 2.86 – 2.78 (m, 2H, *H*<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 133.1 (*C*<sub>2</sub>), 127.2 (*C*<sub>3</sub>), 126.8 (*C*<sub>4</sub>), 63.4 (*C*<sub>5</sub>), 51.2 (*C*<sub>6</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

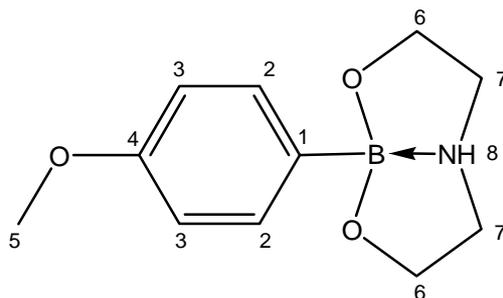
**RMN <sup>11</sup>B** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$  = 10.9.

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 192.1 [MH]<sup>+</sup>.

**Analyse Élémentaire** : C = 62.65 %, H = 7.28 %, N = 7.27 % (calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BNO<sub>2</sub>, C = 62.87 %, H = 7.39 %, N = 7.33 %).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3118 (N-H), 2927 (Csp<sup>3</sup>-H), 2865 (Csp<sup>3</sup>-H), 1458 (Csp<sup>3</sup>-H), 1214, 1064 (C-O), 751 (aromatique), 707.

4-méthoxyphényle dioxazaborocane **16** <sup>130</sup>



2.73 g, 12.4 mmol, **77%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>), 6.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 3.89-3.81 (td, *J* = 9.2 Hz, *J* = 5.4 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 3.79-3.73 (m, 2H, *H*<sub>6</sub>), 3.70 (s, 3H, *H*<sub>5</sub>), 3.12-3.00 (tdd, *J* = 11.7 Hz, *J* = 9.0 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 2.85-2.77 (m, 2H, *H*<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 158.9 (*C*<sub>4</sub>), 134.2 (*C*<sub>2</sub>), 112.8 (*C*<sub>3</sub>), 63.4 (*C*<sub>6</sub>), 55.2 (*C*<sub>5</sub>), 51.1 (*C*<sub>7</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta = 10.8$ .

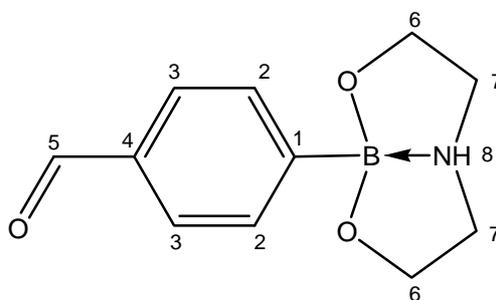
**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ )  $m/z$ : 239.4  $[\text{M}-\text{NH}_4]^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 59.43 %, H = 7.32 %, N = 6.21 % (calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BNO}_3$ , C = 59.77 %, H = 7.30 %, N = 6.34 %)

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3137 (N-H), 3031 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique), 2879 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2836 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1600 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique), 1282, 1220, 1174 (C-O), 1080 (C-O), 1065 (C-O), 818 (aromatique para-substitué).

#### 4-formylphényle dioxazaborocane **17** <sup>338</sup>

Le 2-(4-bromophényle)-1,3-dioxolane **13** a été utilisé pour la lithiation. Une solution HCl 1N/NaCl<sub>sat</sub> a été utilisée pour l'hydrolyse acide avant l'addition de la diéthanolamine.



2.41 g, 11.0 mmol, **73%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta = 9.89$  (s, 1H,  $H_5$ ), 7.67 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.59 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $H_2$ ), 6.96 (s, 1H,  $H_8$ ), 3.87-3.79 (td,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 2H,  $H_6$ ), 3.77-3.70 (m, 2H,  $H_6$ ), 3.11-2.99 (tdd,  $J = 11.7$  Hz,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $H_7$ ), 2.85-2.78 (m, 2H,  $H_7$ ).

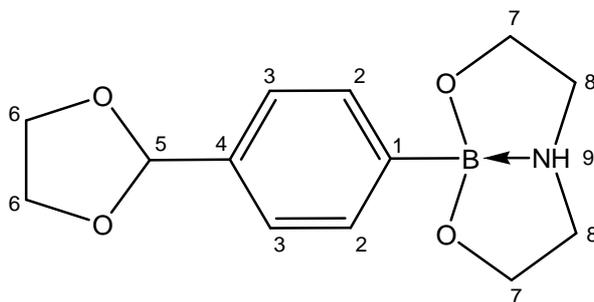
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta = 193.9$  ( $C_5$ ), 135.5 ( $C_4$ ), 133.7 ( $C_2$ ), 128.4 ( $C_3$ ), 63.6 ( $C_6$ ), 51.3 ( $C_7$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta = 10.4$ .

**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 220.1  $[\text{MH}]^+$ ; **HRMS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 220.1148  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BNO}_3$ : 220.1145).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3137 (N-H), 2857 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1701 (aldéhyde conjugué), 1598 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique conjugué), 1224, 1081 (C-O), 784 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique para-substitué conjugué).

### 4-(1,3-dioxolan-2-yle)-phényle dioxazaborocane **18**



560 mg, 2.15 mmol, **68 %**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.45 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H,  $H_2$ ), 7.25 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H,  $H_3$ ), 6.88 (s, 1H,  $H_9$ ), 5.65 (s, 1H,  $H_5$ ), 4.05 – 3.97 (m, 2H,  $H_6$ ), 3.97 – 3.89 (m, 2H,  $H_6$ ), 3.88-3.83 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H,  $H_7$ ), 3.81-3.75 (m, 2H,  $H_7$ ), 3.14-3.02 (tdd,  $J$  = 11.7 Hz,  $J$  = 9.0 Hz,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $H_8$ ), 2.88-2.80 (m, 2H,  $H_8$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 136.5 ( $C_4$ ), 132.9 ( $C_2$ ), 125.5 ( $C_3$ ), 104.0 ( $C_5$ ), 65.2 ( $C_6$ ), 63.5 ( $C_7$ ), 51.2 ( $C_8$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 10.8.

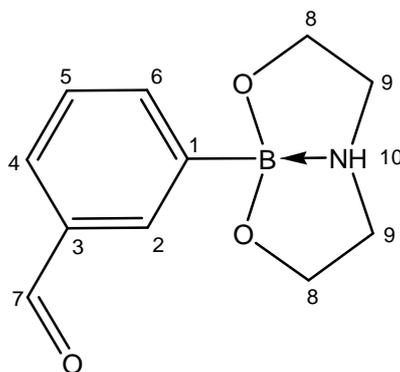
**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 264.1 [ $\text{MH}$ ] $^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 59.03 %, H = 7.21 %, N = 5.15 % (calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BNO}_4$ : C = 59.35 %, H = 6.90 %, N = 5.32 %).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3150 (N-H), 2986 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2878 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1416, 1223, 1078 (C-O), 946, 821 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué).

### 3- formylphényle dioxazaborocane **19**

Le 2-(3-bromophényle)-1,3-dioxolane **14** a été utilisé pour la lithiation. Une solution HCl 1N/ NaCl<sub>sat</sub> a été utilisée pour l'hydrolyse acide avant l'addition de la diéthanolamine.



1.11 g, 5.0 mmol, **63 %**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.99 (s, 1H,  $H_7$ ), 7.99 (t,  $J$  = 1.3 Hz, 1H,  $H_2$ ), 7.76 (td,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.70 (td,  $J$  = 7.4 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.42 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.01 (s br, 1H,  $H_{10}$ ), 3.93 – 3.87 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H,  $H_8$ ), 3.84 – 3.78 (m, 2H,  $H_8$ ), 3.17 – 3.05 (tdd,  $J$  = 11.7 Hz,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $H_9$ ), 2.91 – 2.84 (m, 2H,  $H_9$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 194.1 ( $C_7$ ), 139.2 ( $C_6$ ), 135.0 ( $C_3$ ), 134.3 ( $C_2$ ), 127.7 ( $C_4$ ), 127.5 ( $C_5$ ), 63.1 ( $C_8$ ), 50.8 ( $C_9$ ),  $C_1$  pas détecté.

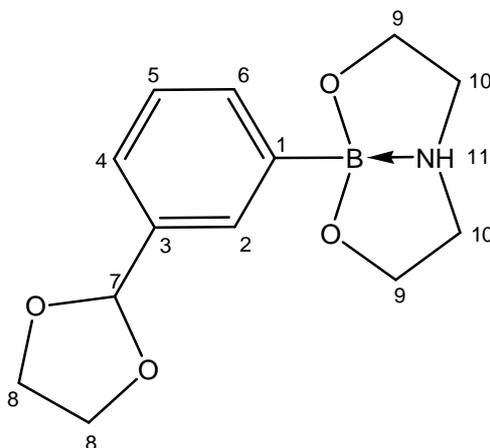
**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 10.7.

**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 220.1 [ $\text{MH}$ ] $^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 58.67 %, H = 6.60 %, N = 6.26 % (calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BNO}_3 + 0.33 \text{H}_2\text{O}$ : C = 58.68%, H = 6.57 %, N = 6.22 %).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3083 (N-H), 2863 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1692 (aldéhyde conjugué), 1588 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique conjugué), 1464, 1284, 1198, 1144 (C-O), 1067 (C-O), 782 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique métasubstitué).

### 3-(1,3-dioxolan-2-yle)-phényle dioxazaborocane **20**



1.31 g, 5.0 mmol, **63 %**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.54 (s, 1H,  $H_2$ ), 7.48 – 7.45 (m, 1H,  $H_6$ ), 7.25 – 7.19 (m, 2H,  $H_4 + H_6$ ), 6.92 (s br, 1H,  $H_{11}$ ), 5.66 (s, 1H,  $H_7$ ), 4.07 – 3.99 (m, 2H,  $H_8$ ), 3.98 – 3.91 (m, 2H,  $H_8$ ), 3.90 – 3.83 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H,  $H_9$ ), 3.82 – 3.75 (m, 2H,  $H_9$ ), 3.14 – 3.02 (tdd,  $J$  = 11.7 Hz,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $H_{10}$ ), 2.87 – 2.79 (m, 2H,  $H_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 136.4 ( $C_3$ ), 134.0 ( $C_6$ ), 131.5 ( $C_2$ ), 126.9 ( $C_5$ ), 125.3 ( $C_4$ ), 104.3 ( $C_7$ ), 65.2 ( $C_8$ ), 63.5 ( $C_9$ ), 51.2 ( $C_{10}$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 10.8.

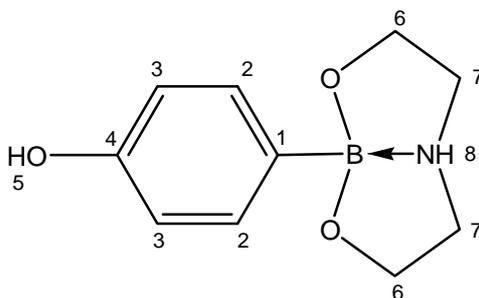
**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 264.1 [ $\text{MH}$ ] $^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 59.25 %, H = 7.18 %, N = 5.32 % (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>BNO<sub>4</sub>: C = 59.35 %, H = 6.90 %, N = 5.32 %).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3090 (N-H), 2892 (Csp<sup>3</sup>-H), 2854 (Csp<sup>3</sup>-H), 1431, 1284, 1159 (C-O), 1071 (C-O), 983, 782 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique métagsubstitué).

#### 4-hydroxyphényle dioxazaborocane **21**

3 équivalents de *t*-BuLi ont été utilisés à la place de 1 équivalent de *n*-BuLi.



265 mg, 1.28 mmol, **63%**.

**RMN** <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 8.85 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 7.22 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 6.71 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 6.60 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.87 – 3.80 (td, J = 9.2 Hz, J = 5.4 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 3.77 – 3.71 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 3.10 – 2.99 (tdd, J = 11.7 Hz, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 2.82 – 2.75 (m, 2H, H<sub>7</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 156.1 (C<sub>4</sub>), 133.6 (C<sub>2</sub>), 113.7 (C<sub>3</sub>), 62.8 (C<sub>5</sub>), 50.5 (C<sub>6</sub>), C<sub>1</sub> pas détecté.

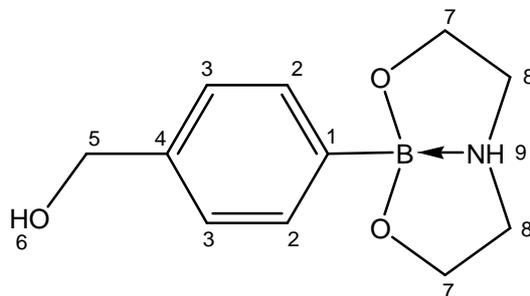
**RMN** <sup>11</sup>B (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz), δ = 10.7.

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 208.1 [MH]<sup>+</sup>; **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 208.1146 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BNO<sub>3</sub>: 208.1145).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3180 (N-H ou O-H), 3099 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique), 2960 (Csp<sup>3</sup>-H), 2878 (Csp<sup>3</sup>-H), 1608 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique), 1583, 1228, 1074 (C-O), 831 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 790.

### 4-hydroxyméthyle-phényle dioxazaborocane **22**

3 équivalents de *t*-BuLi ont été utilisés à la place de 1 équivalent de *n*-BuLi.



224 mg, 1.01 mmol, **50%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.38 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H,  $H_2$ ), 7.13 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H,  $H_3$ ), 6.81 (s, 1H,  $H_9$ ), 4.98 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 1H,  $H_6$ ), 4.43 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 2H,  $H_5$ ), 3.90 – 3.82 (td,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H,  $H_7$ ), 3.80 – 3.74 (m, 2H,  $H_7$ ), 3.13 – 3.01 (tdd,  $J$  = 11.7 Hz,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $H_8$ ), 2.86 – 2.79 (m, 2H,  $H_8$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 140.3 ( $C_4$ ), 132.3 ( $C_2$ ), 125.0 ( $C_3$ ), 63.2 ( $C_5$ ), 62.8 ( $C_7$ ), 50.6 ( $C_8$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 10.8.

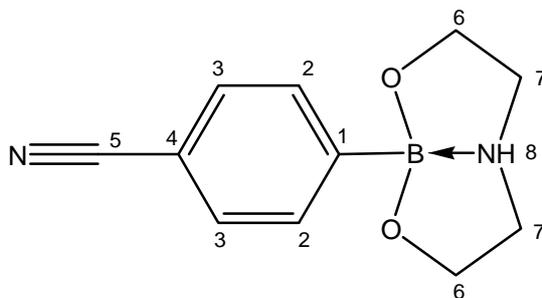
**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 208.1 [ $\text{MH}$ ] $^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 59.73 %, H = 7.47 %, N = 6.32 % (calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BNO}_3$ : C = 59.77 %, H = 7.30 %, N = 6.34 %).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3278 (O-H), 3099 (N-H ?), 2870 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1460, 1229, 1080 (C-O), 1057 (C-O), 969, 857 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué), 759

### 4-cyanophényle dioxazaborocane **23**

Les réactions de lithiation et d'addition du  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$  ont été réalisées à  $-100^\circ\text{C}$ .



2.44 g, 11.3 mmol, **71%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 7.61 (s, 4H, *H*<sub>2</sub>+*H*<sub>3</sub>), 3.93-3.85 (td, J = 9.2 Hz, J = 5.4 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 3.83-3.76 (m, 2H, *H*<sub>6</sub>), 3.16-3.05 (tdd, J = 11.8 Hz, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 2.92-2.86 (m, 2H, *H*<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 133.9 (*C*<sub>2</sub>), 130.7 (*C*<sub>3</sub>), 120.3 (*C*<sub>5</sub>), 109.5 (*C*<sub>4</sub>), 63.4 (*C*<sub>6</sub>), 51.3 (*C*<sub>7</sub>), *C*<sub>1</sub> pas détecté.

**RMN <sup>11</sup>B** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz), δ = 10.8.

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 217.1 [MH]<sup>+</sup>.

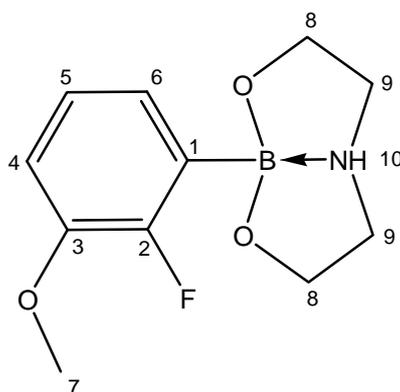
**Analyse Élémentaire** : C = 59.49 %, H = 6.13 %, N = 12.59 % (calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.33 H<sub>2</sub>O: C = 59.52 %, H = 6.20 %, N = 12.62 %).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3138 (N-H), 3040 (Csp<sup>2</sup>-H), 2865 (Csp<sup>3</sup>-H), 2218 (C≡N), 1466, 1279, 1236, 1072 (C-O), 823 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 786.

## Synthèse des aryles dioxazaborocanes **24** et **25**

L'acide boronique (1 eq) est dissout dans de l'Et<sub>2</sub>O, puis la diéthanolamine en solution dans l'isopropanol (3M, 1 eq) est ajoutée, et le milieu est agité ½ heure. Un solide précipite presque instantanément. Le milieu est alors filtré, le solide est lavé à l'Et<sub>2</sub>O et séché sous vide. Les aryles dioxazaborocanes sont alors obtenus purs sous forme d'un solide blanc. Les points de fusion de ces composés sont supérieurs à 200°C.

### 2-fluoro-3-méthoxyphényle dioxazaborocane **24**



704 mg, 2.95 mmol, **98 %**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 7.08 (s br, 1H, *H*<sub>10</sub>), 7.01 – 6.91 (m, 3H, *H*<sub>4</sub> + *H*<sub>5</sub>+*H*<sub>6</sub>), 3.86 – 3.79 (td, J = 9.2 Hz, J = 5.4 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 3.76 (s, 3H, *H*<sub>7</sub>), 3.71 – 3.64 (m, 2H, *H*<sub>8</sub>), 3.20 – 3.09 (tdd, J = 11.7 Hz, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>9</sub>), 2.85 – 2.78 (m, 2H, *H*<sub>9</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 155.5 (d, J = 238 Hz,  $\text{C}_2$ ), 147.1 (d, J = 14.4 Hz,  $\text{C}_3$ ), 126.0 (d, J = 10.8 Hz,  $\text{C}_6$ ), 123.3 (d, J = 3.6 Hz,  $\text{C}_5$ ), 112.8 (d, J = 1.6 Hz,  $\text{C}_4$ ), 62.9 ( $\text{C}_8$ ), 56.2 ( $\text{C}_7$ ), 51.2 ( $\text{C}_9$ ),  $\text{C}_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 9.6.

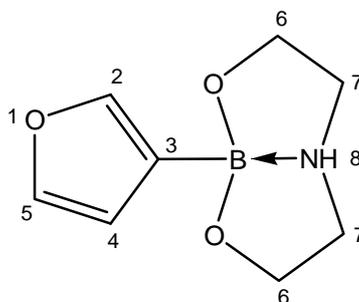
**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$  = -129.4.

**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 240.1  $[\text{MH}]^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 55.30 %, H = 6.61 %, N = 5.86 % (calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BFNO}_3$ : C = 55.27 %, H = 6.32 %, N = 5.86 %)

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3147 (N-H), 2959 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2881 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1450, 1438, 1269, 1231, 1067 (C-O), 770 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique trisubstitué).

### *furan-3-yle dioxazaborocane 25*



456 mg, 2.5 mmol, 84 %.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.47 (t, J = 1.5 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.24 (dd, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1H,  $H_2$ ), 6.84 (s br, 1H,  $H_8$ ), 6.28 (dd, J = 1.5 Hz, J = 0.6 Hz, 1H,  $H_4$ ), 3.83 – 3.75 (td, J = 9.2 Hz, J = 5.4 Hz, 2H,  $H_6$ ), 3.73 – 3.66 (m, 2H,  $H_6$ ), 3.11 – 3.00 (tdd, J = 11.7 Hz, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, 2H,  $H_7$ ), 2.82 – 2.74 (m, 2H,  $H_7$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 144.9 ( $\text{C}_2$ ), 141.8 ( $\text{C}_5$ ), 114.6 ( $\text{C}_4$ ), 63.0 ( $\text{C}_6$ ), 50.9 ( $\text{C}_7$ ),  $\text{C}_3$  pas détecté.

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 9.6.

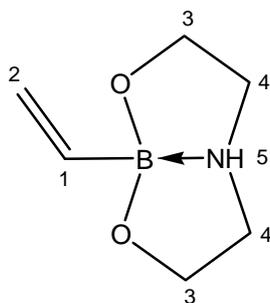
**MS** (DCI- $\text{CH}_4$ ): 182.1  $[\text{MH}]^+$ .

**Analyse Élémentaire** : C = 52.20 %, H = 6.69 %, N = 7.61 % (calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BNO}_3 + 0.15 \text{H}_2\text{O}$ : C = 52.31 %, H = 6.75 %, N = 7.62 %)

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3103 (N-H), 2872 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1473, 1276, 1247, 1141, 1068 (C-O), 1023 (C-O), 771

## Synthèse du vinyle dioxazaborocane **26**

Le bromure de vinyle magnésium commercial (1 eq) est ajouté directement sur une solution de  $B(OiPr)_3$  (1 eq) dans l' $Et_2O$  (1 mL/mmol) sous argon à une vitesse telle que la température du milieu reste inférieure à  $-80^\circ C$ . La procédure est ensuite la même que celle utilisée pour les aryles dioxazaborocanes, et le vinyle dioxazaborocane est obtenu pur sous forme d'un solide blanc.



410 mg, 2.9 mmol, **38%**.

**RMN  $^1H$**  (MeCN- $d_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 5.99 – 5.88 (m, 1H,  $H_1$ ), 5.42 (d br, 2H,  $H_2$ ), 5.08 (s br, 1H,  $H_5$ ), 3.90 – 3.83 (m, 2H,  $H_3$ ), 3.77 – 3.70 (m, 2H,  $H_3$ ), 3.21 – 3.10 (m, 2H,  $H_4$ ), 2.80 – 2.72 (m, 2H,  $H_4$ ).

**RMN  $^{13}C$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 122.5 ( $C_2$ ), 62.5 ( $C_3$ ), 50.8 ( $C_4$ ),  $C_1$  pas détecté.

**RMN  $^{11}B$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$  = 9.8.

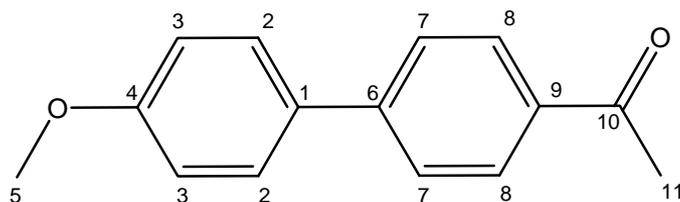
**MS** (DCI- $NH_3$ ): 159.3 [ $M+NH_4$ ] $^+$ .

**IR** ( $cm^{-1}$ ) : 3143 (N-H), 2878 ( $C_{sp^3}$ -H), 1617 ( $C_{sp^2}$ -H), 1419, 1207, 1110 (C-O), 1063 (C-O), 955, 841, 766

### Procédure de couplage des aryles dioxazaborocanes avec des bromures d'aryles

Dans un ballon sous argon, mélanger l'aryle dioxazaborocane (1.2 eq), le dérivé bromé (1 eq), le  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  (0.05 eq), le  $PPh_3$  (0.1 eq), le  $K_3PO_4$  (2 eq) et le  $CuI$  (0.1 eq) dans un mélange DMF/eau (4/1, 5 mL/mmol de dérivé bromé). Le milieu est alors chauffé à  $100^\circ C$  pendant 1 heure sous argon. Après refroidissement, du DCM et de l'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est alors extraite avec du DCM, puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau distillée puis séchées sur  $MgSO_4$ , et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash. Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées.

4-acétyl-4'-méthoxy-biphényle (à partir du 4-bromo acétophénone) **27**



Solide beige, 798 mg, 3.52 mmol, **100%**.

Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 70 :30.

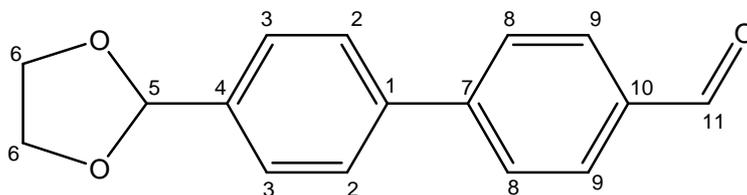
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 8.04 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.67 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.61 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.03 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, H<sub>5</sub>), 2.66 (s, 3H, H<sub>11</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 197.8 (C<sub>10</sub>), 160.0 (C<sub>4</sub>), 145.4 (C<sub>6</sub>), 135.3 (C<sub>9</sub>), 132.3 (C<sub>1</sub>), 129.0 (C<sub>8</sub>), 128.4 (C<sub>2</sub>), 126.6 (C<sub>7</sub>), 114.5 (C<sub>3</sub>), 55.4 (C<sub>5</sub>), 26.7 (C<sub>11</sub>).

**Pf** = 155-156°C.

**Rf** = 0.37.

4-(1,3-dioxolan-2-yle)-4'-formyle-biphényle (à partir du 4-bromobenzaldéhyde) **28**



Solide blanc, 116 mg, 0.46 mmol, **93 %**.

Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 70 :30.

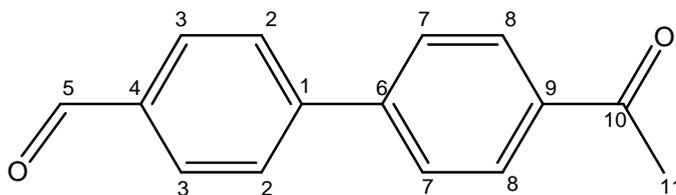
**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 10.10 (s, 1H, H<sub>11</sub>), 8.02 (d, J = 8.5 Hz, H<sub>9</sub>), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, H<sub>8</sub>), 7.77 (d, J = 8.5 Hz, H<sub>2</sub>), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, H<sub>3</sub>), 5.82 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 4.15 – 4.08 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 4.07 – 4.00 (m, 2H, H<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 193.5 (C<sub>11</sub>), 148.1 (C<sub>7</sub>), 142.1 (C<sub>4</sub>), 140.9 (C<sub>10</sub>), 137.7 (C<sub>1</sub>), 131.9 (C<sub>9</sub>), 129.5 (C<sub>8</sub>), 129.2 (C<sub>3</sub>), 129.0 (C<sub>2</sub>), 104.9 (C<sub>5</sub>), 67.0 (C<sub>6</sub>).

**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 272.3 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**Rf** = 0.44.

4-acétyl-4'-formyle-biphényle (à partir du 4-bromo-acétophénone) **29**



Solide jaune pâle, 117 mg, 0.52 mmol, **87%**.

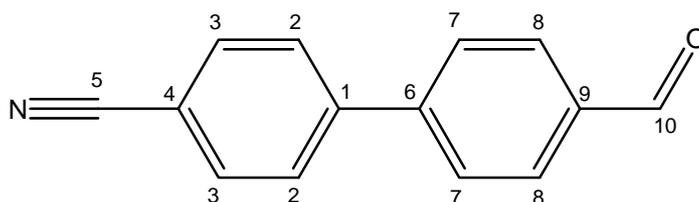
Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 70 :30.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 10.08 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 8.07 (d, J = 8.7 Hz, H<sub>8</sub>), 7.99 (d, J = 8.4 Hz, H<sub>3</sub>), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, H<sub>2</sub>), 7.73 (d, J = 8.7 Hz, H<sub>7</sub>), 2.66 (s, 1H, H<sub>11</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 197.6 (C<sub>10</sub>), 191.8 (C<sub>5</sub>), 145.7 (C<sub>1</sub>), 144.2 (C<sub>6</sub>), 136.8 (C<sub>4</sub>), 135.9 (C<sub>9</sub>), 130.4 (C<sub>3</sub>), 129.1 (C<sub>8</sub>), 127.9 (C<sub>2</sub>), 127.6 (C<sub>7</sub>), 26.8 (C<sub>11</sub>).

R<sub>f</sub> = 0.44.

4-cyano-4'-formyle-biphényle (à partir du 4-bromobenzaldéhyde) **30**



Solide blanc, 1.181 g, 5.70 mmol, **95%**.

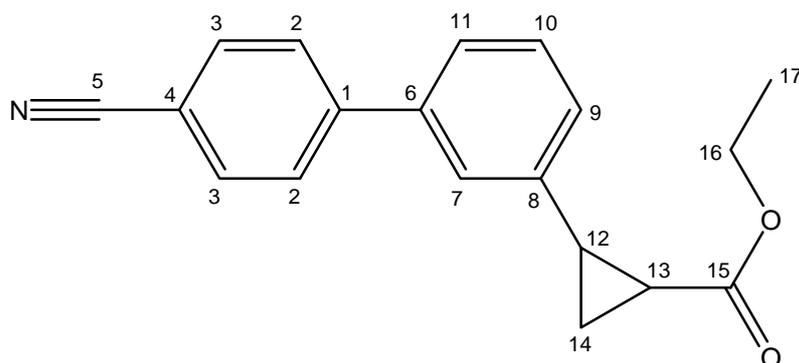
Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 70 :30.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 10.08 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.79 – 7.72 (m, 6H, H<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>+H<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 191.7 (C<sub>10</sub>), 144.9 (C<sub>6</sub>), 144.2 (C<sub>1</sub>), 136.2 (C<sub>9</sub>), 132.8 (C<sub>3</sub>), 130.5 (C<sub>8</sub>), 128.1 (C<sub>2</sub>), 128.0 (C<sub>7</sub>), 118.6 (C<sub>5</sub>), 112.2 (C<sub>4</sub>).

R<sub>f</sub> = 0.44.

2-[3-(4'-cyanophényle)phényle]cyclopropane carboxylate d'éthyle **31**



Solide blanc, 173 mg, 0.60 mmol, **65%**.

Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 70 :30.

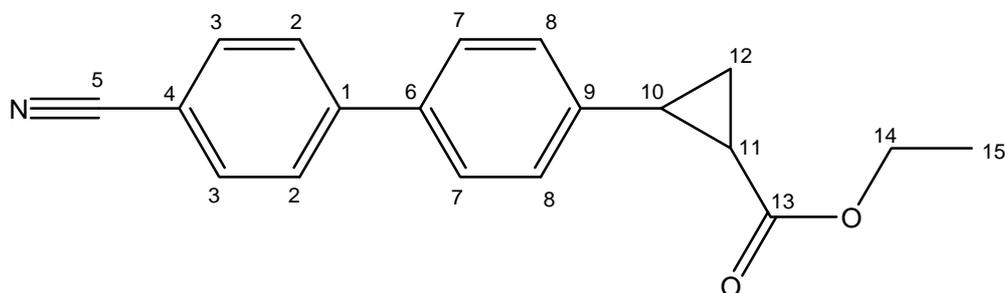
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.69 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.45 – 7.36 (m, 3H, H<sub>7</sub>+H<sub>10</sub>+H<sub>11</sub>), 7.18 (td, J = 6.5 Hz, J = 2.0 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 4.22 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H<sub>16</sub>), 2.63 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 6.5 Hz, J = 4.2 Hz, 1H, H<sub>12</sub>), 2.00 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 5.2 Hz, J = 4.2 Hz, 1H, H<sub>13</sub>), 1.69 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 5.2 Hz, J = 4.7 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 1.40 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.5 Hz, J = 4.7 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H<sub>17</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 173.2 (C<sub>15</sub>), 145.5 (C<sub>8</sub>), 141.2 (C<sub>1</sub>), 139.6 (C<sub>6</sub>), 132.6 (C<sub>3</sub>), 129.3 (C<sub>10</sub>), 127.8 (C<sub>2</sub>), 126.3 (C<sub>7</sub>), 125.5 (C<sub>11</sub>), 125.4 (C<sub>9</sub>), 118.9 (C<sub>5</sub>), 111.1 (C<sub>4</sub>), 60.9 (C<sub>16</sub>), 26.1 (C<sub>12</sub>), 24.3 (C<sub>13</sub>), 17.1 (C<sub>14</sub>), 14.3 (C<sub>17</sub>).

**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 309.3 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**Rf** = 0.40.

2-[4-(4'-cyanophényle)phényle]cyclopropane carboxylate d'éthyle **32**



Solide blanc, 114 mg, 0.40 mmol, **40%**.

Eluant pour la chromatographie flash : DCM/EP 50 :50, puis gradient jusqu'à 90 :10.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.69 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 4.18 (q, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>14</sub>), 2.56 (ddd, J

= 9.3 Hz, J = 6.4 Hz, J = 4.2 Hz, 1H,  $H_{10}$ ), 1.94 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 5.2 Hz, J = 4.2 Hz, 1H,  $H_{11}$ ), 1.69 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 5.2 Hz, J = 4.7 Hz, 1H,  $H_{12}$ ), 1.35 (ddd, J = 8.5 Hz, J = 6.5 Hz, J = 4.7 Hz, 1H,  $H_{12}$ ), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 3H,  $H_{15}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 173.1 ( $C_{13}$ ), 145.2 ( $C_8$ ), 143.5 ( $C_1$ ), 137.3 ( $C_6$ ), 133.0 ( $C_3$ ), 128.0 ( $C_2$ ), 127.3 ( $C_7$ ), 126.9 ( $C_8$ ), 119.0 ( $C_5$ ), 110.8 ( $C_4$ ), 60.9 ( $C_{14}$ ), 25.9 ( $C_{10}$ ), 24.5 ( $C_{11}$ ), 17.3 ( $C_{12}$ ), 14.3 ( $C_{15}$ ).

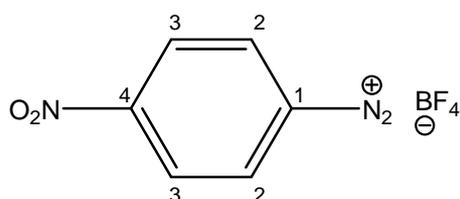
**MS** (DCI- $\text{NH}_3$ ): 309.3 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ .

**Rf** = 0.40.

## Synthèse des sels d'aryle diazoniums 33 à 40

L'aniline (1 eq) est mise en suspension dans l'eau distillée (0.4 mL/mmol) dans un erlenmeyer, puis le  $\text{HBF}_4$  (50% dans l' $\text{H}_2\text{O}$ , 7 eq) est ajouté au goutte à goutte, provoquant la dissolution de l'aniline. Le milieu est refroidi à 0°C, et une solution de  $\text{NaNO}_2$  (1 eq) dans l'eau (solution saturée) est ajoutée au goutte à goutte. Le milieu est agité 30 minutes en maintenant la température en dessous de 5°C. Un précipité volumineux se forme au fur et à mesure. Le solide est filtré puis dissout dans un minimum d'acétone. De l' $\text{Et}_2\text{O}$  est alors ajouté jusqu'à la formation de cristaux, qui sont filtrés, lavés à l' $\text{Et}_2\text{O}$  et séchés sous vide.

### tétrafluoroborate de 4-nitrophényle diazonium 33



Solide orange pâle, 1.97 g, 8.30 mmol, **78 %**

**RMN  $^1\text{H}$**  (acétone- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 9.07 (d, J = 9.7 Hz, 2H,  $H_3$ ), 8.75 (d, J = 9.7 Hz, 2H,  $H_2$ ).

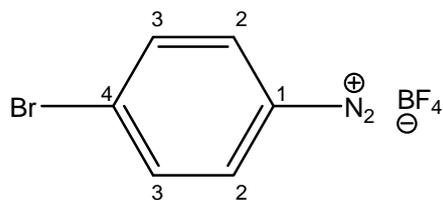
**RMN  $^{13}\text{C}$** : le composé n'est pas assez stable en solution pour obtenir son spectre RMN  $^{13}\text{C}$ .

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (acétone- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.9.

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (acétone- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$ : - 151.4.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3029 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2308 ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ), 1536 ( $\text{NO}_2$ ), 1358 ( $\text{NO}_2$ ), 1318, 1055, 858 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué), 742

tétrafluoroborate de 4-bromophényle diazonium **34**<sup>39</sup>



Solide blanc, 1.98 g, 7.3 mmol, **68 %**

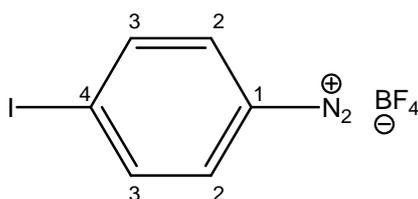
**RMN** <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ: 8.76 (d, J = 9.3 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 8.32 (d, J = 9.3 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>C (acétone-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ: 137.1 (*C*<sub>4</sub>), 135.0 (*C*<sub>3</sub>), 134.4 (*C*<sub>2</sub>), 115.5 (*C*<sub>1</sub>)

**RMN** <sup>11</sup>B (acétone-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz), δ: - 0.5.

**RMN** <sup>19</sup>F (acétone-*d*<sub>6</sub>, 282.4 MHz), δ: - 150.5.

tétrafluoroborate de 4-iodophényle diazonium **35**<sup>339</sup>



Solide jaune pâle, 2.48 g, 7.8 mmol, **72 %**

**RMN** <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ: 8.42 (d, J = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 8.33 (d, J = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>).

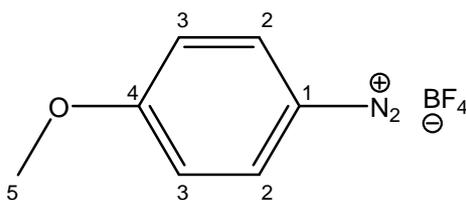
**RMN** <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ: 140.8 (*C*<sub>3</sub>), 133.3 (*C*<sub>2</sub>), 115.4 (*C*<sub>1</sub>), 114.2 (*C*<sub>4</sub>)

**RMN** <sup>11</sup>B (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz), δ: - 0.4.

**RMN** <sup>19</sup>F (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 282.4 MHz), δ: - 150.2.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3057 (Csp<sup>2</sup>-H), 3021 (Csp<sup>2</sup>-H), 2258 (N≡N), 1542, 1082, 1030, 824 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 524 (C-I).

tétrafluoroborate de 4-méthoxyphényle diazonium **36**<sup>39, 340</sup>



Solide bleu très pâle, 1.80 g, 8.1 mmol, **75%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.61 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H,  $H_2$ ), 7.49 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H,  $H_3$ ), 4.0 (s, 3H,  $H_5$ ).

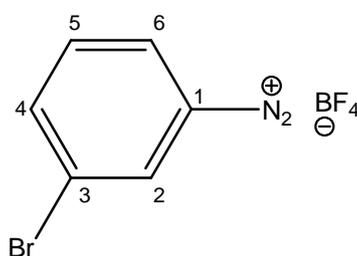
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$ : 57.9 ( $C_5$ ), 117.7 ( $C_3$ ), 136.5 ( $C_2$ ), 169.3 ( $C_4$ ).

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.9.

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$ : - 151.0.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 3115 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2992 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2240 ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ), 1583, 1290, 1100 ( $\text{C-O}$ ), 842 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué).

*tétrafluoroborate de 3-bromophényyle diazonium 37*



Solide orange pâle, 1.97 g, 7.3 mmol, **73 %**

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$  + acétone- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 9.07 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H,  $H_2$ ), 8.84 (ddd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 1H,  $H_6$ ), 8.53 (ddd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 1H,  $H_4$ ), 8.00 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $H_5$ ).

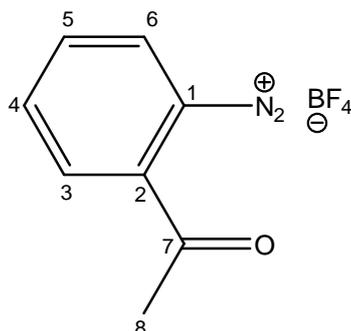
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$  + acétone- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$ : 144.2 ( $C_4$ ), 134.7 ( $C_2$ ), 133.3 ( $C_5$ ), 132.3 ( $C_6$ ), 122.7 ( $C_3$ ), 118.2 ( $C_1$ )

**RMN  $^{11}\text{B}$**  (DMSO- $d_6$  + acétone- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.7.

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$  + acétone- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$ : - 151.0.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3098 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 3033 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2306 ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ), 1575, 1464, 1078, 1029, 787 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique métagsubstitué), 651 ( $\text{C-Br}$ ).

tétrafluoroborate de 2-acétophényle diazonium **38**



Solide orange pâle, 706 mg, 5.0 mmol, **50 %**

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub> + acétone-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 8.86 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>3</sub>), 8.59 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 8.44 (td, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 8.22 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 2.80 (s, 3H, *H*<sub>8</sub>).

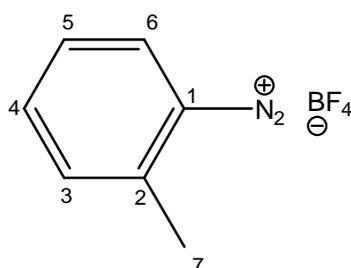
**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-*d*<sub>3</sub> + acétone-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$ : 206.4 (*C*<sub>7</sub>), 141.6 (*C*<sub>3</sub>), 137.0 (*C*<sub>2</sub>), 136.2 (*C*<sub>6</sub>), 135.2 (*C*<sub>4</sub>), 133.3 (*C*<sub>5</sub>), 25.8 (*C*<sub>8</sub>).

**RMN <sup>11</sup>B** (MeCN-*d*<sub>3</sub> + acétone-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.3.

**RMN <sup>19</sup>F** (MeCN-*d*<sub>3</sub> + acétone-*d*<sub>6</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$ : - 150.8.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3040 (Csp<sup>2</sup>-H), 2273 (N≡N), 1697 (C=O), 1590, 1568, 1265, 1101, 1030, 773 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique orthosubstitué).

tétrafluoroborate de 2-méthylé-phényle diazonium **39**



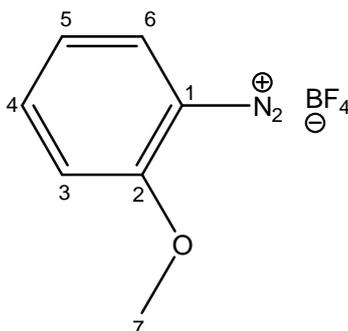
Solide orange, 1.37 g, 6.60 mmol, **66 %**

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 8.64 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 8.13 (td, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.84 – 7.80 (m, 1H, *H*<sub>3</sub>), 7.75 (dddd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, *J* = 0.6 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 2.81 (s, 3H, *H*<sub>7</sub>).

**RMN <sup>11</sup>B** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.5.

**RMN <sup>19</sup>F** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$ : - 151.0.

tétrafluoroborate de 2-méthoxyphényle diazonium **40**



Solide violet, 1.06 g, 4.8 mmol, **48%**

**RMN  $^1\text{H}$**  (acétone- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.59 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H,  $H_6$ ), 8.31 (ddd,  $J = 9.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.76 (d br,  $J = 9.0$  Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.51 (ddd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 4.32 (s, 3H,  $H_7$ ).

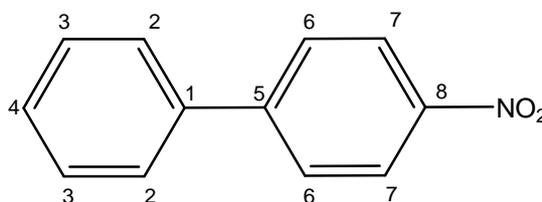
**RMN  $^{11}\text{B}$**  (acétone- $d_6$ , 96.3 MHz),  $\delta$ : - 0.5.

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (acétone- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta$ : - 150.6.

**Synthèse des dérivés biaryles 41 à 61 par couplage des aryles dioxazaborocanes avec les tétrafluoroborates d'aryle diazoniums**

Une solution de sel de diazonium (1.2 eq, sauf pour le dérivé 4-nitrophényle diazonium où 1.5 eq sont utilisés), d'aryle dioxazaborocane (1 eq) et de Pd/C (0.05 eq) dans le MeOH est chauffée à 50°C, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux de  $\text{N}_2$ . Le mélange est alors filtré sur de la Célite, qui est rincée avec du DCM. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par filtration sur silice ou par chromatographie flash.

**4'-nitrobiphényle 41**<sup>341</sup>



Solide jaune, 84 mg, 0.42 mmol, **88%**.

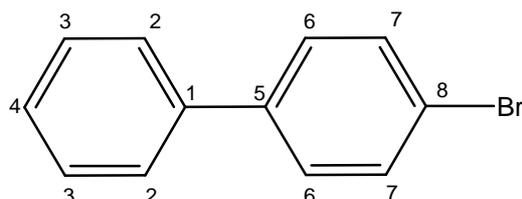
Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 50 :50.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 8.29$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H,  $H_7$ ), 7.73 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H,  $H_6$ ), 7.64 – 7.60 (m, 2H,  $H_2$ ), 7.53 – 7.42 (m, 3H,  $H_3+H_4$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 147.6$  ( $C_5$ ), 147.1 ( $C_8$ ), 138.8 ( $C_1$ ), 129.2 ( $C_3$ ), 129.0 ( $C_4$ ), 127.8 ( $C_5$ ), 127.4 ( $C_2$ ), 124.1 ( $C_7$ ).

**Rf** = 0.62.

#### 4'-bromobiphényle **42**<sup>342</sup>



Solide beige, 101 mg, 0.43 mmol, **86%**.

Eluant pour la chromatographie : EP

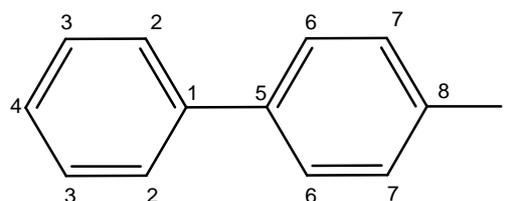
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 7.61$  – 7.56 (m, 4H,  $H_2+H_7$ ), 7.50 – 7.40 (m, 5H,  $H_3+H_4+H_6$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 140.1$  ( $C_1$ ), 139.9 ( $C_5$ ), 131.8 ( $C_7$ ), 128.9 ( $C_6$ ), 128.7 ( $C_3$ ), 127.6 ( $C_4$ ), 126.9 ( $C_2$ ), 121.5 ( $C_8$ ).

**Pf** = 84-85°C.

**Rf** = 0.60 (EP).

#### 4'-iodobiphényle **43**<sup>342</sup>



Solide blanc, 123 mg, 0.44 mmol, **88%**.

Eluant pour la chromatographie : EP

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 7.80$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_7$ ), 7.60 – 7.57 (m, 2H,  $H_2$ ), 7.50 – 7.40 (m, 3H,  $H_3+H_4$ ), 7.37 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_6$ ).

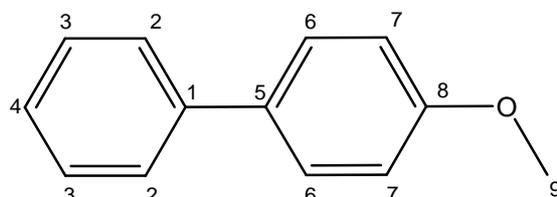
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 140.8$  ( $C_1$ ), 140.1 ( $C_5$ ), 137.9 ( $C_7$ ), 129.1 ( $C_6$ ), 129.0 ( $C_3$ ), 127.8 ( $C_4$ ), 127.0 ( $C_2$ ), 93.2 ( $C_8$ ).

**Pf** = 101 – 102°C.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 1475, 1389, 998, 827 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué), 755 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique monosubstitué), 688, 465 ( $\text{C-I}$ ).

**Rf** = 0.55.

**4'-méthoxybiphényle 44**<sup>341</sup>



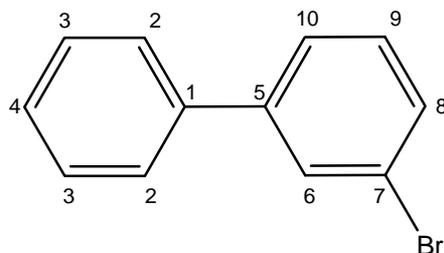
Solide, 9 mg, 0.05 mmol, **10%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.56 – 7.47 (m, 4H,  $H_2+H_6$ ), 7.47 – 7.39 (m, 2H,  $H_3$ ), 7.34 – 7.28 (m, 1H,  $H_4$ ), 6.99 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_7$ ), 3.86 (s, 3H,  $H_9$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 159.2 ( $C_8$ ), 140.9 ( $C_1$ ), 133.8 ( $C_5$ ), 128.8 ( $C_3$ ), 128.2 ( $C_2$ ), 126.8 ( $C_6$ ), 126.7 ( $C_4$ ), 114.2 ( $C_7$ ).

**3'-bromobiphényle 45**<sup>343</sup>



Liquide jaune, 104 mg, 0.45 mmol, **90%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.78 (t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.60 – 7.38 (m, 7H,  $H_2+H_3+H_4+H_8+H_{10}$ ), 7.32 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H,  $H_9$ ).

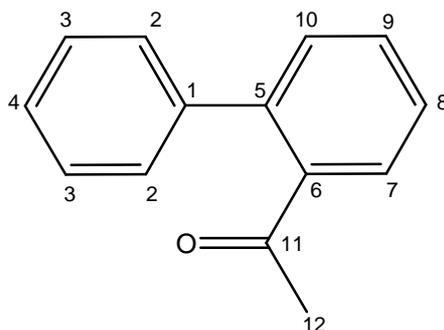
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 143.4 ( $C_5$ ), 139.8 ( $C_1$ ), 130.4 ( $C_9$ ), 130.3 ( $C_8$ ), 130.2 ( $C_6$ ), 129.0 ( $C_3$ ), 128.0 ( $C_4$ ), 127.2 ( $C_2$ ), 125.8 ( $C_{10}$ ), 123.0 ( $C_7$ ).

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 233.0  $[\text{MH}]^+$ , **HRMS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 232.9975  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}$ : 232.9966).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 3031 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 1591, 1559, 1471, 777 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique métagsubstitué), 753 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique monosubstitué), 696 (C-Br).

**R<sub>f</sub>** = 0.90.

**2'-acétylé biphényle 46**<sup>344</sup>



Solide blanc, 30 mg, 0.15 mmol, **30%**.

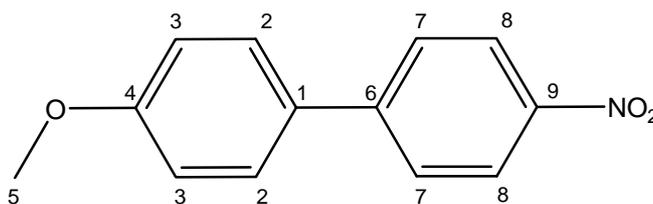
Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 50:50.

**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.58 – 7.54 (m, 1H,  $H_{10}$ ), 7.52 – 7.48 (m, 1H,  $H_9$ ), 7.45 – 7.32 (m, 7H,  $H_7+H_9+H_4+H_7+H_8$ ), 2.00 (s, 3H,  $H_{12}$ ).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 204.9 ( $C_{11}$ ), 140.7 ( $C_1+C_5+C_6$ ), 130.7 ( $C_9$ ), 130.2 ( $C_7$ ), 128.8 ( $C_3$ ), 128.6 ( $C_2$ ), 127.8 ( $C_8+C_{10}$ ), 127.4 ( $C_4$ ), 30.4 ( $C_{12}$ ).

**R<sub>f</sub>** = 0.35.

**4-méthoxy-4'-nitrobiphényle 47**<sup>345</sup>



Solide jaune, 95 mg, 0.41 mmol, **83%**.

Eluant pour la chromatographie :  $\text{Et}_2\text{O}$ /EP 10/90.

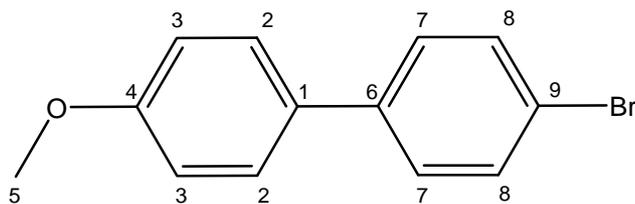
**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 8.24 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_8$ ), 7.67 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_7$ ), 7.58 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_2$ ), 7.02 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H,  $H_3$ ), 3.87 (s, 3H,  $H_5$ ).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 160.4 ( $C_4$ ), 147.1 ( $C_6$ ), 146.4 ( $C_9$ ), 130.9 ( $C_1$ ), 128.5 ( $C_2$ ), 127.0 ( $C_7$ ), 124.0 ( $C_8$ ), 114.5 ( $C_3$ ), 55.3 ( $C_5$ ).

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 229.1  $[\text{MH}]^+$ , **HRMS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 229.0731  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ : 229.0739).

**R<sub>f</sub>** = 0.30.

4-méthoxy-4'-bromobiphényle **48**<sup>346</sup>



Solide blanc, 105 mg, 0.40 mmol, **80%**.

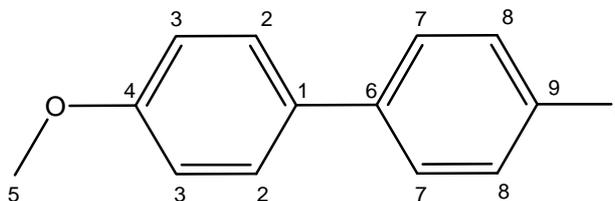
Eluant pour la chromatographie : Et<sub>2</sub>O/EP 10/90

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.53 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.42 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 6.98 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 159.4 (C<sub>4</sub>), 139.8 (C<sub>6</sub>), 132.5 (C<sub>1</sub>), 131.8 (C<sub>8</sub>), 128.3 (C<sub>7</sub>), 128.0 (C<sub>2</sub>), 120.8 (C<sub>9</sub>), 114.4 (C<sub>3</sub>), 55.4 (C<sub>5</sub>).

R<sub>f</sub> = 0.50.

4-méthoxy-4'-iodobiphényle **49**



Solide beige, 127 mg, 0.41 mmol, **82%**.

Eluant pour la chromatographie : Et<sub>2</sub>O/EP 10/90

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.29 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 6.98 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 159.5 (C<sub>4</sub>), 140.4 (C<sub>6</sub>), 137.8 (C<sub>8</sub>), 132.6 (C<sub>8</sub>), 128.6 (C<sub>7</sub>), 128.0 (C<sub>2</sub>), 114.4 (C<sub>3</sub>), 92.2 (C<sub>9</sub>), 55.4 (C<sub>5</sub>).

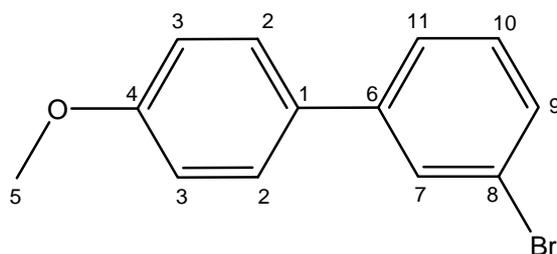
**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 311.1 [MH]<sup>+</sup>.

P<sub>f</sub> = 176 – 177°C.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3005 (Csp<sup>2</sup>-H), 2962 (Csp<sup>3</sup>-H), 2934 (Csp<sup>3</sup>-H), 1607 (Csp<sup>2</sup>-H), 1521, 1479, 1287, 1253, 1035 (C-O), 809 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué).

R<sub>f</sub> = 0.83.

### 4-méthoxy-3'-bromobiphényle **50**



Solide orange, 105 mg, 0.40 mmol, **80%**.

Eluant pour la chromatographie : Et<sub>2</sub>O/EP 10/90

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.75 (t, J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.55 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.51 – 7.46 (m, 2H, H<sub>7</sub>+H<sub>9</sub>), 7.32 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 7.03 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, H<sub>5</sub>).

**RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 159.6 (C<sub>4</sub>), 143.0 (C<sub>6</sub>), 132.2 (C<sub>1</sub>), 130.3 (C<sub>10</sub>), 129.8 (C<sub>9</sub>), 129.6 (C<sub>7</sub>), 128.2 (C<sub>2</sub>), 125.3 (C<sub>11</sub>), 122.9 (C<sub>8</sub>), 114.4 (C<sub>3</sub>), 55.4 (C<sub>5</sub>).

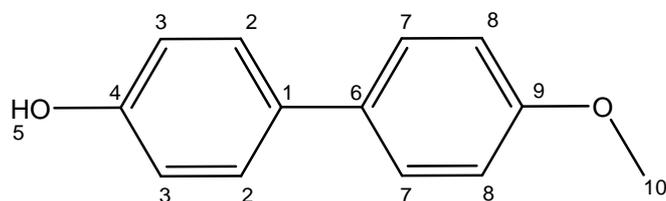
**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 263.0 [MH]<sup>+</sup>, **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 263.0073 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BrO: 263.0072).

**Pf** = 60 – 62°C.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3038 (Csp<sup>2</sup>-H), 2955 (Csp<sup>3</sup>-H), 2837 (Csp<sup>3</sup>-H), 1607 (Csp<sup>2</sup>-H), 1516, 1472, 1252, 1019 (C-O), 836 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 788 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique métagsubstitué).

**Rf** = 0.83.

### 4-hydroxy-4'-méthoxybiphényle **51** <sup>107, 347</sup>



Cristaux rouge foncés, 49 mg, 0.24 mmol, **49%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM puis DCM/AcOEt 97/3

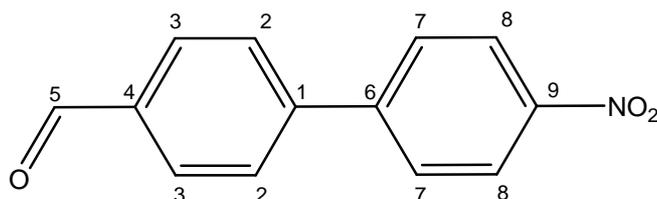
**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.82 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 6.91 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, H<sub>10</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 161.7$  ( $\text{C}_9$ ), 157.9 ( $\text{C}_4$ ), 147.2 ( $\text{C}_1$ ), 147.0 ( $\text{C}_6$ ), 124.6 ( $\text{C}_2$ ), 124.4 ( $\text{C}_7$ ), 115.8 ( $\text{C}_3$ ), 114.3 ( $\text{C}_8$ ), 55.6 ( $\text{C}_5$ ).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3415 (br, O-H), 2925 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1597 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 1584, 1495, 1235 (C-O), 843 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué).

**Rf** = 0.33.

**4-formyle-4'-nitrobiphényle 52**<sup>107</sup>



Solide jaune pâle, 105 mg, 0.46 mmol, **92%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 10.08$  (s, 1H,  $H_5$ ), 8.32 (d, J = 9.1 Hz, 2H,  $H_8$ ), 8.00 (d, J = 8.5 Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.79 (d, J = 8.8 Hz, 4H,  $H_7+H_2$ ).

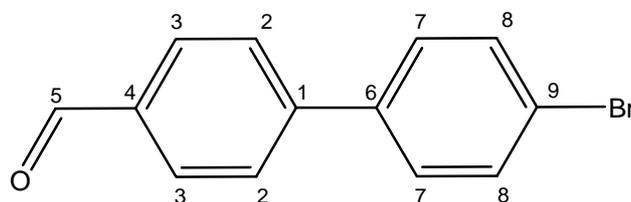
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 191.7$  ( $\text{C}_5$ ), 147.8 ( $\text{C}_9$ ), 146.1 ( $\text{C}_6$ ), 144.5 ( $\text{C}_1$ ), 136.3 ( $\text{C}_4$ ), 130.5 ( $\text{C}_3$ ), 128.3 ( $\text{C}_2$ ), 128.1 ( $\text{C}_7$ ), 124.3 ( $\text{C}_8$ ).

**Pf** = 120 – 121°C.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2924 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1701 (C=O), 1605 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 1510 ( $\text{NO}_2$ ), 1344 ( $\text{NO}_2$ ), 819 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué).

**Rf** = 0.67.

**4-formyle-4'-bromobiphényle 53**<sup>348</sup>



Solide jaune, 94 mg, 0.36 mmol, **72%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 50/50

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 10.04$  (s, 1H,  $H_5$ ), 7.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2H,  $H_2$ ), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 2H,  $H_8$ ), 7.48 (d, J = 8.7 Hz, 2H,  $H_7$ ).

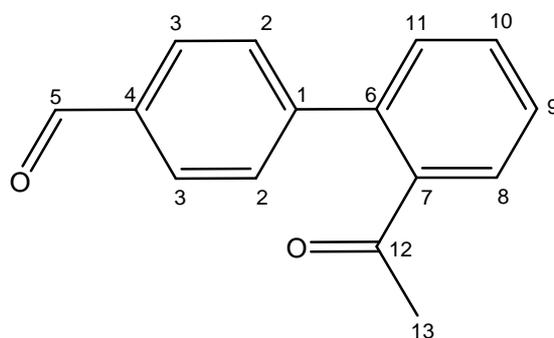
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 191.8$  ( $\text{C}_5$ ), 145.9 ( $\text{C}_1$ ), 138.6 ( $\text{C}_6$ ), 135.5 ( $\text{C}_4$ ), 132.2 ( $\text{C}_8$ ), 130.4 ( $\text{C}_3$ ), 128.9 ( $\text{C}_7$ ), 127.5 ( $\text{C}_2$ ), 123.0 ( $\text{C}_9$ ).

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 261.0  $[\text{MH}]^+$ , **HRMS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 260.9916  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrO}$ : 260.9915).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3047 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2818 ( $\text{C-H}$  aldéhyde), 1698 ( $\text{C=O}$ ), 1603 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 812 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué), 497 ( $\text{C-Br}$ ).

**Rf** = 0.28.

#### 4-formyle-2'-acétylbiphényle **54**



Solide orange, 21 mg, 0.10 mmol, **20%**.

Eluent pour la chromatographie : EP/ $\text{Et}_2\text{O}$  50/50

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 10.07$  (s, 1H,  $H_5$ ), 7.94 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.63 (ddd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 0.5$  Hz, 1H,  $H_8$ ), 7.59 – 7.45 (m, 4H,  $H_2+H_9+H_{10}$ ), 7.40 – 7.37 (ddd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 0.5$  Hz, 1H,  $H_9$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 203.4$  ( $\text{C}_{12}$ ), 191.8 ( $\text{C}_5$ ), 147.3 ( $\text{C}_1$ ), 140.3 ( $\text{C}_7$ ), 139.4 ( $\text{C}_6$ ), 135.5 ( $\text{C}_4$ ), 131.1 ( $\text{C}_{10}$ ), 130.4 ( $\text{C}_8$ ), 130.0 ( $\text{C}_2$ ), 129.5 ( $\text{C}_3$ ), 128.4 ( $\text{C}_9+\text{C}_{11}$ ).

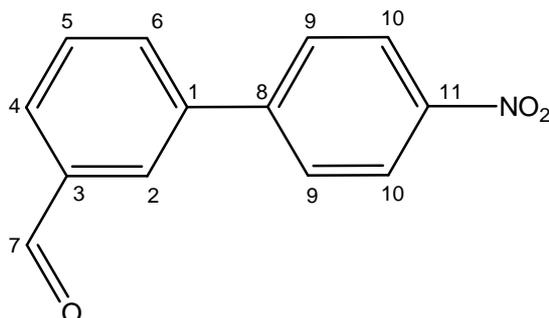
**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 225.1  $[\text{MH}]^+$ , **HRMS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 225.0914  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$ : 225.0916).

**Pf** = 95 – 96°C.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3010 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2925 ( $\text{C-H}$  aldéhyde), 1698 ( $\text{C=O}$ , aldéhyde), 1681 ( $\text{C=O}$ , acétone), 1605 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 834 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique parasubstitué), 776 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique orthosubstitué).

**Rf** = 0.40.

### 3-formyle-4'-nitrobiphényle **55**



Solide jaune, 109 mg, 0.48 mmol, **96%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 10.09 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>10</sub>), 8.12 (t, J = 1.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.94 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.91 – 7.87 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7.67 (t, J = 7.7 Hz, H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 191.7 (C<sub>7</sub>), 147.4 (C<sub>11</sub>), 145.9 (C<sub>8</sub>), 139.6 (C<sub>1</sub>), 137.0 (C<sub>3</sub>), 133.0 (C<sub>6</sub>), 130.2 (C<sub>4</sub>), 129.9 (C<sub>5</sub>), 128.0 (C<sub>2</sub>), 127.9 (C<sub>9</sub>), 124.2 (C<sub>10</sub>).

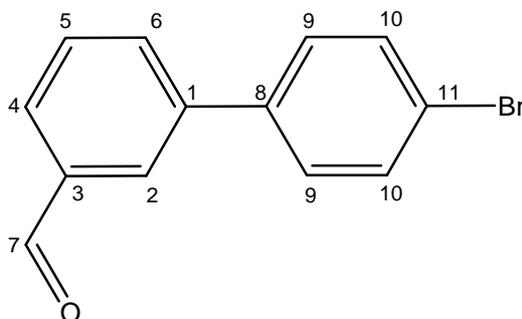
**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 227.1 [MH]<sup>+</sup>, **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 227.0567 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>: 227.0582).

**Pf** = 98 – 99°C.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3071 (Csp<sup>2</sup>-H), 1693 (C=O), 1597 (Csp<sup>2</sup>-H), 1509 (NO<sub>2</sub>), 1342 (NO<sub>2</sub>), 851 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 751 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique métabasubstitué).

**Rf** = 0.5.

### 3-formyle-4'-bromobiphényle **56**



Liquide orange, 102 mg, 0.39 mmol, **78%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 10.07 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 8.04 (s br, 1H, H<sub>2</sub>), 7.87 – 7.84 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.81 – 7.78 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7.62 – 7.57 (m, 3H, H<sub>5</sub>+H<sub>9</sub>), 7.47 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H<sub>9</sub>).

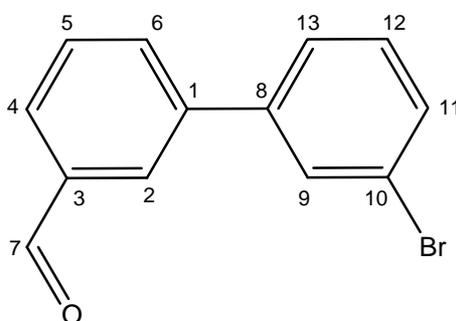
**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 192.0 (C<sub>7</sub>), 140.8 (C<sub>1</sub>), 138.4 (C<sub>8</sub>), 136.9 (C<sub>3</sub>), 132.7 (C<sub>6</sub>), 132.0 (C<sub>10</sub>), 129.6 (C<sub>5</sub>), 129.0 (C<sub>4</sub>), 128.6 (C<sub>9</sub>), 127.6 (C<sub>2</sub>), 122.3 (C<sub>11</sub>).

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 261.0 [MH]<sup>+</sup>, **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 260.9923 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrO: 260.9915).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3062 (Csp<sup>2</sup>-H), 1698 (C=O), 1586 (Csp<sup>2</sup>-H), 1477, 1180, 1008, 830 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 790 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique métagsubstitué).

**Rf** = 0.75.

### 3-formyle-3'-bromobiphényle **57**



Huile jaune-orange, 103 mg, 0.40 mmol, **80%**.

Eluent pour la chromatographie : DCM

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 10.07 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 8.04 (s br, 1H, H<sub>2</sub>), 7.89 – 7.85 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.81 – 7.78 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7.74 (t, J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 7.60 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.54 – 7.49 (m, 2H, H<sub>11</sub>+H<sub>13</sub>), 7.32 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>12</sub>).

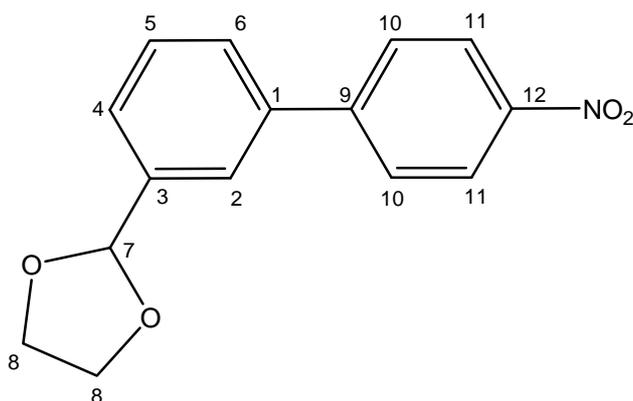
**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 192.2 (C<sub>7</sub>), 141.8 (C<sub>8</sub>), 140.6 (C<sub>1</sub>), 137.0 (C<sub>3</sub>), 133.0 (C<sub>6</sub>), 131.0 (C<sub>12</sub>), 130.6 (C<sub>11</sub>), 130.2 (C<sub>9</sub>), 129.7 (C<sub>5</sub>), 129.3 (C<sub>4</sub>), 128.0 (C<sub>2</sub>), 125.8 (C<sub>13</sub>), 123.2 (C<sub>10</sub>).

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 261.0 [MH]<sup>+</sup>, **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 260.9926 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrO: 260.9915).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3061 (Csp<sup>2</sup>-H), 2825 (C-H, aldéhyde), 2725 (C-H, aldéhyde), 1699 (C=O), 1584 (Csp<sup>2</sup>-H), 1466, 1288, 1180, 880, 776 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique métagsubstitué), 689 (C-Br).

**Rf** = 0.7.

### 3-(1,3-dioxolan-2-yle)-4'-nitrobiphényle **58**



Solide jaune, 125 mg, 0.46 mmol, **93%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 30/70 (alumine)

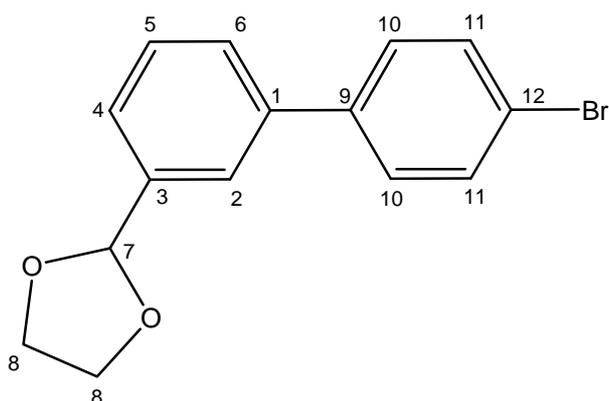
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.24 (d, J = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 7.73 (m, 3H, *H*<sub>2</sub>+*H*<sub>10</sub>), 7.60 (td, J = 7.4 Hz, J = 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.54 (td, J = 7.4 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 7.48 (t, J = 7.4 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.86 (s, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.18 – 4.12 (m, 1H, *H*<sub>8</sub>), 4.11 – 4.04 (m, 1H, *H*<sub>8</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.4 (*C*<sub>12</sub>), 145.7 (*C*<sub>9</sub>), 137.6 (*C*<sub>3</sub>), 137.0 (*C*<sub>1</sub>), 130.2 (*C*<sub>2</sub>), 129.9 (*C*<sub>5</sub>), 128.0 (*C*<sub>6</sub>), 127.9 (*C*<sub>10</sub>), 126.4 (*C*<sub>4</sub>), 124.2 (*C*<sub>11</sub>), 104.9 (*C*<sub>7</sub>), 67.0 (*C*<sub>8</sub>).

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>): 272.3 [MH]<sup>+</sup>.

R<sub>f</sub> = 0.45.

### 3-(1,3-dioxolan-2-yle)-4'-bromobiphényle **59**



Solide blanc, 122 mg, 0.40 mmol, **80%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 90/10 (alumine)

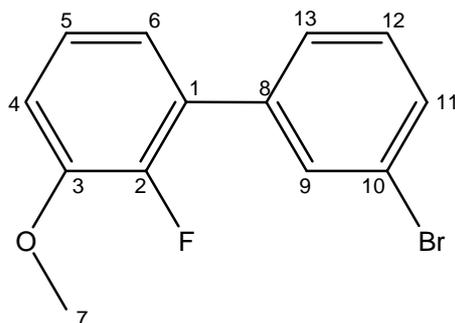
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.66 – 7.43 (m, *H*<sub>2</sub>+*H*<sub>4</sub>+*H*<sub>5</sub>+*H*<sub>6</sub>+*H*<sub>10</sub>+*H*<sub>11</sub>), 5.86 (s, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.18 – 4.11 (m, 1H, *H*<sub>8</sub>), 4.10 – 4.03 (m, 1H, *H*<sub>8</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 137.8$  ( $\text{C}_3$ ), 136.8 ( $\text{C}_1$ ), 135.5 ( $\text{C}_9$ ), 132.0 ( $\text{C}_{11}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.2 ( $\text{C}_5$ ), 129.0 ( $\text{C}_2$ ), 127.0 ( $\text{C}_6$ ), 126.4 ( $\text{C}_2$ ), 122.3 ( $\text{C}_{12}$ ), 104.9 ( $\text{C}_7$ ), 67.0 ( $\text{C}_8$ ).

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 306.2  $[\text{MH}]^+$ .

**Rf** = 0.30.

**2-fluoro-3-méthoxy-3'-bromo-biphényle 60**



Huile orange, 108 mg, 0.38 mmol, **77 %**.

Eluant pour la chromatographie : DCM

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta = 7.71 - 7.69$  (m, 1H,  $H_9$ ), 7.52 – 7.47 (m, 2H,  $H_{11}+H_{13}$ ), 7.31 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 0.4$  Hz, 1H,  $H_{12}$ ), 7.13 (ddd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.01 – 6.94 (m, 2H,  $H_4+H_6$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 149.4$  (d,  $J = 248$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 148.1 (d,  $J = 11.1$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 137.6 ( $\text{C}_8$ ), 131.9 (d,  $J = 3.0$  Hz,  $\text{C}_9$ ), 130.6 ( $\text{C}_{11}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{12}$ ), 128.3 (d,  $J = 11.1$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 127.6 (d,  $J = 3.3$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 124.0 (d,  $J = 5.0$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 122.4 ( $\text{C}_{10}$ ), 121.7 (d,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 112.7 (d,  $J = 1.7$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 56.3 ( $\text{C}_7$ ).

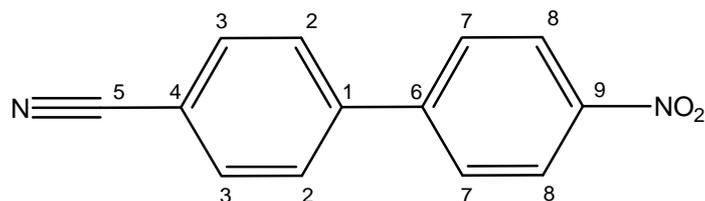
**RMN  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 282.3 MHz),  $\delta = -141.3$ .

**MS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ): 281.0  $[\text{MH}]^+$ , **HRMS** ( $\text{DCI-CH}_4$ ) : 280.9983  $[\text{MH}]^+$  (calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrFO}$ : 280.9977).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3064 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 3007 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2937 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2839 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1582, 1560, 1480, 1461, 1271, 1124 (C-F), 1031 (C-O), 772 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ , aromatique métagsubstitué), 729, 692 (C-Br).

**Rf** = 0.93.

### 4-cyano-4'-nitrobiphényle **61** <sup>349</sup>



Solide blanc, 16 mg, 0.07 mmol, **15%**.

Eluant pour la chromatographie : DCM/EP 50/50

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.35 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 7.80 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>), 7.77 – 7.71 (m, 4H, *H*<sub>3</sub>+*H*<sub>7</sub>).

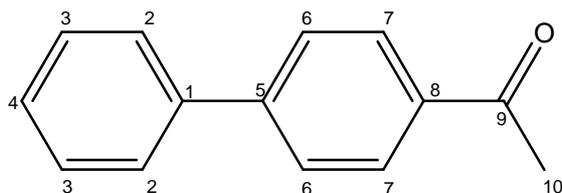
**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.9 (*C*<sub>9</sub>), 145.4 (*C*<sub>6</sub>), 143.1 (*C*<sub>1</sub>), 132.9 (*C*<sub>3</sub>), 128.1 (*C*<sub>2</sub>), 128.0 (*C*<sub>7</sub>), 124.3 (*C*<sub>8</sub>), 118.3 (*C*<sub>5</sub>), 112.6 (*C*<sub>4</sub>).

**MS** (DCI-CH<sub>4</sub>) : 225.1 [MH]<sup>+</sup>, **HRMS** (DCI-CH<sub>4</sub>) : 225.0654 [MH]<sup>+</sup> (calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 225.0664)

**Rf** = 0.30.

### Procédure de couplage de l'acide phényle boronique avec le 4-bromo-acétophénone catalysé par le complexe **83**

Dans un ballon, mélanger l'acide phényle boronique (1.2 eq), le 4-bromo-acétophénone (1 eq), le complexe **83** (0.01 à 1 %), et le K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3 eq) dans un mélange DMF/eau (4/1, 5 mL/mmol de dérivé bromé). Le milieu est alors chauffé à 100°C jusqu'à ce que la CCM de contrôle montre que la réaction est terminée. Après refroidissement, de l'Et<sub>2</sub>O et de l'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est alors extraite avec de l'Et<sub>2</sub>O, puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>, et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (DCM/EP 50/50). Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées, et le 4-acétyl biphényle <sup>341</sup> est obtenu sous forme d'un solide blanc.



Solide blanc, 96 mg, 0.49 mmol, **98%** (avec 1% de **83**).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.69 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 7.65 – 7.62 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7.51 – 7.40 (m, 3H, H<sub>3</sub>+H<sub>4</sub>), 2.64 (s, 3H, H<sub>10</sub>).

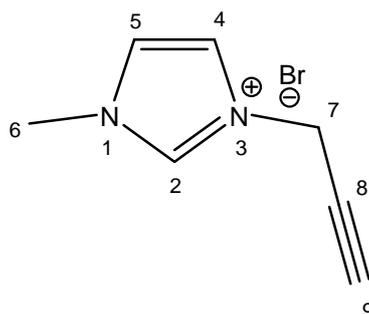
**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 198.2 (C<sub>9</sub>), 145.8 (C<sub>5</sub>), 139.9 (C<sub>1</sub>), 135.9 (C<sub>8</sub>), 128.9 (C<sub>7</sub>), 128.2 (C<sub>3</sub>), 128.0 (C<sub>2</sub>+C<sub>4</sub>), 127.4 (C<sub>6</sub>), 26.8 (C<sub>10</sub>).

**Pf** = 110 – 111°C.

### Synthèse des bromures d'imidazoliums 62 et 63

Une solution d'imidazole (1 eq) et de bromure de propargyle (80% dans le toluène, 1.4 eq) dans le DCM (0.5 mL/mmol) est agitée à température ambiante sous argon toute la nuit. Après évaporation du DCM, du toluène et de l'excès de bromure de propargyle, le solide obtenu est lavé à l'Et<sub>2</sub>O et séché sous vide.

*bromure de 1-méthyle-3-(prop-2-ynyle) imidazolium 62*<sup>330</sup>



Solide beige, 5.878 g, 29.2 mmol, **97%**.

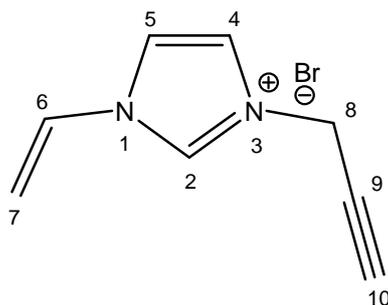
**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-d<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 9.22 (s br, 1H, H<sub>2</sub>), 7.53 (t, J = 1.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.42 (t, J = 1.5 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 5.13 (d, J = 2.7 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 3.83 (s, 3H, H<sub>6</sub>), 3.03 (t, J = 2.7 Hz, 1H, H<sub>9</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-d<sub>3</sub>, 96.3 MHz), δ = 136.8 (C<sub>2</sub>), 124.4 (C<sub>4</sub>), 122.5 (C<sub>5</sub>), 79.5 (C<sub>8</sub>), 76.4 (C<sub>9</sub>), 39.2 (C<sub>7</sub>), 36.8 (C<sub>6</sub>).

**MS** (ESI): 121.1 [M]<sup>+</sup>.

**Pf** = 113 - 114 °C.

bromure de 1-vinyle-3-(prop-2-ynyle) imidazolium **63**<sup>330</sup>



Solide marron, 3.802 g, 17.9 mmol, **65%**.

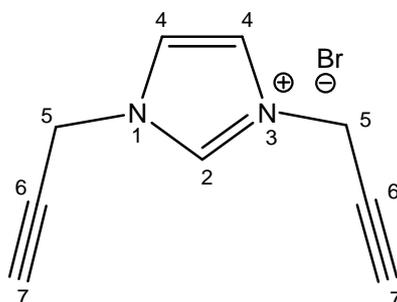
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.34 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 7.98 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.74 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.19 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 5.86 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.38 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.11 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 3.26 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H, *H*<sub>10</sub>).

**MS** (ESI): 133.1 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 159 °C.

### Synthèse du bromure de 1,3-di(propyn-2-yle) imidazolium **64**<sup>331</sup>

A une solution de bromure de propargyle (80% dans le toluène, 2.2 eq) est ajouté au goutte à goutte une solution de 1-(triméthylesilyle)imidazole (1 eq) dans le toluène distillé. Le milieu est alors chauffé à 60°C toute la nuit sous argon en maintenant une agitation vigoureuse (nécessaire pour éviter la prise en masse du produit). Le précipité blanc formé est alors filtré, lavé au DCM et séché sous vide.



Solide marron, 2.460 g, 11.0 mmol, **85%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.29 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 7.75 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 5.19 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H, *H*<sub>5</sub>), 3.25 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>)

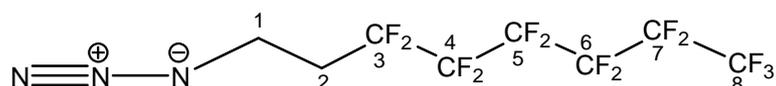
**MS** (ESI): 145.2 [M]<sup>+</sup>.

**Pf** = 135-137 °C.

### Synthèse des azotures fluorés 65 et 66

A une solution de NaN<sub>3</sub> (2 eq) dans l'eau (0.25 mL/mmol) sont ajoutés l'iodure de 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyle (1 eq) et le chlorure de trioctyleméthyle ammonium (0.05 eq). Le milieu réactionnel est alors porté à reflux toute la nuit. Après avoir refroidi, le mélange, auquel est ajouté du DCM, est versé dans une ampoule à décanter. Après séparation des deux phases, la phase organique est lavée à l'eau, puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée et le solvant est évaporé.

azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle **65**<sup>332</sup>

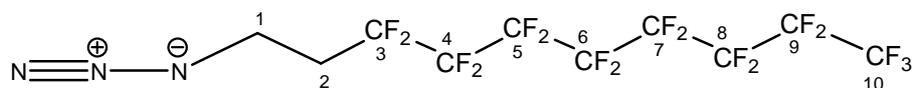


Huile jaune, 3.71g, 9.5 mmol, **94%**.

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 3.65 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 2.42 (tt, J = 18.3 Hz, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

**MS** (EI): 389.2 [M]<sup>+</sup>.

azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle **66**<sup>332</sup>



Huile jaune, 4.045 g, 8.3 mmol, **95%**.

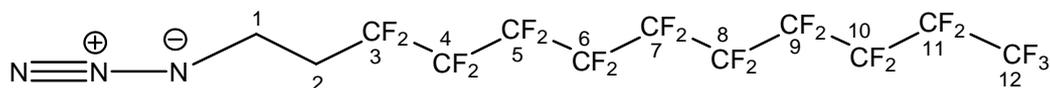
**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 3.54 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 2.31 (tt, J = 18.0 Hz, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>2</sub>)

**MS** (EI): 489.2 [M]<sup>+</sup>.

### Synthèse de l'azoture fluoré 67<sup>333</sup>

Une solution de NaN<sub>3</sub> (2.405 g, 37.0 mmol, 5 eq), d'iodure de 1H,1H,2H,2H-perfluorododécyle (4.851 g, 7.2 mmol, 1 eq) et de bromure de tétrabutyle ammonium (271

mg, 0.8 mmol, 0.12 eq) dans du DMF (60 mL) et de l'Et<sub>2</sub>O (20 mL) est agitée sous argon à température ambiante toute la nuit. Le milieu réactionnel est alors dilué par de l'Et<sub>2</sub>O (150 mL) et lavé à la saumure (3x150 mL). La phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée, et le solvant est évaporé. L'azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluorododecyle est alors obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle.



Solide jaune pâle, 4.031 g, 6.8 mmol, **95%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 3.55 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 2.32 (tt, J = 18.0, J = 7.2 Hz, 2H, H<sub>2</sub>).

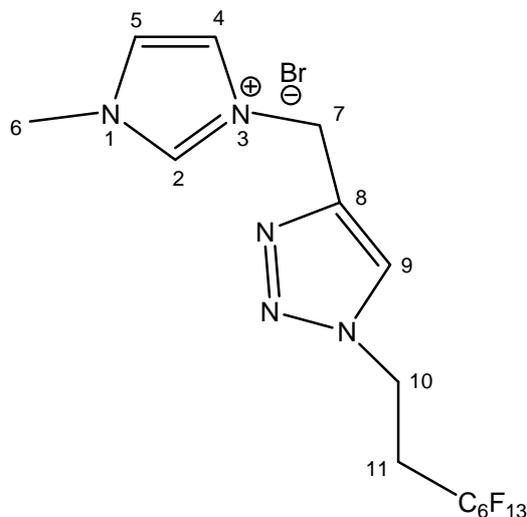
**MS** (ESI): 589.2 [M]<sup>+</sup>.

**Pf** = 66 °C.

### Synthèse des imidazoliums fluorés 68 à 76 <sup>333</sup>

Une solution de bromure d'imidazolium (1 eq), d'azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyle (1 eq pour les bromure de 1-méthyle- ou 1-vinyle-3-(propyn-2-yle) imidazolium ou 2 eq pour le bromure de 1,3-di(propyn-2-yle) imidazolium), d'iodure de cuivre(I) (0.05 eq) et de diisopropylamine (1 eq pour les bromure de 1-méthyle- ou 1-vinyle-3-(propyn-2-yle) imidazolium ou 2 eq pour le bromure de 1,3-di(propyn-2-yle) imidazolium) dans le TFE (5 mL/mmol d'imidazolium) est agitée sous argon toute la nuit à température ambiante. Le milieu est filtré, puis la diisopropylamine et le TFE sont ensuite évaporés sous vide, et le solide obtenu est lavé à l'Et<sub>2</sub>O et enfin séché sous vide. Les RMN <sup>13</sup>C de ces composés ont été obtenus avec une sonde carbone découplé fluore.

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]  
imidazolium **68**



Solide beige, 271 mg, 0.46 mmol, **92 %**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.78 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.06 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.39 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.27 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.41 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 4.66 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 3.75 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>), 2.81 (tt, *J* = 19.2 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>).

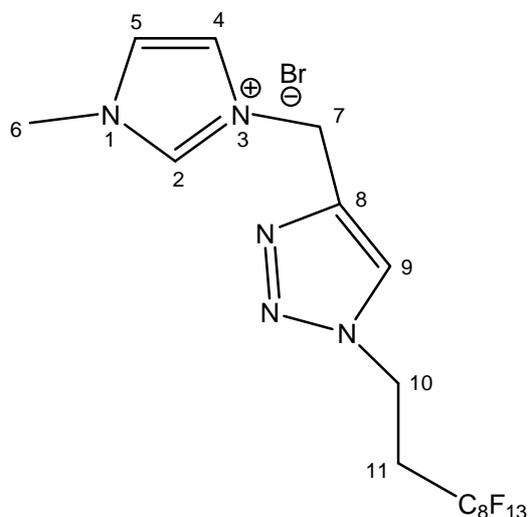
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.9 (*C*<sub>8</sub>), 138.1 (*C*<sub>2</sub>), 126.4 (*C*<sub>9</sub>), 125.2 (*C*<sub>4</sub>), 123.8 (*C*<sub>5</sub>), 119.2; 118.0; 111.9; 111.7; 111.2; 109.3 (*C*<sub>12</sub>, *C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>), 45.0 (*C*<sub>7</sub>), 43.3 (*C*<sub>10</sub>), 37.3 (*C*<sub>6</sub>), 31.7 (*C*<sub>11</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.4 (3F), -113.5 (m, 2F), -121.8 (br, 2F), -122.6 (br, 2F), -123.1 (br, 2F), -125.7 (m, 2F).

**MS** (ESI): 510.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 150°C (dégradation).

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle)-1H-1,2,3-triazole]  
imidazolium **69**



Solide beige, 314 mg, 0.46 mmol, **92%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.26 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.44 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.80 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.78 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.62 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 4.84 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 3.93 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>), 3.05 (tt, *J* = 20.1 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>).

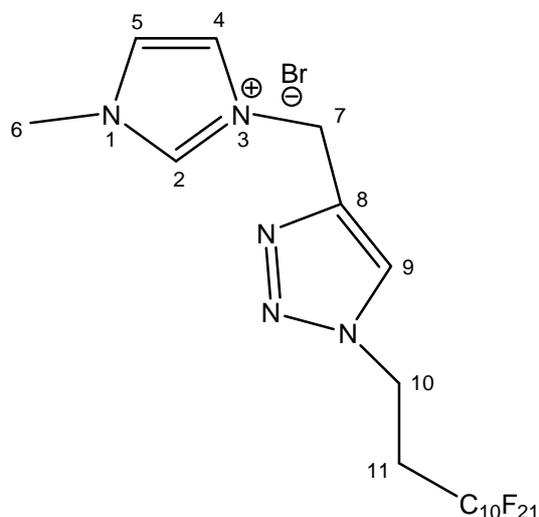
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.7 (*C*<sub>8</sub>), 138.3 (*C*<sub>2</sub>), 126.5 (*C*<sub>9</sub>), 125.0 (*C*<sub>4</sub>), 124.0 (*C*<sub>5</sub>), 119.3; 118.0; 111.9; 111.6; 111.0; 109.3 (*C*<sub>12</sub>, *C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>, *C*<sub>18</sub>, *C*<sub>19</sub>), 45.2 (*C*<sub>7</sub>), 43.3 (*C*<sub>10</sub>), 37.4 (*C*<sub>6</sub>), 31.8 (*C*<sub>11</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.1 (3F), -113.3 (2F), -121.6 (6F), -122.2 (2F), -123.0 (2F), -125.7 (2F).

**MS** (ESI): 610.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 155°C (dégradation).

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorododécyle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **70**



Solide beige, 380 mg, 0.48 mmol, **96%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.60 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.01 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.38 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.29 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.39 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 4.69 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 3.77 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>), 2.84 (tt, *J* = 18.9 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.8 (*C*<sub>8</sub>), 138.2 (*C*<sub>2</sub>), 126.5 (*C*<sub>9</sub>), 125.1 (*C*<sub>4</sub>), 124.0 (*C*<sub>5</sub>), 119.3; 118.2; 111.8; 111.6; 111.0; 109.3 (*C*<sub>12</sub>, *C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>, *C*<sub>18</sub>, *C*<sub>19</sub>, *C*<sub>20</sub>, *C*<sub>21</sub>), 45.3 (*C*<sub>7</sub>), 43.4 (*C*<sub>10</sub>), 37.5 (*C*<sub>6</sub>), 31.8 (*C*<sub>11</sub>).

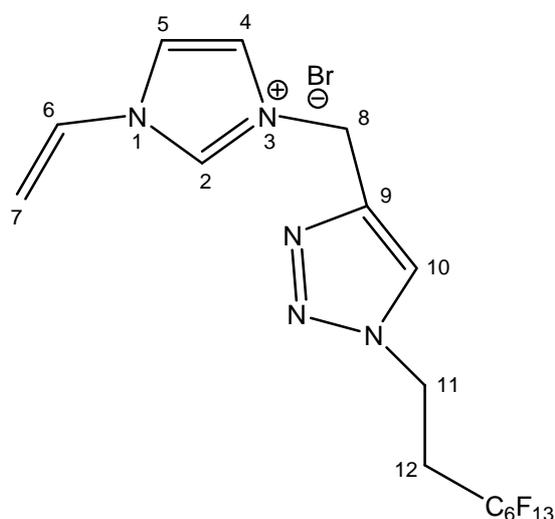
**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (3F), -113.4 (2F), -121.5 (10F), -122.4 (2F), -123.1 (2F), -125.7 (2F).

**MS** (ESI): 710.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 165°C (dégradation).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3436, 3085 (Csp<sup>2</sup>-H), 1630 (Csp<sup>2</sup>-H ou C=N), 1384, 1346, 1210, 1151

bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **71**



Solide marron, 338 mg, 0.56 mmol, **100 %**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.60 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.29 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 7.78 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.65 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.26 (dd, *J* = 15.3 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 5.90 (dd, *J* = 15.3 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.62 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.43 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 2.95 (tt, *J* = 19.0 Hz, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>).

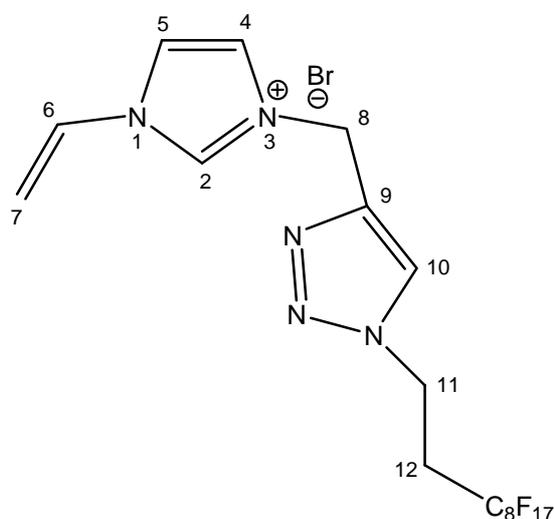
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.6 (*C*<sub>9</sub>), 137.0 (*C*<sub>2</sub>), 130.1 (*C*<sub>6</sub>), 126.8 (*C*<sub>10</sub>), 124.7 (*C*<sub>4</sub>, *C*<sub>5</sub>), 120.9 (*C*<sub>7</sub>), 119.0; 117.9; 112.2; 111.0; 110.4; 109.2 (*C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>, *C*<sub>18</sub>), 45.4 (*C*<sub>8</sub>), 43.3 (*C*<sub>11</sub>), 31.8 (*C*<sub>12</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.3 (t, *J* = 9.6 Hz, 3F), -113.5 (2F), -121.7 (br, 2F), -122.7 (br, 2F), -123.1 (br, 2F), -125.8 (m, 2F)

**MS** (ESI): 522.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 155°C (dégradation).

bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **72**



Solide marron, 306 mg, 0.44 mmol, **93%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.50 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.32 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 8.16 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.82 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.26 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 5.90 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.53 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.37 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.71 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 2.92 (tt, *J* = 19.8 Hz, *J* = 6.9 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>).

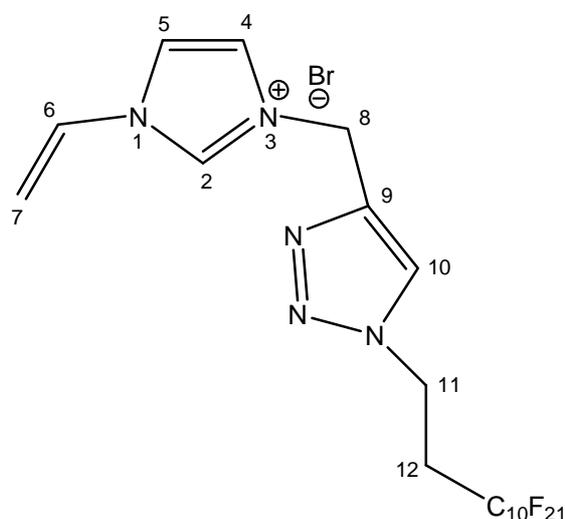
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.5 (*C*<sub>9</sub>), 137.0 (*C*<sub>2</sub>), 130.2 (*C*<sub>6</sub>), 126.6 (*C*<sub>10</sub>), 124.7 (*C*<sub>4</sub>, *C*<sub>5</sub>), 120.7 (*C*<sub>7</sub>), 119.2; 117.9; 112.0; 111.7; 111.6; 111.1; 110.4; 109.2 (*C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>, *C*<sub>18</sub>, *C*<sub>19</sub>, *C*<sub>20</sub>), 45.4 (*C*<sub>8</sub>), 43.3 (*C*<sub>11</sub>), 31.7 (*C*<sub>12</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (3F), -113.3 (2F), -121.7 (6F), -122.2 (2F), -123.2 (2F), -125.7 (2F).

**MS** (ESI): 622.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 150°C (dégradation).

bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorododécyle)-1*H*-1,2,3-triazole]  
imidazolium **73**



Solide marron, 329 mg, 0.41 mmol, **98%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.01 (s br, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.05 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 7.64 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.50 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.08 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 5.76 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.45 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.36 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.70 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 2.78 – 2.93 (m, 2H, *H*<sub>12</sub>).

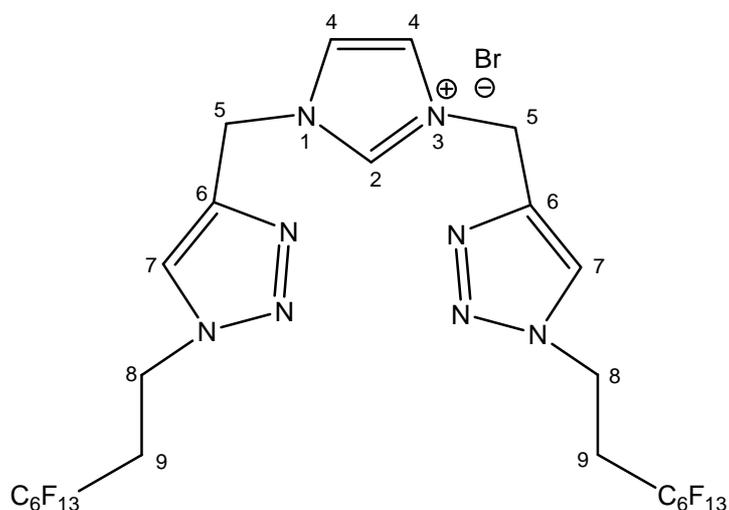
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.6 (*C*<sub>9</sub>), 137.1 (*C*<sub>2</sub>), 130.2 (*C*<sub>6</sub>), 126.5 (*C*<sub>10</sub>), 124.7 (*C*<sub>4</sub>, *C*<sub>5</sub>), 120.8 (*C*<sub>7</sub>), 119.0; 117.9; 112.0; 111.8; 111.6; 111.0; 110.4; 109.2 (*C*<sub>13</sub>, *C*<sub>14</sub>, *C*<sub>15</sub>, *C*<sub>16</sub>, *C*<sub>17</sub>, *C*<sub>18</sub>, *C*<sub>19</sub>, *C*<sub>20</sub>, *C*<sub>21</sub>, *C*<sub>22</sub>), 45.5 (*C*<sub>8</sub>), 43.3 (*C*<sub>11</sub>), 31.7 (*C*<sub>12</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (3F), -113.4 (2F), -121.5 (10F), -122.4 (2F), -123.1 (2F), -125.7 (2F).

**MS** (ESI): 722.3 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 150 – 155°C (dégradation).

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **74**



Solide blanc, 365 mg, 0.36 mmol, **81%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.40 (s br, 1H,  $H_2$ ), 8.39 (s, 2H,  $H_7$ ), 7.78 (s, 2H,  $H_4$ ), 5.60 (s, 4H,  $H_5$ ), 4.64 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H,  $H_8$ ), 2.80 (tt,  $J$  = 19.5 Hz,  $J$  = 6.7 Hz, 4H,  $H_9$ ).

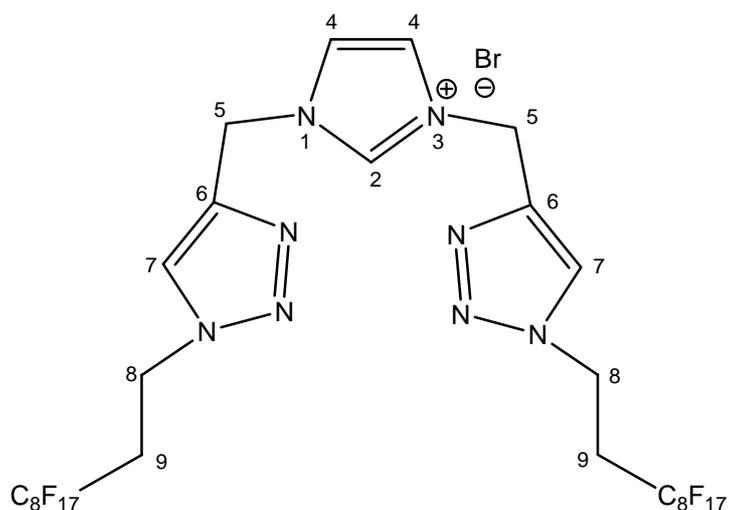
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 100.6 MHz),  $\delta$  = 141.6 ( $C_6$ ), 138.2 ( $C_2$ ), 126.8 ( $C_7$ ), 125.0 ( $C_4$ ), 45.2 ( $C_5$ ), 43.2 ( $C_8$ ), 31.9 ( $C_9$ ).

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (TFE- $d$ , 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.3 (t,  $J$  = 9.6 Hz, 6F), -113.5 (m, 4F), -121.7 (br, 4F), -122.7 (br, 4F), -123.1 (br, 4F), -125.8 (m, 4F).

**MS** (ESI): 923.4 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**Pf** = 160°C (dégradation).

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **75**



Solide blanc, 481 mg, 0.40 mmol, **90%**. Produit très peu soluble.

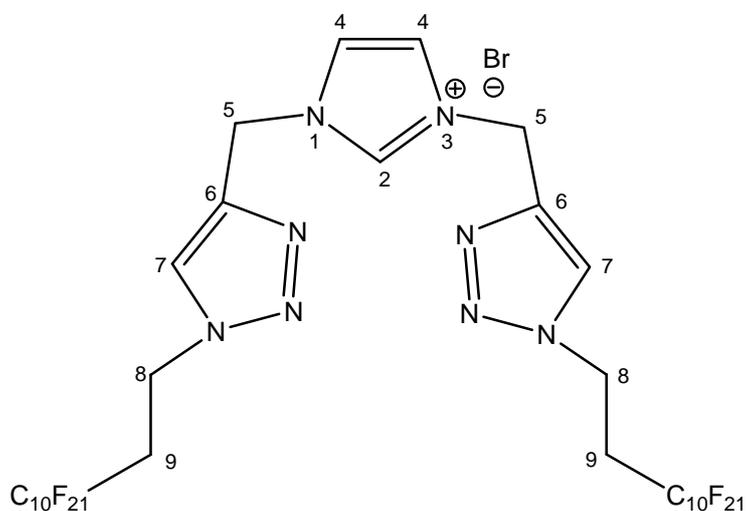
**RMN <sup>1</sup>H** (TFA-*d*, 300 MHz),  $\delta$  = 9.43 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.77 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.68 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 5.97 (s, 4H, *H*<sub>5</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, *H*<sub>8</sub>), 2.98 (tt, *J* = 17.4 Hz, *J* = 6.6 Hz, 4H, *H*<sub>9</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFA-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (6F), -113.4 (4F), -121.7 (12F), -122.4 (4F), -123.1 (4F), -125.7 (4F).

**MS** (ESI): 1123.3 [M]<sup>+</sup>.

**Pf** = 160°C (dégradation).

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorododécyle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **76**



Solide blanc, 590 mg, 0.42 mmol, **94%**. Produit très peu soluble.

**RMN <sup>1</sup>H** (TFA-*d*, 300 MHz),  $\delta$  = 9.47 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.81 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.70 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 5.99 (s, 4H, *H*<sub>5</sub>), 5.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, *H*<sub>8</sub>), 3.00 (tt, *J* = 17.4 Hz, *J* = 6.6 Hz, 4H, *H*<sub>9</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (TFE-*d*, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (6F), -113.4 (4F), -121.5 (20F), -122.4 (4F), -123.1 (4F), -125.7 (4F).

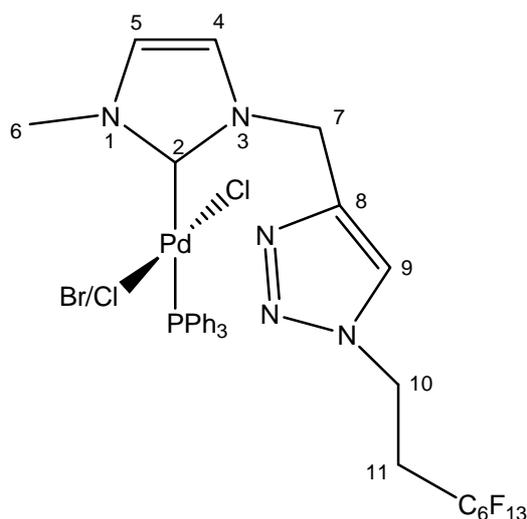
**MS** (ESI): 1323.5 [M]<sup>+</sup>.

**Pf** = 185°C (dégradation).

### Synthèse des complexes de palladium fluorés **77** à **83** <sup>324</sup>

Le [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (1 eq) est dissout sous argon dans le MeCN (10 mL/mmol). A cette solution sont ajoutés successivement l'imidazolium (1 eq), PPh<sub>3</sub> (1 eq), NEt<sub>3</sub> (5 eq) et LiCl (10 eq). Le milieu est alors agité à 70°C sous argon pendant 7 heures. Après refroidissement, de l'AcOEt et de l'eau distillée sont ajoutés au milieu. Les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite à l'AcOEt. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé.

*bromo-chloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 77*



Solide marron, 150 mg, 0.16 mmol, **68%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.77 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.56-7.32 (m, 15 H, *PPh*<sub>3</sub>), 6.70 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 6.64 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.51 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.98 (d, *J* = 15.1

Hz, 1H,  $H_7$ ), 4.54 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H,  $H_{10}$ ), 3.47 (s, 3H,  $H_6$ ), 2.76 (tt,  $J = 19.1$  Hz,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $H_{11}$ ).

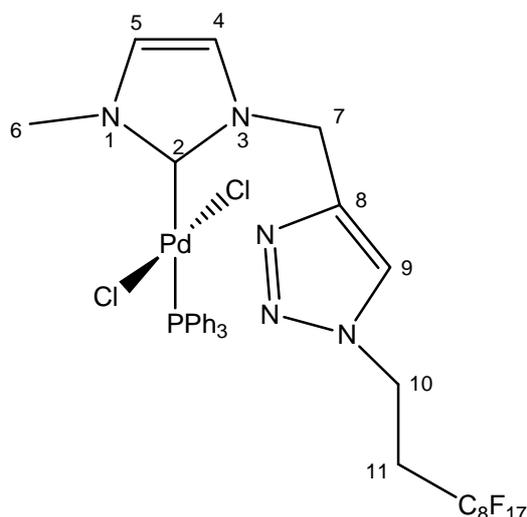
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (MeCN- $d_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 159.8$  ( $C_2$ ), 141.7 ( $C_8$ ), 134.1 (d,  $J = 10.9$  Hz,  $PPh_3$ ), 131.3 ( $PPh_3$ ), 129.9 (d,  $J = 54$  Hz,  $PPh_3$ ), 128.7 (d,  $J = 10.9$  Hz,  $PPh_3$ ), 124.9 ( $C_9$ ), 124.0 ( $C_5$ ), 121.8 ( $C_4$ ), 45.5 ( $C_7$ ), 42.2 ( $C_{10}$ ), 37.3 ( $C_6$ ), 31.0 (t,  $J = 21.3$  Hz,  $C_{11}$ ).

**RMN  $^{19}\text{F}$**  (MeCN- $d_3$ , 282.4 MHz),  $\delta = -80.3$  (3F), -113.4 (2F), -121.7 (2F), -122.8 (2F), -123.1 (2F), -125.6 (2F).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (MeCN- $d_3$ , 121.5 MHz),  $\delta = 27.1$ .

**MS** (FAB): 958 [complexe avec un ligand  $\text{Br}^+$ ], 912 [complexe avec un ligand  $\text{Cl}^+$ ]

*dichloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 78*



Solide marron, 194 mg, 0.18 mmol, **84%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta = 8.13$  (s br, 1H,  $H_9$ ), 7.64-7.40 (m, 15 H,  $PPh_3$ ), 7.03 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H,  $H_4$ ), 6.91 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 5.49 (d,  $J = 14.9$  Hz, 1H,  $H_7$ ), 5.09 (d,  $J = 14.9$  Hz, 1H,  $H_7$ ), 4.67 (t,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $H_{10}$ ), 3.51 (s, 3H,  $H_6$ ), 2.92 (tt,  $J = 19.3$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $H_{11}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta = 141.5$  ( $C_8$ ), 134.2 (d,  $J = 10.7$  Hz,  $PPh_3$ ), 131.6 ( $PPh_3$ ), 130.6 (d,  $J = 54$  Hz,  $PPh_3$ ), 129.1 (d,  $J = 10.7$  Hz,  $PPh_3$ ), 125.4 ( $C_5$ ), 124.5 ( $C_{12}$ ), 122.3 ( $C_4$ ), 45.5 ( $C_7$ ), 42.3 (t,  $J = 4.5$  Hz,  $C_{10}$ ), 37.6 ( $C_6$ ), 30.8 (t,  $J = 20.6$  Hz,  $C_{11}$ ),  $C_2$  non détecté.

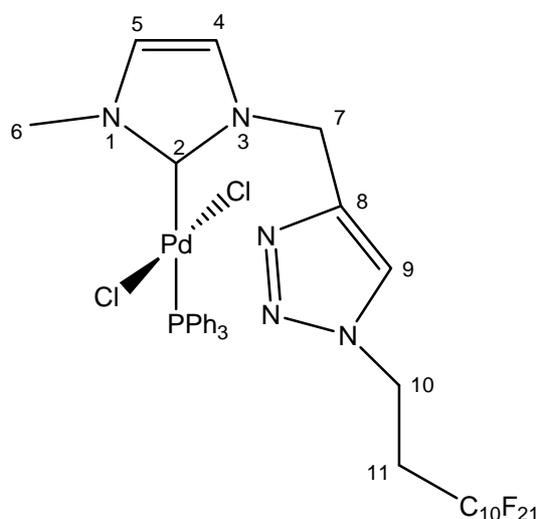
**RMN  $^{19}\text{F}$**  (DMSO- $d_6$ , 282.4 MHz),  $\delta = -80.2$  (3F), -113.3 (2F), -121.7 (6F), -122.2 (2F), -123.2 (2F), -125.7 (2F).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (DMSO- $d_6$ , 121.5 MHz),  $\delta = 26.8$ .

**MS** (FAB): 1012 [complexe avec un ligand  $\text{Cl}^+$ ]

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3099 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2926 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1437, 1241, 1207, 1148, 1097, 696, 534

*Bromo-chloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorododécyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 79*



Solide marron, 189 mg, 0.17 mmol, **71%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.78 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.57-7.32 (m, 15 H, *PPh*<sub>3</sub>), 6.71 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 6.65 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.51 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.98 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, *H*<sub>10</sub>), 3.47 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>), 2.74 (tt, *J* = 19.3 Hz, *J* = 7.3 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>).

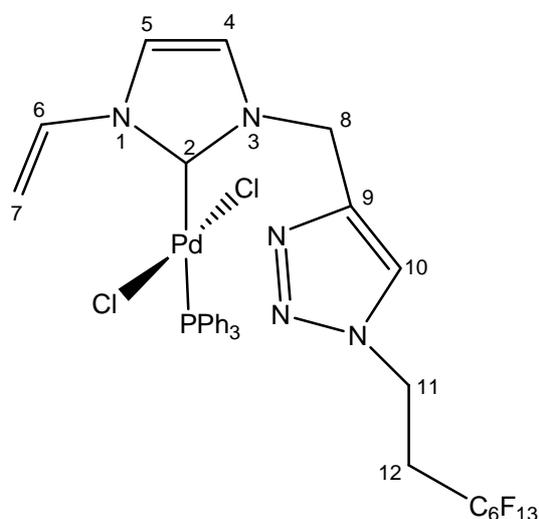
**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 159.6 (*C*<sub>2</sub>), 141.7 (*C*<sub>8</sub>), 134.2 (d, *J* = 10.9 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 131.3 (*PPh*<sub>3</sub>), 130.1 (d, *J* = 54 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 128.7 (d, *J* = 10.9 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 124.9 (*C*<sub>9</sub>), 123.8 (*C*<sub>5</sub>), 121.8 (*C*<sub>4</sub>), 45.6 (*C*<sub>7</sub>), 42.2 (*C*<sub>10</sub>), 37.3 (*C*<sub>6</sub>), 31.2 (t, *J* = 21.2 Hz, *C*<sub>11</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (3F), -113.4 (2F), -121.5 (10F), -122.4 (2F), -123.1 (2F), -125.7 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 121.5 MHz),  $\delta$  = 27.0.

**MS** (FAB): 1158 [complexe avec un ligand Br]<sup>+</sup>, 1112 [complexe avec un ligand Cl]<sup>+</sup>

dichloro-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole  
imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **80**



Solide marron, 178 mg, 0.19 mmol, **83%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.85 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 7.59-7.34 (m, 16 H, *H*<sub>6</sub> + *PPh*<sub>3</sub>), 7.02 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 6.82 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 5.64 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 5.34 (dd, *J* = 15.8 Hz, *J* = 2.0 Hz, *H*<sub>7</sub>), 5.14 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 4.97 (dd, *J* = 8.9 Hz, *J* = 2.0 Hz, *H*<sub>7</sub>), 4.58 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 2.78 (tt, *J* = 18.9 Hz, *J* = 7.1 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>).

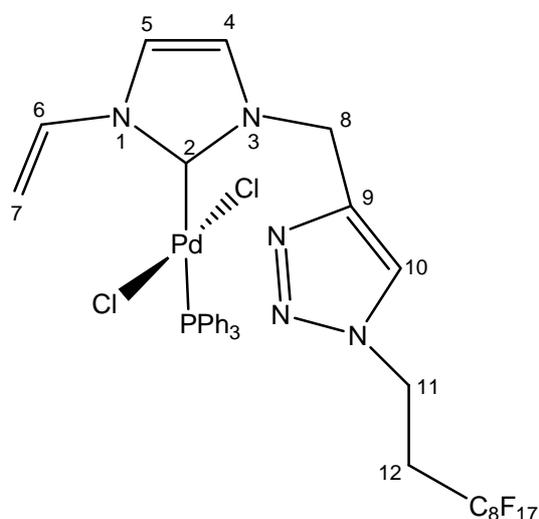
**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 162.5 (*C*<sub>2</sub>), 141.3 (*C*<sub>9</sub>), 134.1 (d, *J* = 11.1 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 132.0 (*C*<sub>6</sub>), 131.3 (d, *J* = 2.7 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 129.9 (d, *J* = 54.6 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 128.7 (d, *J* = 11.1 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 125.0 (*C*<sub>10</sub>), 122.7 (*C*<sub>4</sub>), 119.1 (*C*<sub>5</sub>), 105.5 (*C*<sub>7</sub>), 46.0 (*C*<sub>8</sub>), 42.2 (t, *J* = 5.0 Hz, *C*<sub>11</sub>), 30.9 (t, *J* = 21.2 Hz, *C*<sub>12</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.3 (3F), -113.4 (2F), -121.7 (2F), -122.8 (2F), -123.1 (2F), -125.6 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 121.5 MHz),  $\delta$  = 27.0.

**MS** (FAB): 924 [complexe avec un ligand Cl]<sup>+</sup>

dichloro-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorodécyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **81**



Solide marron, 278 mg, 0.26 mmol, **92%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (MeCN- $d_3$ , 300 MHz),  $\delta$  = 7.98 (s, 1H,  $H_{10}$ ), 7.68-7.40 (m, 16 H,  $H_6$  +  $PPh_3$ ), 7.14 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H,  $H_4$ ), 6.94 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H,  $H_5$ ), 5.71 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 1H,  $H_8$ ), 5.44 (dd,  $J$  = 15.7 Hz,  $J$  = 1.5 Hz,  $H_7$ ), 5.25 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 1H,  $H_8$ ), 5.04 (dd,  $J$  = 8.9 Hz,  $J$  = 1.5 Hz,  $H_7$ ), 4.68 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $H_{11}$ ), 2.88 (tt,  $J$  = 18.9 Hz,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $H_{12}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (MeCN- $d_3$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 162.2 ( $C_2$ ), 141.2 ( $C_9$ ), 134.1 (d,  $J$  = 10.7 Hz,  $PPh_3$ ), 132.0 ( $C_6$ ), 131.3 ( $PPh_3$ ), 129.9 (d,  $J$  = 54.2 Hz,  $PPh_3$ ), 128.7 (d,  $J$  = 10.7 Hz,  $PPh_3$ ), 125.1 ( $C_{10}$ ), 122.8 ( $C_4$ ), 117.3 ( $C_5$ ), 105.5 ( $C_7$ ), 46.1 ( $C_8$ ), 42.3 (t,  $J$  = 4.8 Hz,  $C_{11}$ ), 31.0 (t,  $J$  = 21.3 Hz,  $C_{12}$ ).

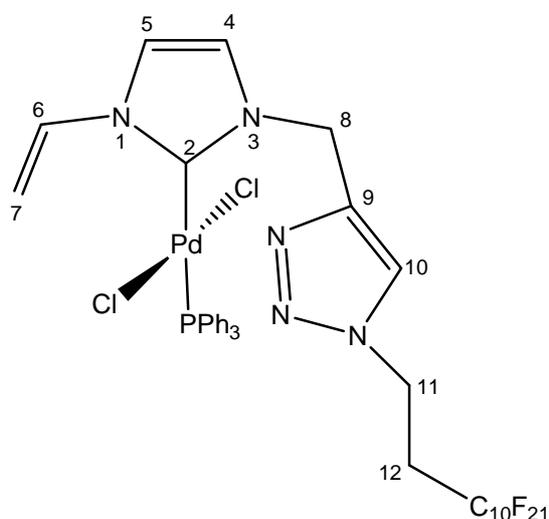
**RMN  $^{19}\text{F}$**  (MeCN- $d_3$ , 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.2 (3F), -113.2 (2F), -121.7 (6F), -122.1 (2F), -123.2 (2F), -125.7 (2F).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (MeCN- $d_3$ , 121.5 MHz),  $\delta$  = 26.9.

**MS** (FAB): 1024 [complexe avec un ligand Cl] $^+$

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3096 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 3057 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2957 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1647 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 1436, 1241, 1207, 1151, 696, 534

bromo-chloro-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorododécyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **82**



Solide marron, 174 mg, 0.14 mmol, **65%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.84 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 7.59-7.34 (m, 16 H, *H*<sub>6</sub> + *PPh*<sub>3</sub>), 7.03 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 6.83 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 5.62 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 5.33 (dd, *J* = 15.5 Hz, *J* = 1.7 Hz, *H*<sub>7</sub>), 5.13 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H, *H*<sub>8</sub>), 4.96 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, *H*<sub>7</sub>), 4.58 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 2.79 (tt, *J* = 18.9 Hz, *J* = 7.2 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>).

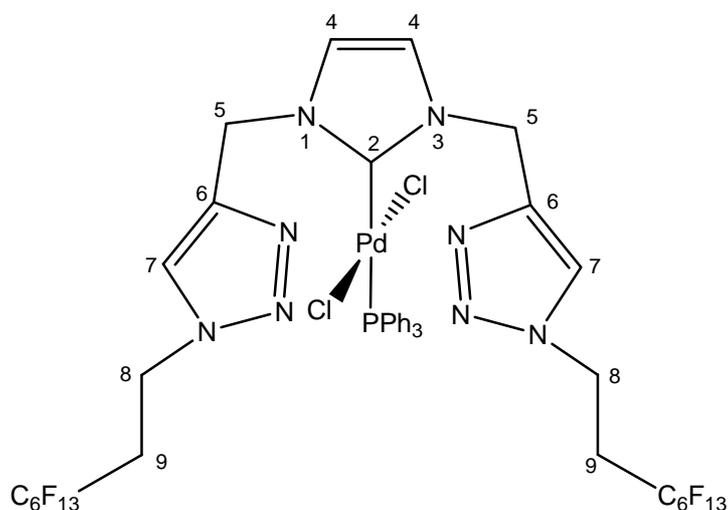
**RMN <sup>13</sup>C** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 141.2 (*C*<sub>9</sub>), 134.1 (d, *J* = 11.2 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 132.1 (*C*<sub>6</sub>), 131.3 (d, *J* = 2.8 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 129.8 (d, *J* = 54.2 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 128.7 (d, *J* = 11.1 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 125.1 (*C*<sub>10</sub>), 122.8 (*C*<sub>4</sub>), 119.2 (*C*<sub>5</sub>), 105.4 (*C*<sub>7</sub>), 45.9 (*C*<sub>8</sub>), 42.2 (t, *J* = 5.4 Hz, *C*<sub>11</sub>), 30.9 (t, *J* = 21.3 Hz, *C*<sub>12</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$  = -81.3 (t, *J* = 10.1 Hz, 3F), -114.6 (2F), -122.3 (6F), -123.1 (2F), -123.7 (2F), -126.8 (2F).

**RMN <sup>31</sup>P** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 121.5 MHz),  $\delta$  = 26.9.

**MS** (FAB): 1170 [complexe avec un ligand Br]<sup>+</sup>, 1124 [complexe avec un ligand Cl]<sup>+</sup>

dichloro-[1,3-di[4-méthyle-1-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)-1H-1,2,3-triazole  
imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **83**



Solide jaune, 243 mg, 0.18 mmol, **82%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.84 (s, 1H, *H*<sub>7</sub>), 7.62-7.32 (m, 15H, *PPh*<sub>3</sub>), 6.76 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 5.53 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 4.92 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 4.58 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>8</sub>), 2.81 (tt, *J* = 19.0 Hz, *J* = 7.0 Hz, 2H, *H*<sub>9</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 162.5 (*C*<sub>2</sub>), 141.3 (*C*<sub>6</sub>), 134.3 (d, *J* = 11.1 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 131.6 (*PPh*<sub>3</sub>), 129.9 (d, *J* = 54.6 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 129.0 (d, *J* = 11.0 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 125.4 (*C*<sub>7</sub>), 122.8 (*C*<sub>4</sub>), 45.7 (*C*<sub>5</sub>), 42.3 (*C*<sub>8</sub>), 31.0 (t, *J* = 21.2 Hz, *C*<sub>9</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F** (MeCN-*d*<sub>3</sub>, 282.4 MHz),  $\delta$  = -80.3 (3F), -113.4 (2F), -121.7 (2F), -122.8 (2F), -123.1 (2F), -125.6 (2F).

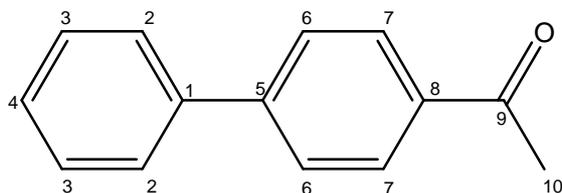
**RMN <sup>31</sup>P** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 162.0 MHz),  $\delta$  = 26.7.

**MS** (FAB): 1063 [complexe avec un seul ligand Cl et sans *PPh*<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

### Procédure de couplage de l'acide phényle boronique avec le 4-bromo-acétophénone catalysé par le complexe **83**

Dans un ballon, mélanger l'acide phényle boronique (1.2 eq), le 4-bromo-acétophénone (1 eq), le complexe **83** (0.01 à 1 %), et le K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3 eq) dans un mélange DMF/eau (4/1, 5 mL/mmol de dérivé bromé). Le milieu est alors chauffé à 100°C jusqu'à ce que la CCM de contrôle montre que la réaction est terminée. Après refroidissement, de l'Et<sub>2</sub>O et de l'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est alors extraite avec de l'Et<sub>2</sub>O, puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>, et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (DCM/EP

50/50). Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées, et le 4-acétyl biphenyle<sup>341</sup> est obtenu sous forme d'un solide blanc.



Solide blanc, 96 mg, 0.49 mmol, **98%** (avec 1% de **83**).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.69 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 7.65 – 7.62 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 7.51 – 7.40 (m, 3H, *H*<sub>3</sub>+*H*<sub>4</sub>), 2.64 (s, 3H, *H*<sub>10</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 198.2 (*C*<sub>9</sub>), 145.8 (*C*<sub>5</sub>), 139.9 (*C*<sub>1</sub>), 135.9 (*C*<sub>8</sub>), 128.9 (*C*<sub>7</sub>), 128.2 (*C*<sub>3</sub>), 128.0 (*C*<sub>2</sub>+*C*<sub>4</sub>), 127.4 (*C*<sub>6</sub>), 26.8 (*C*<sub>10</sub>).

**Pf** = 110 – 111°C.

### Procédure de couplage sans base de l'acide phényle boronique avec le 4-bromo-acétophénone catalysé par le complexe **83**

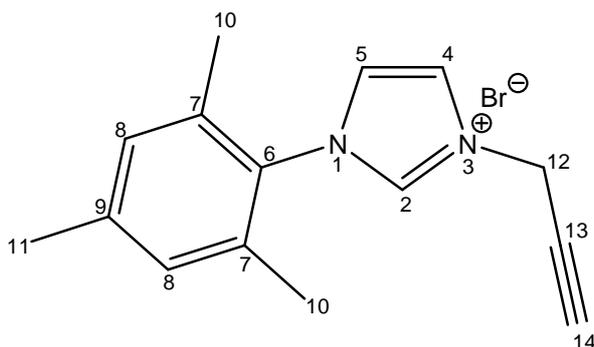
Dans un ballon, mélanger l'acide phényle boronique (1.2 eq), le 4-bromo-acétophénone (1 eq) et le complexe **83** (1 %) dans un mélange DMF/eau (4/1, 5 mL/mmol de dérivé bromé). Le milieu est alors chauffé à 100°C pendant 24 heures. Le complexe **83** (1%) et l'acide phényle boronique (1 eq) sont alors ajoutés, et le milieu est agité à 100°C 24 heures supplémentaires. Après refroidissement, de l'Et<sub>2</sub>O et de l'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est alors extraite avec de l'Et<sub>2</sub>O, puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>, et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (DCM/EP 50/50). Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées, et le 4-acétyl biphenyle<sup>341</sup> est obtenu sous forme d'un solide blanc (94 mg, 0.48 mmol, **96%**), avec les mêmes spectres RMN et point de fusion que dans la procédure de couplage avec de la base.

### Synthèse du 1-mésityle imidazole **84** et du bromure de 1-mésityle-3-(prop-2-ynyle) imidazolium **85**

A une solution de glyoxal (3.5 mL, 29.6 mmol, 1 eq) et de formaldéhyde (35% masse dans l'eau, 2.3 mL, 30.9 mmol, 1 eq) dans un mélange eau/AcOH (2/6 mL) chauffé à 70°C est ajoutée au goutte à goutte une solution de 2,4,6-triméthyle-aniline (4.074 g, 30.0 mmol, 1

eq) et d'acétate d'ammonium (2.315 g, 30.0 mmol, 1 eq) dans un mélange eau/AcOH (5/9 mL). Après agitation toute la nuit à 70°C et refroidissement, le milieu est ajouté sur une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée (200 mL), puis le pH est ajusté à 8 avec du KOH. Le précipité beige formé est alors filtré et lavé à l'eau. La RMN du précipité obtenu en faible quantité montre la présence du produit désiré mais contenant des impuretés. L'eau de lavage est alors évaporé et le résidu est purifié par chromatographie flash (DCM/AcOEt 70/30). Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées, et le 1-mésityle imidazole **84** est obtenu sous forme d'un solide blanc (2.441 g, 13.1 mmol, **44%**, <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz), δ = 7.36 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.90 (s, 2H), 6.82 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.92 (s, 6H)).

Une solution de 1-mésityle imidazole **84** (456 mg, 2.45 mmol, 1 eq) et de bromure de propargyle (80% dans le toluène, 0.38 mL, 3.45 mmol, 1.4 eq) dans le DCM (3 mL) est agitée à température ambiante sous argon toute la nuit. Un précipité blanc est alors formé. Après évaporation du DCM, du toluène et de l'excès de bromure de propargyle, le solide blanc-beige obtenu est lavé à l'Et<sub>2</sub>O et séché sous vide. Le bromure de 1-mésityle-3-(prop-2-ynyle) imidazolium **85** est alors obtenu sous la forme d'un solide blanc.



Solide blanc, 503 mg, 1.65 mmol, **69%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 9.73 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.20 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>), 8.02 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.15 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.42 (s, 2H, *H*<sub>12</sub>), 3.92 (s, 3H, *H*<sub>14</sub>), 2.33 (s, 3H, *H*<sub>11</sub>), 2.03 (s, 6H, *H*<sub>10</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 140.8 (*C*<sub>7</sub>), 138.1 (*C*<sub>2</sub>), 134.8 (*C*<sub>9</sub>), 131.6 (*C*<sub>6</sub>), 129.7 (*C*<sub>8</sub>), 124.7 (*C*<sub>5</sub>), 123.5 (*C*<sub>4</sub>), 79.8 (*C*<sub>14</sub>), 76.4 (*C*<sub>13</sub>), 19.7 (*C*<sub>12</sub>), 21.1 (*C*<sub>11</sub>), 17.5 (*C*<sub>10</sub>).

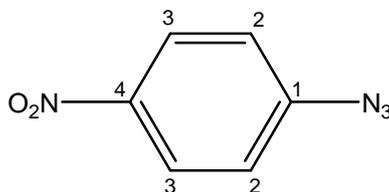
**MS** (ESI) : 224.9 [*M*]<sup>+</sup>.

**Pf** = 165 – 166 °C.

## Synthèse des azotures d'aryle **86** à **88** <sup>334</sup>

Le tétrafluoroborate d'aryle diazonium (1 eq) est mis en suspension dans l'acétone (2 mL/mmol) et refroidi à 0°C. Une solution de NaN<sub>3</sub> (2 eq) dans l'eau (0.5 mL/mmol) est alors ajoutée au goutte à goutte. Des bulles s'échappent alors du milieu et le diazonium se dissout au fur et à mesure. Le milieu réactionnel est agité une heure à 0°C, puis toute la nuit à température ambiante. De l'AcOEt est alors ajouté et la phase organique est lavée avec une solution de NaCl saturée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. L'azoture est alors obtenu sous forme d'un solide. Les produits se dégradent au bout de quelques jours même stockés sous atmosphère inerte.

### azoture de 4-nitrophényle **86**



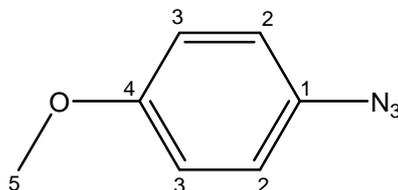
Solide orange, 2.731 g, 16.64 mmol, **95%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 8.26 (d, J = 9.3 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 7.31 (d, J = 9.3 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.0 (*C*<sub>4</sub>), 144.6 (*C*<sub>1</sub>), 125.5 (*C*<sub>3</sub>), 119.8 (*C*<sub>2</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3112 (Csp<sup>2</sup>-H), 2126 (N<sub>3</sub>), 1595, 1516 (NO<sub>2</sub>), 1345 (NO<sub>2</sub>), 1289, 1109, 847 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 748

### azoture de 4-méthoxyphényle **87**



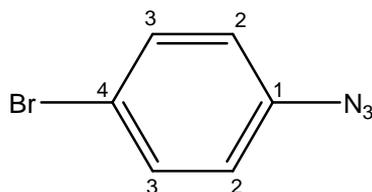
Solide noir, 842 mg, 5.6 mmol, **91%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-*d*<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.06 – 6.98 (m, 4H, *H*<sub>2</sub>+*H*<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, *H*<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 157.4 (*C*<sub>4</sub>), 132.0 (*C*<sub>1</sub>), 120.0 (*C*<sub>2</sub>), 115.2 (*C*<sub>3</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3115 (Csp<sup>2</sup>-H), 2992 (Csp<sup>3</sup>-H), 2240 (N<sub>3</sub>), 1583, 1569, 1492, 1290, 1100 (C-O), 842 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué)

azoture de 4-bromophényle **88**



Liquide jaune, 463 mg, 2.3 mmol, **71%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>3</sub>), 6.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>2</sub>).

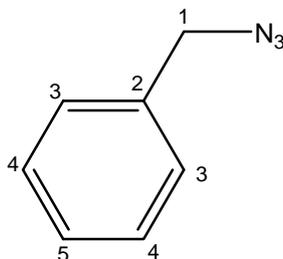
**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 139.3 (*C*<sub>4</sub>), 132.8 (*C*<sub>3</sub>), 120.0 (*C*<sub>2</sub>), 117.8 (*C*<sub>1</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3108 (Csp<sup>2</sup>-H), 2180 (N<sub>3</sub>), 1580, 1540, 1320, 1293, 1108, 812 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué)

### Synthèse des azotures **89** et **90**

La même procédure que pour la synthèse des azotures **65** et **66** a été utilisée pour la synthèse des azotures **89** et **90**.

azoture de benzyle **89**



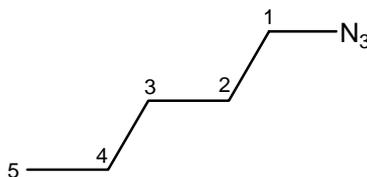
Huile jaune, 3.850 g, 28.9 mmol, **90%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 7.14 – 7.06 (m, 5H, *H*<sub>3</sub>+*H*<sub>4</sub>+*H*<sub>5</sub>), 5.90 (s, 2H, *H*<sub>1</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 138.9 (*C*<sub>2</sub>), 130.2 (*C*<sub>3</sub>), 127.3 (*C*<sub>4</sub>), 124.8 (*C*<sub>5</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3032 (Csp<sup>2</sup>-H), 2096 (N<sub>3</sub>), 1496, 1455, 1350, 1255, 1202

azoture de *n*-pentyle **90**



Huile rose pale, 605 mg, 5.3 mmol, **50%**.

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 3.20 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 1.59 – 1.49 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 1.32 – 1.27 (m, 4H, H<sub>3</sub>+H<sub>4</sub>), 0.88 – 0.82 (m, 3H, H<sub>5</sub>).

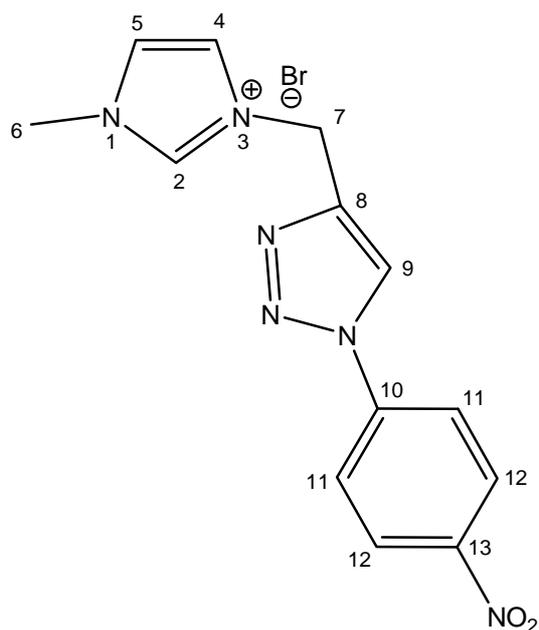
**IR** (cm<sup>-1</sup>) : 2889 (Csp<sup>3</sup>-H), 2126 (N<sub>3</sub>), 1456, 1280, 1258

### Synthèse des imidazoliums **91** à **103**

Une solution de bromure d'imidazolium (1 eq), d'azoture de 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyle (1 eq pour les bromure de 1-méthyle-, 1-vinyle- ou 1-mésityle-3-(propyn-2-yle) imidazolium ou 2 eq pour le bromure de 1,3-di(propyn-2-yle) imidazolium ), d'iodure de cuivre(I) (0.05 eq) et de diisopropylamine (1 eq pour les bromure de 1-méthyle-, 1-vinyle- ou 1-mésityle-3-(propyn-2-yle) imidazolium ou 2 eq pour le bromure de 1,3-di(propyn-2-yle) imidazolium) dans le MeCN (5 mL/mmol d'imidazolium) est agitée sous argon toute la nuit à température ambiante. Le milieu est filtré puis la diisopropylamine et le MeCN sont ensuite évaporés sous vide, et le solide obtenu est lavé à l'Et<sub>2</sub>O et à l'acétone (et à l'eau pour les composés **100** à **103**), et enfin séché sous vide.

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium

91



Solide marron, 576 mg, 1.58 mmol, **86%**.

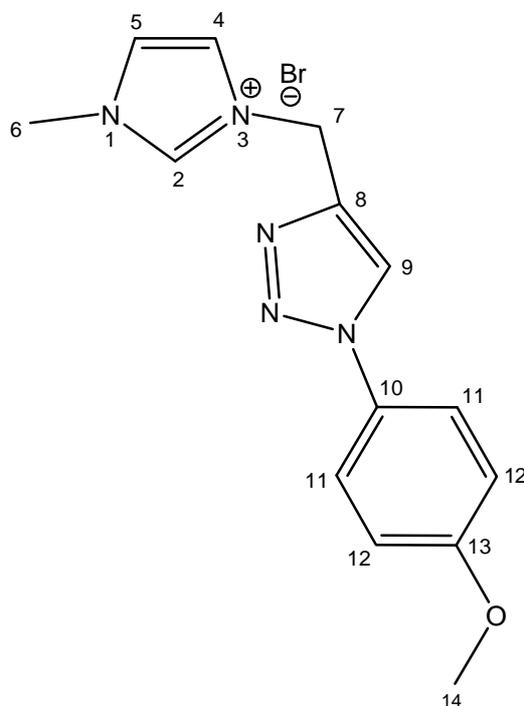
**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.44 (s, 1H,  $H_2$ ), 9.30 (s, 1H,  $H_9$ ), 8.46 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $H_{12}$ ), 8.25 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H,  $H_{11}$ ), 7.94 (s, 2H,  $H_4$ ), 7.84 (s, 2H,  $H_5$ ), 5.76 (s, 2H,  $H_7$ ), 3.93 (s, 3H,  $H_6$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.3 ( $C_{13}$ ), 142.8 ( $C_8$ ), 141.0 ( $C_{10}$ ), 137.4 ( $C_2$ ), 126.1 ( $C_{12}$ ), 124.4 ( $C_5$ ), 124.3 ( $C_9$ ), 123.0 ( $C_4$ ), 121.4 ( $C_{11}$ ), 44.0 ( $C_7$ ), 36.5 ( $C_6$ ).

**MS** (ESI): 285.0 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3056 (Csp $^2$ -H), 2965 (Csp $^3$ -H), 1598 (Csp $^2$ -H), 1518 (NO $_2$ ), 1340 (NO $_2$ ), 1249, 1158, 1049, 862, 856 (Csp $^2$ -H, aromatique parasubstitué), 749, 623

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole]  
imidazolium **92**



Pâte marron noire, 291 mg, 0.83 mmol, **102%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.57 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 9.07 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 8.01 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 7.89 (s, 2H, *H*<sub>5</sub>), 7.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 7.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 5.77 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 3.95 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>), 3.79 (s, 2H, *H*<sub>14</sub>).

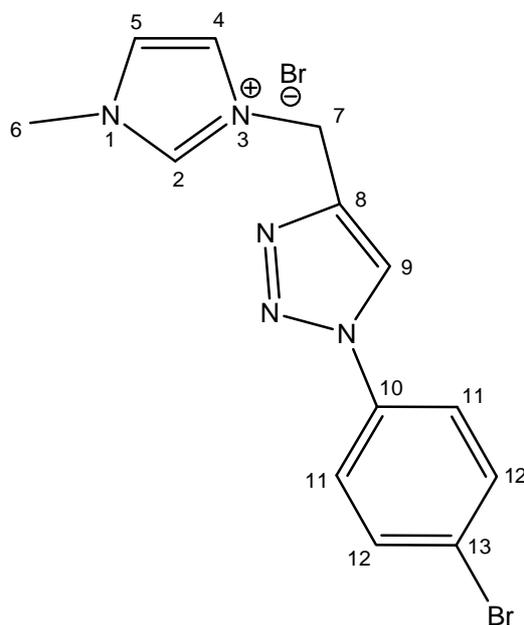
**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 159.3 (*C*<sub>13</sub>), 141.9 (*C*<sub>8</sub>), 137.3 (*C*<sub>2</sub>), 130.2 (*C*<sub>10</sub>), 124.3 (*C*<sub>5</sub>), 123.8 (*C*<sub>9</sub>), 122.9 (*C*<sub>4</sub>), 122.3 (*C*<sub>12</sub>), 115.4 (*C*<sub>11</sub>), 56.2 (*C*<sub>14</sub>), 44.2 (*C*<sub>7</sub>), 36.6 (*C*<sub>6</sub>).

**MS** (ESI): 270.1 [*M*]<sup>+</sup>.

**IR** (cm<sup>-1</sup>) : 3127, 2968 (Csp<sup>3</sup>-H), 1669, 1519, 1256, 1047 (C-O)

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium

93



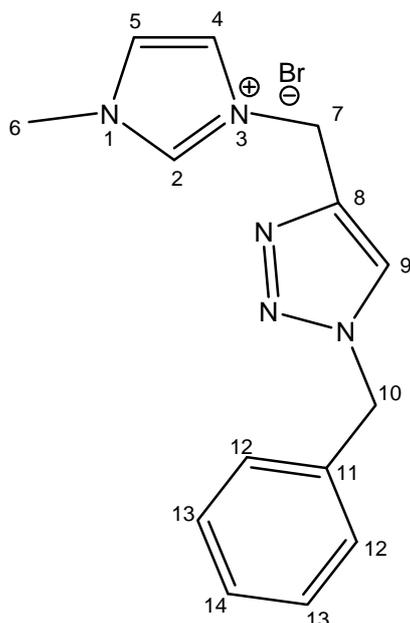
Huile noire, 619 mg, 1.55 mmol, **98%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.38 (s, 1H,  $H_2$ ), 9.06 (s, 1H,  $H_9$ ), 7.88 – 7.85 (m, 3H,  $H_4+H_{12}$ ), 7.81 – 7.77 (m, 3H,  $H_5+H_{11}$ ), 5.69 (s, 2H,  $H_7$ ), 3.89 (s, 3H,  $H_6$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 143.2 ( $C_8$ ), 137.2 ( $C_2$ ), 129.8 ( $C_{11}$ ), 129.1 ( $C_{12}$ ), 127.8 ( $C_{10}$ ), 124.3 ( $C_5$ ), 124.1 ( $C_9$ ), 123.0 ( $C_4$ ), 121.5 ( $C_{13}$ ), 44.2 ( $C_7$ ), 36.5 ( $C_6$ ).

**MS** (ESI): 318.0 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(benzyle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **94**



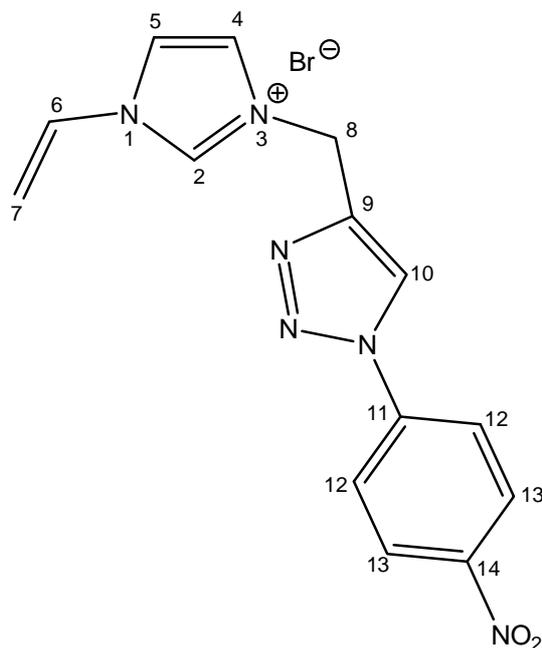
Pâte marron, 1.312 g, 3.93 mmol, **110%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.31 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.41 (s, 1H, *H*<sub>9</sub>), 7.82 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 7.76 (s, 2H, *H*<sub>5</sub>), 7.37 (m, 5H, *H*<sub>12</sub>+*H*<sub>13</sub>+*H*<sub>14</sub>), 5.66 (s, 2H, *H*<sub>10</sub>), 5.59 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 3.88 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 143.0 (*C*<sub>8</sub>), 136.5 (*C*<sub>2</sub>), 136.2 (*C*<sub>11</sub>), 129.3 (*C*<sub>13</sub>), 128.8 (*C*<sub>14</sub>), 128.6 (*C*<sub>12</sub>), 125.2 (*C*<sub>9</sub>), 124.4 (*C*<sub>5</sub>), 122.9 (*C*<sub>4</sub>), 53.5 (*C*<sub>10</sub>), 46.8 (*C*<sub>7</sub>), 36.4 (*C*<sub>6</sub>).

**MS** (ESI): 254.1 [*M*]<sup>+</sup>.

bromure de 1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **95**



Solide marron, 1.284 g, 3.4 mmol, **95%**.

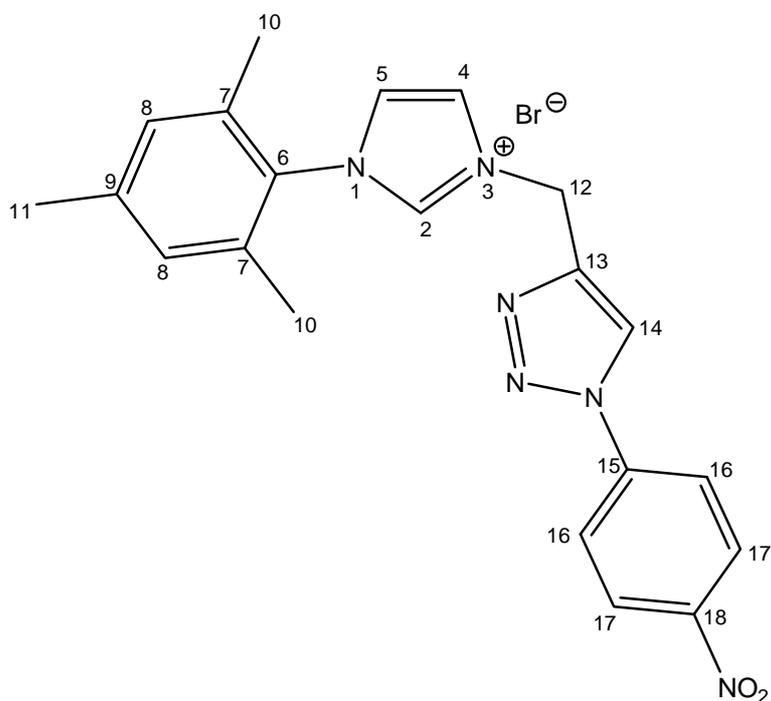
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.69 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 9.21 (s, 1H, *H*<sub>10</sub>), 8.51 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>13</sub>), 8.31 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>), 8.25 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 8.04 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.37 (dd, *J* = 15.7 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, *H*<sub>6</sub>), 6.03 (dd, *J* = 15.7 Hz, *J* = 2.5 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 5.76 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.47 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.5 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.4 (*C*<sub>14</sub>), 142.3 (*C*<sub>9</sub>), 141.0 (*C*<sub>11</sub>), 136.2 (*C*<sub>2</sub>), 129.3 (*C*<sub>6</sub>), 126.1 (*C*<sub>13</sub>), 124.4 (*C*<sub>10</sub>), 124.0 (*C*<sub>4</sub>), 121.4 (*C*<sub>12</sub>), 119.9 (*C*<sub>5</sub>), 109.6 (*C*<sub>7</sub>), 44.5 (*C*<sub>8</sub>).

**MS** (ESI): 297.1 [*M*]<sup>+</sup>.

bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium

96



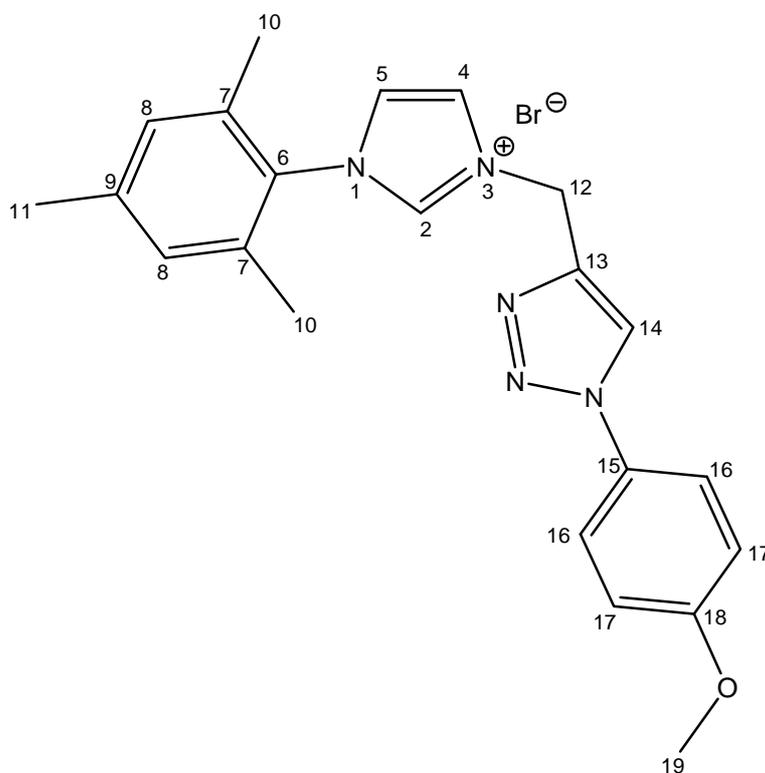
Solide marron, 259 mg, 0.55 mmol, **92%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.28 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 9.01 (s, 1H, *H*<sub>14</sub>), 8.46 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>17</sub>), 8.17 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>16</sub>), 7.90 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.51 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.14 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 5.81 (s, 2H, *H*<sub>12</sub>), 2.38 (s, 3H, *H*<sub>11</sub>), 2.08 (s, 6H, *H*<sub>10</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.7 (*C*<sub>18</sub>), 141.3 (*C*<sub>13</sub>), 140.9 (*C*<sub>15</sub>), 137.1 (*C*<sub>2</sub>), 134.8 (*C*<sub>9</sub>), 130.6 (*C*<sub>6</sub>), 129.4 (*C*<sub>8</sub>), 126.2 (*C*<sub>7</sub>), 125.5 (*C*<sub>17</sub>), 124.1 (*C*<sub>5</sub>), 123.9 (*C*<sub>14</sub>), 123.4 (*C*<sub>4</sub>), 121.1 (*C*<sub>16</sub>), 44.6 (*C*<sub>12</sub>), 20.2 (*C*<sub>11</sub>), 16.6 (*C*<sub>10</sub>).

**MS** (ESI): 389.3 [*M*]<sup>+</sup>.

bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **97**



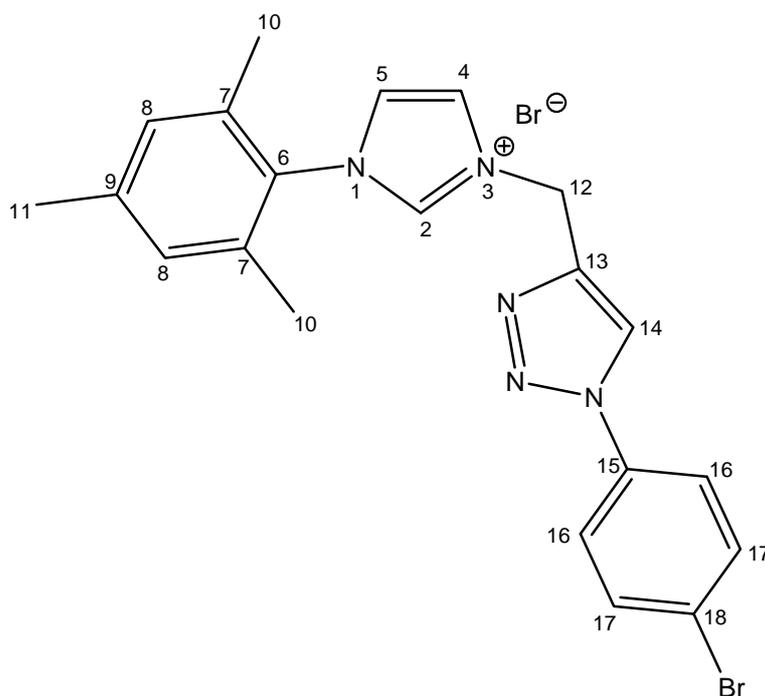
Solide marron, 259 mg, 0.55 mmol, **92%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.63 (s, 1H,  $H_2$ ), 8.94 (s, 1H,  $H_{14}$ ), 8.16 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.90 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.81 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H,  $H_{16}$ ), 7.18 – 7.15 (m, 4H,  $H_8+H_{17}$ ), 5.76 (s, 2H,  $H_{12}$ ), 3.84 (s, 3H,  $H_{19}$ ), 2.33 (s, 3H,  $H_{11}$ ), 2.03 (s, 6H,  $H_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 159.2 ( $C_{18}$ ), 141.8 ( $C_{13}$ ), 137.2 ( $C_2$ ), 134.7 ( $C_9$ ), 130.6 ( $C_6$ ), 130.4 ( $C_{15}$ ), 129.4 ( $C_8$ ), 126.2 ( $C_7$ ), 124.1 ( $C_5$ ), 123.8 ( $C_{14}$ ), 123.4 ( $C_4$ ), 122.3 ( $C_{17}$ ), 115.3 ( $C_{16}$ ), 56.2 ( $C_{19}$ ), 44.6 ( $C_{12}$ ), 20.2 ( $C_{11}$ ), 16.6 ( $C_{10}$ ).

**MS** (ESI): 374.2 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **98**



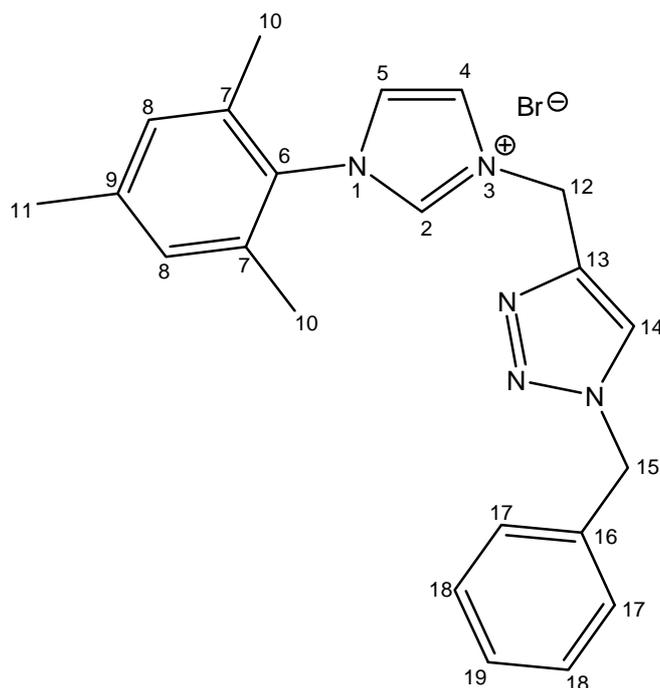
Solide marron foncé, 834 mg, 1.66 mmol, **103%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.64 (s, 1H,  $H_2$ ), 9.09 (s, 1H,  $H_{14}$ ), 8.17 (t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.99 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.90 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H,  $H_{17}$ ), 7.84 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H,  $H_{16}$ ), 7.14 (s, 2H,  $H_8$ ), 5.80 (s, 2H,  $H_{12}$ ), 2.32 (s, 3H,  $H_{11}$ ), 2.03 (s, 6H,  $H_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 141.4 ( $C_{13}$ ), 137.0 ( $C_2$ ), 134.7 ( $C_9$ ), 130.6 ( $C_6$ ), 129.8 ( $C_{16}$ ), 129.5 ( $C_8$ ), 129.1 ( $C_{17}$ ), 127.9 ( $C_{15}$ ), 126.3 ( $C_7$ ), 124.2 ( $C_5$ ), 124.0 ( $C_{14}$ ), 123.4 ( $C_4$ ), 121.6 ( $C_{18}$ ), 44.6 ( $C_{12}$ ), 20.2 ( $C_{11}$ ), 16.6 ( $C_{10}$ ).

**MS** (ESI): 424.1 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(benzyle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **99**



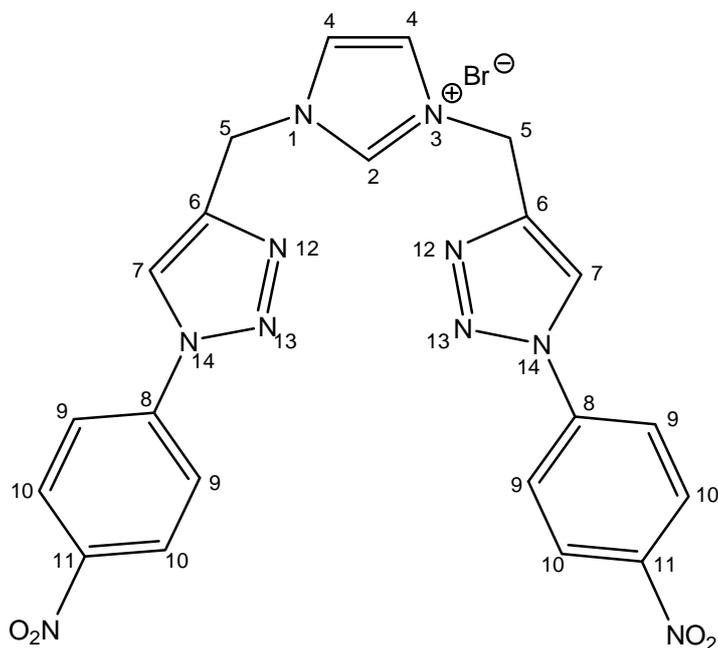
Solide marron foncé, 834 mg, 1.66 mmol, **103%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.58 (s, 1H,  $H_2$ ), 8.37 (s, 1H,  $H_{14}$ ), 8.07 (s br, 1H,  $H_4$ ), 7.94 (s br, 1H,  $H_5$ ), 7.39 – 7.31 (m, 5H,  $H_{17}+H_{18}+H_{19}$ ), 7.14 (s, 2H,  $H_8$ ), 5.66 (s, 4H,  $H_{12}+H_{15}$ ), 2.33 (s, 3H,  $H_{11}$ ), 1.99 (s, 6H,  $H_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 143.0 ( $C_{13}$ ), 136.8 ( $C_2$ ), 136.3 ( $C_{16}$ ), 134.6 ( $C_9$ ), 130.6 ( $C_6$ ), 129.3 ( $C_{18}$ ), 129.5 ( $C_8$ ), 128.8 ( $C_{19}$ ), 128.6 ( $C_{17}$ ), 126.4 ( $C_7$ ), 125.2 ( $C_{14}$ ), 124.4 ( $C_5$ ), 123.4 ( $C_4$ ), 53.6 ( $C_{15}$ ), 44.8 ( $C_{12}$ ), 20.1 ( $C_{11}$ ), 16.7 ( $C_{10}$ ).

**MS** (ESI): 358.2 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **100**



Solide violet, 1.556 g, 2.81 mmol, **95%**.

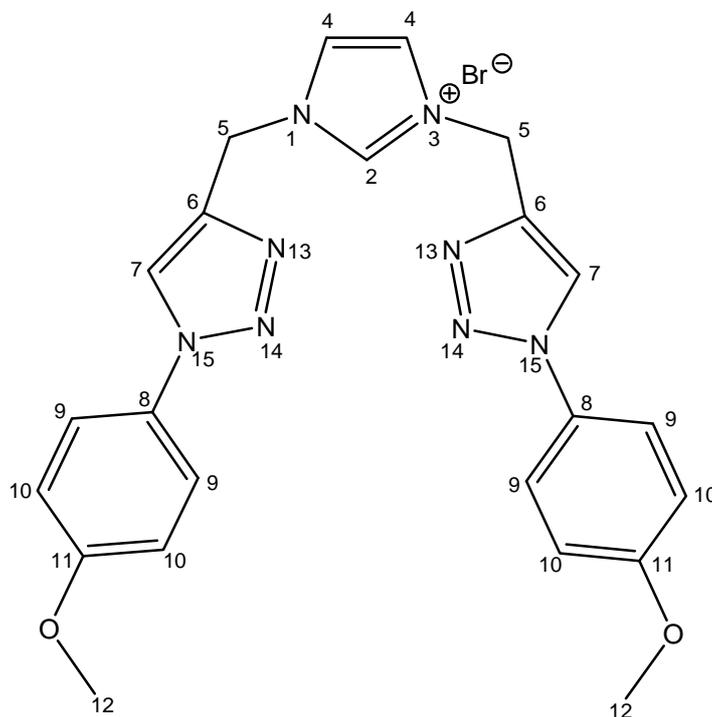
**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.57 (s, 1H,  $H_2$ ), 9.22 (s, 2H,  $H_7$ ), 8.48 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 4H,  $H_{10}$ ), 8.24 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 4H,  $H_9$ ), 7.95 (s, 2H,  $H_4$ ), 5.76 (s, 4H,  $H_5$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 147.4 ( $C_{11}$ ), 142.5 ( $C_6$ ), 141.0 ( $C_8$ ), 137.1 ( $C_2$ ), 126.1 ( $C_{10}$ ), 124.3 ( $C_7$ ), 123.5 ( $C_4$ ), 121.4 ( $C_9$ ), 44.2 ( $C_5$ ).

**RMN  $^{15}\text{N}$**  (état solide, 40.5 MHz),  $\delta$  = -9.8 ( $\text{NO}_2$ ), -23.0 ( $N_{12}+N_{13}$ ), -130.3 ( $N_{14}$ ), -198.2 ( $N_1+N_3$ ).

**MS** (ESI): 473.1 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **101**



Huile noire, 411 mg, 0.79 mmol, **60%**.

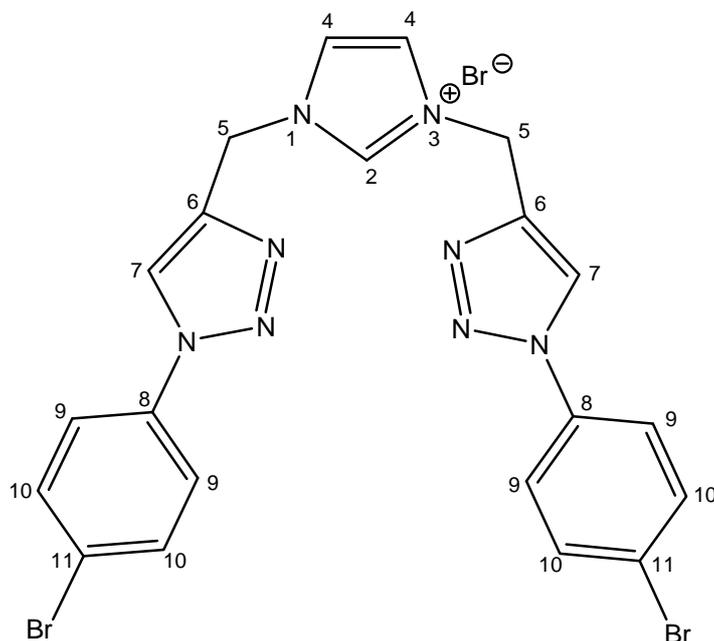
**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.45 (s, 1H,  $H_2$ ), 8.82 (s, 2H,  $H_7$ ), 7.88 (s, 2H,  $H_4$ ), 7.79 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H,  $H_9$ ), 7.16 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H,  $H_{10}$ ), 5.66 (s, 4H,  $H_5$ ), 3.84 (s, 6H,  $H_{12}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 159.2 ( $C_{11}$ ), 141.8 ( $C_6$ ), 137.1 ( $C_2$ ), 130.2 ( $C_8$ ), 124.4 ( $C_7$ ), 123.5 ( $C_4$ ), 122.1 ( $C_{10}$ ), 115.4 ( $C_9$ ), 56.3 ( $C_{12}$ ), 44.2 ( $C_5$ ).

**RMN  $^{15}\text{N}$**  (état solide, 40.5 MHz),  $\delta$  = -27.5 ( $N_{13}$  ou  $N_{14}$ ), -35.8 ( $N_{13}$  ou  $N_{14}$ ), -121.2 ( $N_{15}$ ), -195.2 ( $N_1+N_3$ ).

**MS** (ESI): 443.2 [ $M$ ] $^+$ .

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolium **102**



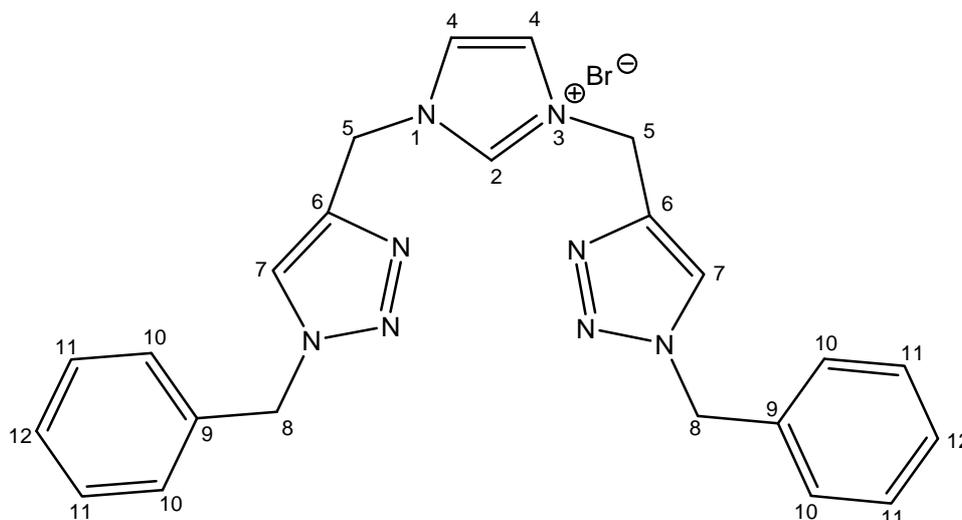
Solide bleu-gris, 769 mg, 1.24 mmol, **78%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$  = 9.46 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.98 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.89 – 7.85 (m, 10H, *H*<sub>4</sub>+*H*<sub>9</sub>+*H*<sub>10</sub>), 5.68 (s, 4H, *H*<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz),  $\delta$  = 141.4 (*C*<sub>6</sub>), 137.3 (*C*<sub>2</sub>), 130.0 (*C*<sub>9</sub>), 129.1 (*C*<sub>10</sub>), 127.8 (*C*<sub>8</sub>), 124.1 (*C*<sub>7</sub>), 123.5 (*C*<sub>4</sub>), 121.6 (*C*<sub>11</sub>), 44.5 (*C*<sub>5</sub>).

**MS** (ESI): 539.0 [*M*]<sup>+</sup>.

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(benzyle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **103**



Solide grisâtre, 226 mg, 0.46 mmol, **85%**.

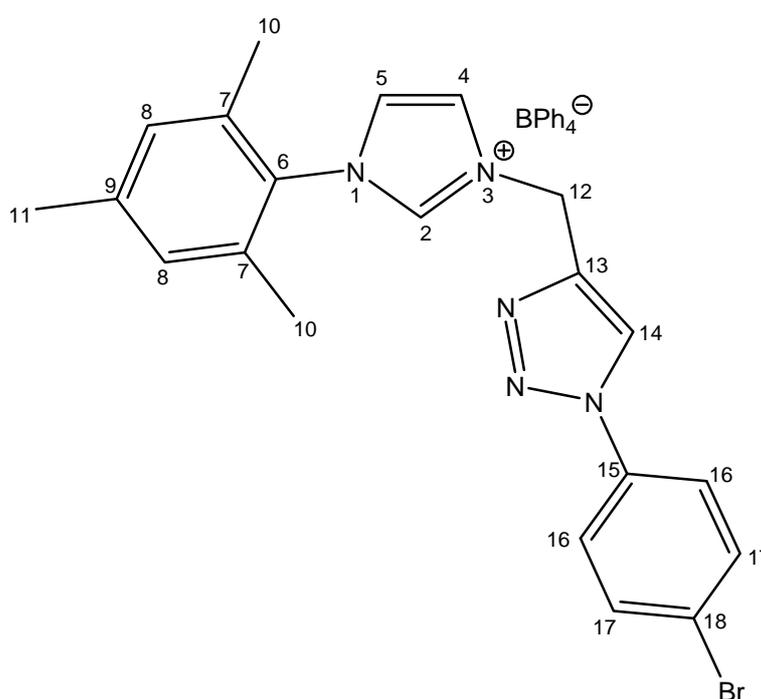
**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$  = 9.38 (s, 1H,  $H_2$ ), 8.32 (s, 2H,  $H_7$ ), 7.79 (s, 4H,  $H_4$ ), 7.35 (s br, 10H,  $H_{10}+H_{11}+H_{12}$ ), 5.64 (s, 4H,  $H_8$ ), 5.55 (s, 4H,  $H_5$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75.5 MHz),  $\delta$  = 141.1 ( $C_6$ ), 136.7 ( $C_2$ ), 136.2 ( $C_9$ ), 129.3 ( $C_{11}$ ), 128.8 ( $C_{12}$ ), 128.6 ( $C_{11}$ ), 125.2 ( $C_7$ ), 123.3 ( $C_4$ ), 53.5 ( $C_8$ ), 44.5 ( $C_5$ ).

**MS** (ESI): 411.2 [ $\text{M}$ ] $^+$ .

## Synthèse du tétraphényle borate de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **104** par échange d'anion

Le bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **98** (350 mg, 0.70 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans l'acétone (15 mL). Le tétraphényle borate de sodium (240 mg, 0.70 mmol, 1 eq) est alors ajouté au milieu, qui est agité à TA toute la nuit. Le NaBr formé est alors filtré et le solvant est évaporé, et le tétraphényle borate de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolium **104** est alors obtenu sous la forme d'un solide beige (527 mg, 0.70 mmol, **100%**).



**RMN <sup>1</sup>H** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  = 8.97 (s, 1H, *H*<sub>2</sub>), 8.53 (s, 1H, *H*<sub>14</sub>), 7.83 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.67 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, *H*<sub>17</sub>), 7.65 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, *H*<sub>16</sub>), 7.56 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, *H*<sub>5</sub>), 7.21 – 7.18 (m, 8H, *H*<sub>BPh<sub>4</sub></sub>), 6.98 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>), 6.77 (t, *J* = 7.2 Hz, *H*<sub>BPh<sub>4</sub></sub>), 6.63 (t, *J* = 7.2 Hz, *H*<sub>BPh<sub>4</sub></sub>), 5.60 (s, 2H, *H*<sub>12</sub>), 2.82 (s, 3H, *H*<sub>11</sub>), 2.21 (s, 6H, *H*<sub>10</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100.6 MHz),  $\delta$  = 142.0 (*C*<sub>13</sub>), 138.3 (*C*<sub>2</sub>), 137.0 (*C*<sub>BPh<sub>4</sub></sub>), 134.7 (*C*<sub>9</sub>), 130.6 (*C*<sub>6</sub>), 129.8 (*C*<sub>16</sub>), 129.5 (*C*<sub>8</sub>), 129.1 (*C*<sub>17</sub>), 128.8 (*C*<sub>BPh<sub>4</sub></sub>), 127.9 (*C*<sub>15</sub>), 126.1 (*C*<sub>7</sub>), 124.2 (*C*<sub>5</sub>), 124.0 (*C*<sub>14</sub>), 123.1 (*C*<sub>4</sub>), 122.3 (*C*<sub>18</sub>), 45.6 (*C*<sub>12</sub>), 21.1 (*C*<sub>11</sub>), 17.4 (*C*<sub>10</sub>).

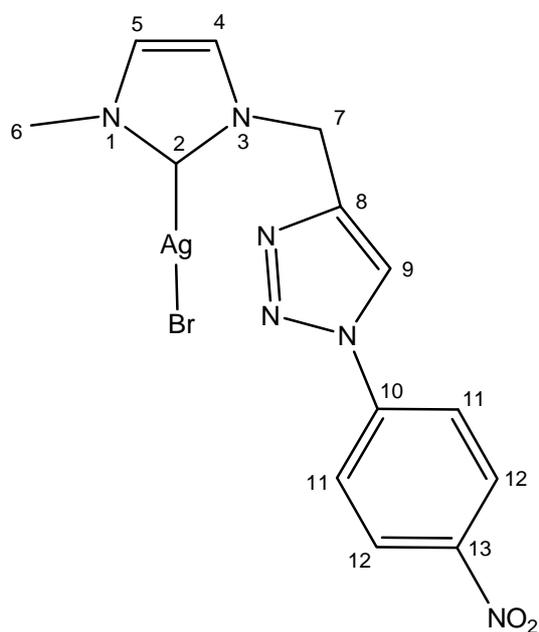
**RMN <sup>11</sup>B** (acétone-*d*<sub>6</sub>, 96.3 MHz),  $\delta$  = -6.5.

**MS** (ESI): 424.1 [*M*]<sup>+</sup>, 319.4 [*M*]<sup>-</sup>.

## Synthèse des complexes d'argent 105 à 108

L'imidazolium (1eq) et l'Ag<sub>2</sub>O (0.5 eq) sont mis en suspension dans l'acétone, puis le milieu est agité à l'abri de la lumière toute la nuit. Le solvant est alors évaporé. Tous les composés obtenus sont très peu solubles dans les solvants organiques, et leurs spectres RMN <sup>13</sup>C n'ont pu être obtenus avec des temps d'accumulation raisonnables.

bromure de 1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolylidène argent (I) **105**

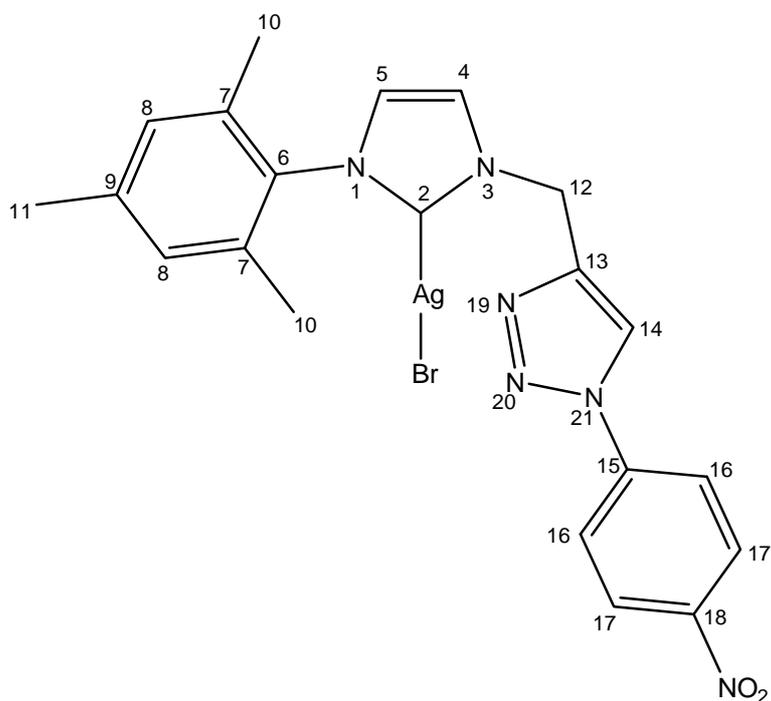


Solide marron, 125 mg, 0.27 mmol, **84%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ = 9.02 (s br, 1H, *H*<sub>12</sub>), 8.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, *H*<sub>15</sub>), 8.16 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, *H*<sub>14</sub>), 7.55 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>), 7.46 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.54 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 3.80 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>).

**MS** (DCI-NH<sub>3</sub>): 490.3 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

bromure de 1-mésityle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole]imidazolylidène argent (I) **106**

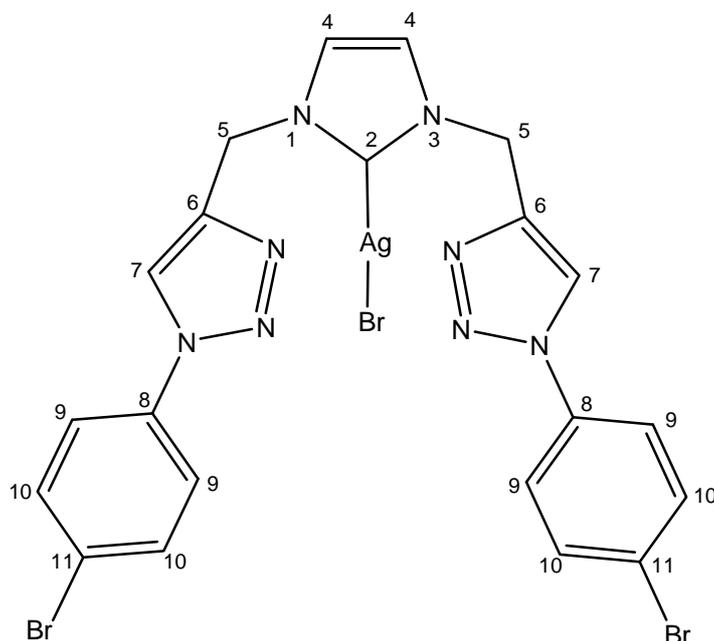


Solide grisâtre, 377 mg, 0.65 mmol, **87%**.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  = 9.11 (s, 1H,  $H_{14}$ ), 8.50 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $H_{17}$ ), 8.25 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $H_{16}$ ), 7.84 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.56 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.05 (s, 2H,  $H_8$ ), 5.70 (s, 2H,  $H_{12}$ ), 2.37 (s, 3H,  $H_{11}$ ), 1.88 (s, 6H,  $H_{10}$ ).

**RMN  $^{15}\text{N}$**  (état solide, 40.5 MHz),  $\delta$  = -11.8 ( $\text{NO}_2$ ), -20.7 ( $N_{19}+N_{20}$ ), -126.1 ( $N_{21}$ ), -185.4 ( $N_1+N_3$ ).

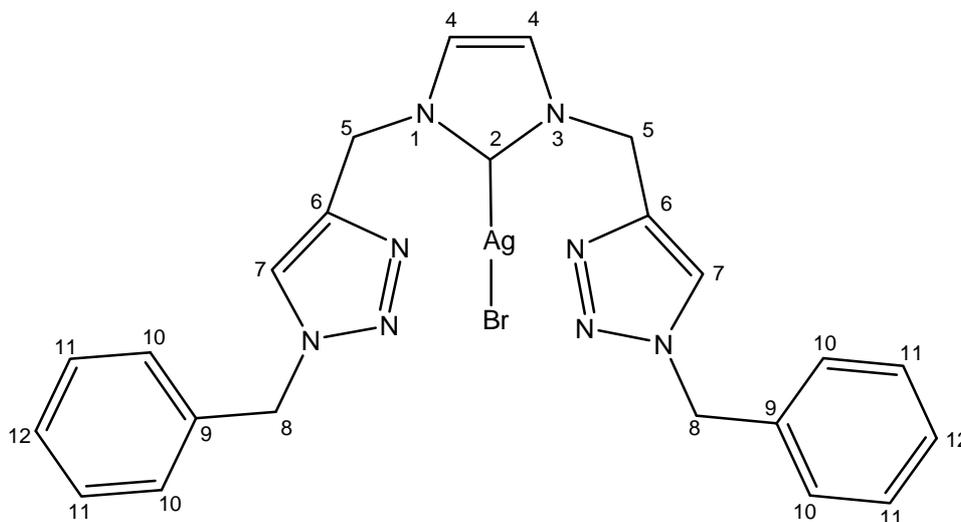
bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolylidène argent **107**



Solide grisâtre, 100 mg, 0.14 mmol, **72%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  = 8.85 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, *H*<sub>10</sub>), 7.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, *H*<sub>9</sub>), 7.58 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 5.54 (s, 4H, *H*<sub>5</sub>).

bromure de 1,3-di[4-méthyle-1-(benzyle)-1H-1,2,3-triazole] imidazolylidène argent **108**



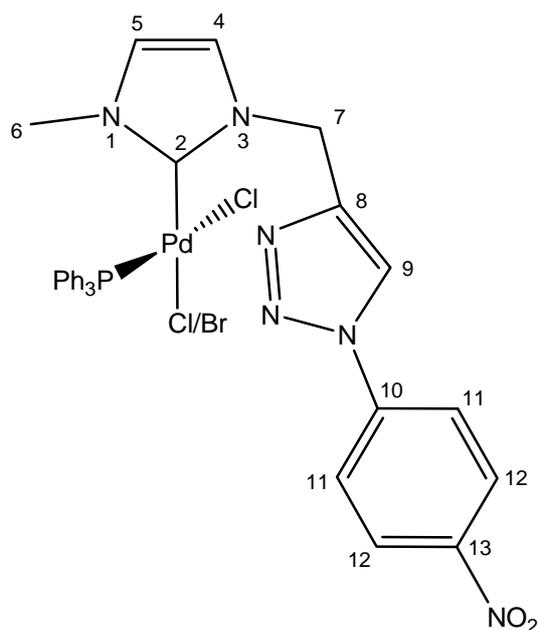
Solide blanc, 187 mg, 0.31 mmol, **100%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz), δ = 8.21 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.49 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 7.32 – 7.28 (m, 10H, *H*<sub>10</sub>+*H*<sub>11</sub>+*H*<sub>12</sub>), 7.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, *H*<sub>9</sub>), 5.55 (s, 2H, *H*<sub>5</sub>), 5.42 (s, 2H, *H*<sub>8</sub>).

### Synthèse des complexes de palladium contenant une phosphine **109** à **111** <sup>324</sup>

Le [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (1 eq) est dissout sous argon dans le MeCN (10 mL/mmol). A cette solution sont ajoutés successivement l'imidazolium (1 eq), PPh<sub>3</sub> (1 eq), NEt<sub>3</sub> (5 eq) et LiCl (10 eq, pour les composés **109** et **110**) ou LiBr (10 eq, pour les composés **111**). Le milieu est alors agité à 70°C sous argon toute la nuit. Après refroidissement, le précipité formé est alors filtré, lavé à l'eau et séché sous vide.

*bromo-chloro*-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1*H*-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **109**



Solide gris-vert, 284 mg, 0.39 mmol, **67%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 9.20 (s br, 1H, *H*<sub>9</sub>), 8.38 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>12</sub>), 8.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*<sub>11</sub>), 7.69-7.39 (m, 15 H, *H*<sub>PPh<sub>3</sub></sub>), 6.78 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>), 6.68 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>), 5.91 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 4.71 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H, *H*<sub>7</sub>), 3.72 (s, 3H, *H*<sub>6</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 159.4 (*C*<sub>2</sub>), 147.3 (*C*<sub>13</sub>), 143.4 (*C*<sub>8</sub>), 141.0 (*C*<sub>10</sub>), 134.2 (d, *J* = 11.4 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 131.6 (d, *J* = 2.5 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 130.1 (d, *J* = 54.2 Hz, *PPh*<sub>3</sub>), 129.0 (d, *J* =

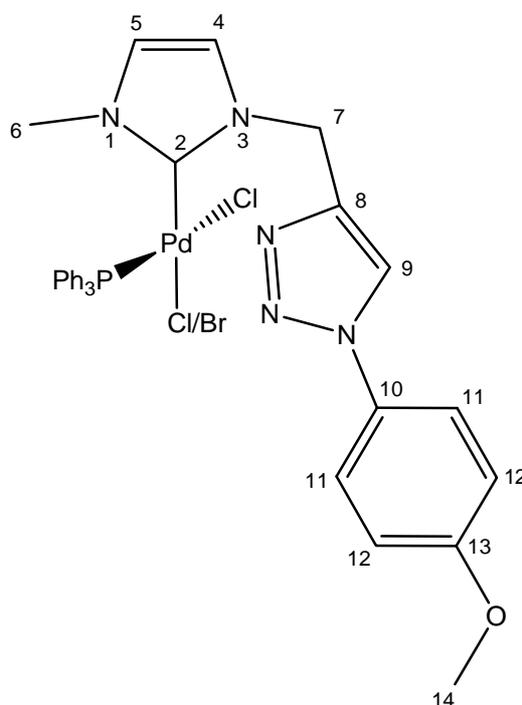
10.9 Hz,  $PPh_3$ ), 126.1 ( $C_{12}$ ), 124.5 ( $C_5$ ), 123.6 ( $C_9$ ), 123.3 ( $C_4$ ), 121.2 ( $C_{11}$ ), 45.5 ( $C_7$ ), 37.6 ( $C_6$ )

**RMN  $^{31}P$**  ( $CDCl_3$ , 121.5 MHz),  $\delta = 30.1$ .

**MS** (FAB) : 732 [complexe avec un ligand  $Br$ ] $^+$ , 687 [complexe avec un ligand  $Cl$ ] $^+$

**IR** ( $cm^{-1}$ ): 3128, 1597 ( $Csp^2-H$ ), 1524 ( $NO_2$ ), 1433, 1233, 1097, 854 ( $Csp^2-H$ , aromatique parasubstitué), 749, 695, 534, 511.

*bromo-chloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 110*



Des cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans  $CDCl_3$ .

Solide noir, 503 mg, 0.67 mmol, **48%**.

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta = 8.66$  (d, 1H,  $H_9$ ), 7.67-7.38 (m, 17H,  $H_{PPh_3}+H_{11}$ ), 6.98 (d, J = 9.1 Hz, 2H,  $H_{12}$ ), 6.79 (s, 2H,  $H_5$ ), 6.65 (s, 2H,  $H_4$ ), 5.93 (d, J = 14.7 Hz, 1H,  $H_7$ ), 4.72 (d, J = 14.7 Hz, 1H,  $H_7$ ), 3.87 (s, 3H,  $H_6$ ), 3.67 (s, 3H,  $H_{14}$ ).

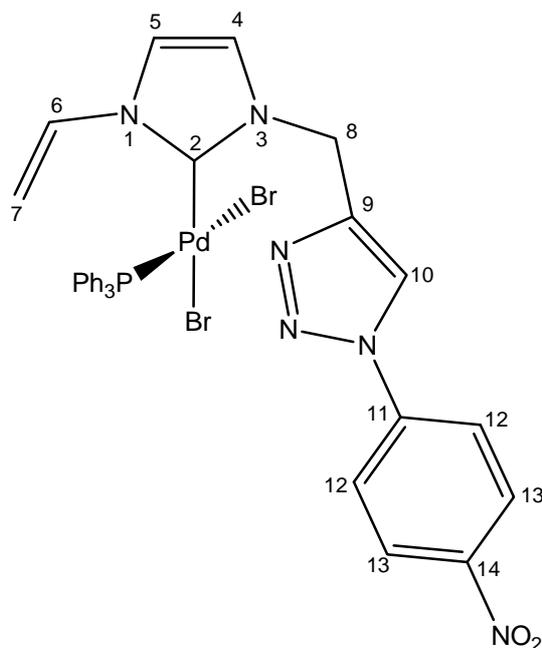
**RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75.5 MHz),  $\delta = 160.8$  ( $C_2$ ), 159.9 ( $C_{13}$ ), 142.3 ( $C_8$ ), 134.0 (d, J = 11.1 Hz,  $PPh_3$ ), 131.4 (d, J = 1.9 Hz,  $PPh_3$ ), 130.1 ( $C_{10}$ ), 129.5 (d, J = 53.8 Hz,  $PPh_3$ ), 128.7 (d, J = 11.1 Hz,  $PPh_3$ ), 124.4 ( $C_5$ ), 123.3 ( $C_9$ ), 122.0 ( $C_{12}$ ), 121.5 ( $C_4$ ), 114.7 ( $C_{11}$ ), 55.7 ( $C_{14}$ ), 45.7 ( $C_7$ ), 37.8 ( $C_6$ )

**RMN  $^{31}P$**  ( $CDCl_3$ , 121.5 MHz),  $\delta = 27.7$ .

**MS** (FAB) : 717 [complexe avec un ligand  $Br$ ] $^+$ , 672 [complexe avec un ligand  $Cl$ ] $^+$

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3128, 1519, 1434, 1257, 1097 (C-O), 835 (Csp<sup>2</sup>-H, aromatique parasubstitué), 762, 694, 534, 511.

dibromo-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **111**



Solide marron-noir, 502 mg, 0.61 mmol, **46%**.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 9.05 (s br, 1H, H<sub>10</sub>), 8.31 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 7.80 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H<sub>12</sub>), 7.68-7.29 (m, 15 H, H<sub>PPh3</sub>+H<sub>6</sub>), 6.74 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.59 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 5.83 (d, J = 15.5 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 5.12 (dd, J = 15.7 Hz, J = 2.5 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 4.95 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.5 Hz, H<sub>7</sub>), 4.60 (d, J = 15.5 Hz, 1H, H<sub>8</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = composé trop peu soluble.

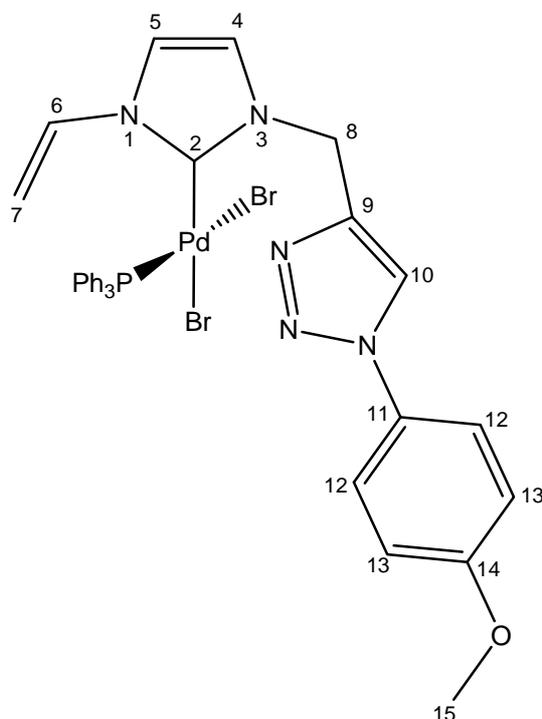
**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz), δ = 26.6.

**MS** (FAB) : 745 [complexe avec un ligand Br]<sup>+</sup>

### Synthèse du dibromo-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) **112**

Le [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (1 eq) est dissout sous argon dans le MeCN (10 mL/mmol). A cette solution sont ajoutés successivement l'imidazolium (1 eq), PPh<sub>3</sub> (1 eq), NEt<sub>3</sub> (5 eq) et LiBr (10 eq). Le milieu est alors agité à 70°C sous argon toute la nuit. Après refroidissement, de l'AcOEt et de l'eau distillée sont ajoutés au milieu. Les deux phases sont séparées et la

phase aqueuse est extraite à l'AcOEt. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Le produit est alors purifié par chromatographie flash (DCM/MeOH 97/3). Des cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans l'acétone.



Solide beige, rendement non déterminé.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 8.66 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.70 – 7.36 (m, 18H, H<sub>6</sub>+H<sub>14</sub>+H<sub>PPH3</sub>), 7.00 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H<sub>12</sub>), 6.92 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.85 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.06 (d, J = 14.7 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 5.22 (dd, J = 15.9 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 5.00 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 4.79 (d, J = 14.5 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 3.88 (s, 3H, H<sub>15</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75.5 MHz), δ = 165.2 (C<sub>2</sub>), 160.0 (C<sub>14</sub>), 141.7 (C<sub>9</sub>), 134.2 (d, J = 10.6 Hz, C<sub>PPH3</sub>), 132.3 (C<sub>6</sub>), 131.3 (d, J = 2.8 Hz, C<sub>PPH3</sub>), 130.2 (d, J = 53.4 Hz, C<sub>PPH3</sub>), 130.1 (C<sub>11</sub>), 128.6 (d, J = 11.3 Hz, C<sub>PPH3</sub>), 123.9 (C<sub>10</sub>), 122.1 (C<sub>4</sub>+C<sub>13</sub>), 118.8 (C<sub>5</sub>), 114.8 (C<sub>12</sub>), 105.1 (C<sub>7</sub>), 55.7 (C<sub>15</sub>), 16.1 (C<sub>8</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz), δ = 26.6.

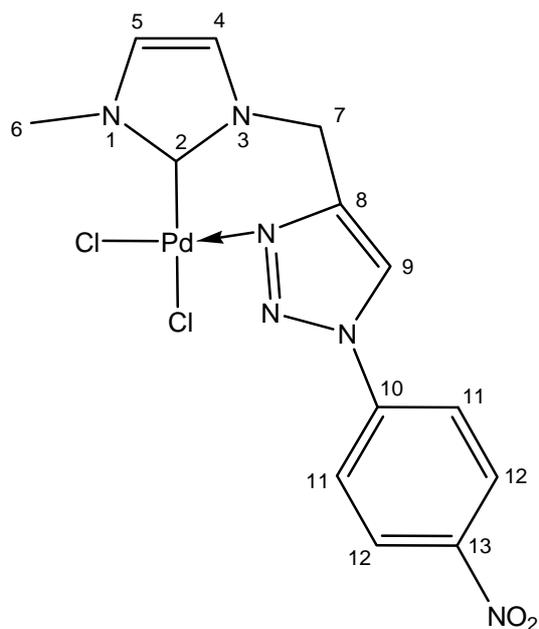
**MS** (FAB) : 730 [complexe avec un ligand Br]<sup>+</sup>

### Synthèse des complexes de palladium 113 à 115

Une solution de complexe d'argent (1eq) et de [PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (1 eq) dans l'acétone (15mL/mmol) est agitée à TA toute la nuit, puis le solvant est évaporé. Les rendements des

produits n'ont pu être déterminés à cause de la présence des sels d'argent. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des composés n'ont pu être obtenus dans des délais raisonnables à cause de leur insolubilité dans tous les solvants organiques.

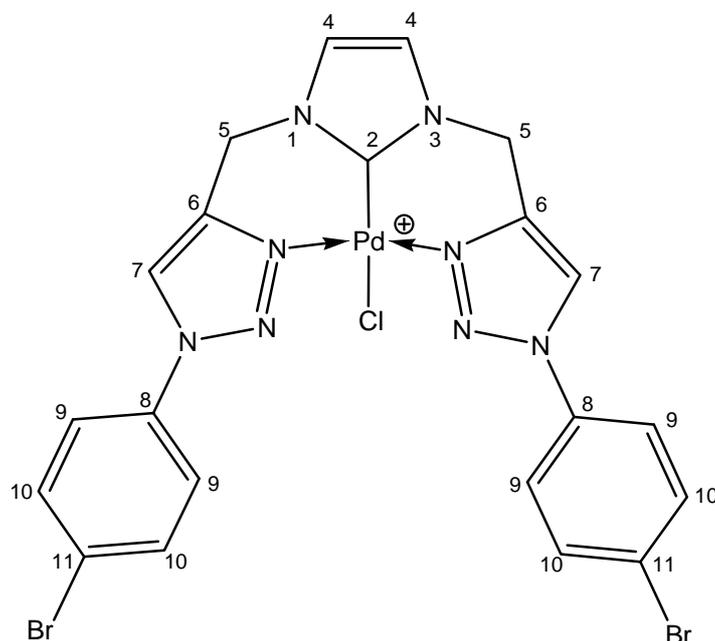
*dichloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-nitrophényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène] palladium (II) 113*



**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  = 9.15 (s br, 1H,  $H_9$ ), 8.54 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $H_{12}$ ), 8.26 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H,  $H_{11}$ ), 7.64 (s, 1H,  $H_4$ ), 7.53 (s, 1H,  $H_5$ ), 5.82 (s, 2H,  $H_7$ ), 4.0. (s, 3H,  $H_6$ ).

**MS** (ESI) : 459.7 [complexe avec 2 ligands chlores et un ligand carbénique] $^+$

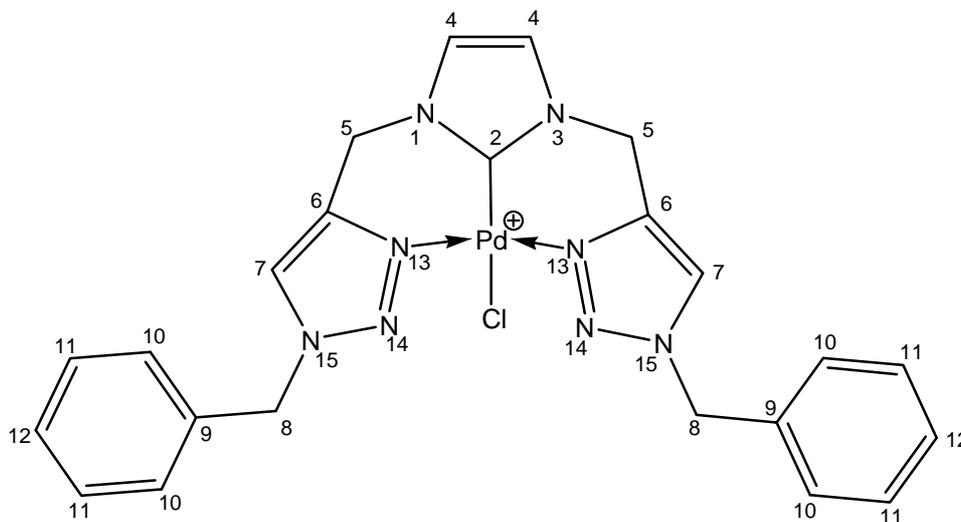
chloro-[1,3-di[4-méthyle-1-(4-bromophényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène] palladium (II) **114**



**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz), δ = 9.32 (s, 1H, *H*<sub>7</sub>), 7.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>10</sub>), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>9</sub>), 7.79 (s, 1H, *H*<sub>4</sub>), 5.74 (s, 1H, *H*<sub>5</sub>).

**MS** (Maldi) : 682.9 [complexe avec un ligand chlore et un ligand carbénique]

chloro-[1,3-di[4-méthyle-1-(benzyle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène] palladium (II) **115**



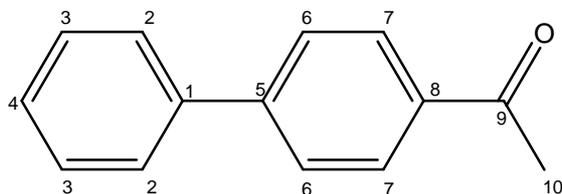
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz), δ = 8.64 (s, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.63 (s, 2H, *H*<sub>4</sub>), 7.41 – 7.26 (m, 10H, *H*<sub>10</sub>+*H*<sub>11</sub>+*H*<sub>12</sub>), 5.78 (s, 4H, *H*<sub>5</sub>), 5.56 (s, 1H, *H*<sub>8</sub>).

**RMN <sup>15</sup>N** (état solide, 40.5 MHz), δ = -21.5 (*N*<sub>14</sub>), -125.2 (*N*<sub>15</sub>), -191.6 (*N*<sub>13</sub> ? ou *N*<sub>1</sub>+*N*<sub>3</sub> ?), -205.7 (*N*<sub>13</sub> ? ou *N*<sub>1</sub>+*N*<sub>3</sub> ?).

**MS** (Maldi) : 553.1 [complexe avec un ligand chlore et un ligand carbénique]

### Procédure de couplage de l'acide phényle boronique avec le 4-bromo-acétophénone catalysé par le complexe **111**

Dans un ballon, mélanger l'acide phényle boronique (1.2 eq), le 4-bromo-acétophénone (1 eq), le complexe **111** (0.01 à 5 %), et le K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3 eq) dans un mélange DMF/eau (4/1, 5 mL/mmol de dérivé bromé). Le milieu est alors chauffé à 100°C jusqu'à ce que la CCM de contrôle montre que la réaction est terminée. Après refroidissement, de l'Et<sub>2</sub>O et de l'eau distillée sont ajoutés. La phase aqueuse est alors extraite avec de l'Et<sub>2</sub>O, puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>, et le solvant est évaporé. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash (DCM/EP 50/50). Les fractions contenant le produit sont alors réunies et évaporées, et le 4-acétyl-biphényle<sup>341</sup> est obtenu sous forme d'un solide blanc.



Solide blanc, 94 mg, 0.48 mmol, **96%** (avec 1% de **111**).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ = 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>7</sub>), 7.69 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*<sub>6</sub>), 7.65 – 7.62 (m, 2H, *H*<sub>2</sub>), 7.51 – 7.40 (m, 3H, *H*<sub>3</sub>+*H*<sub>4</sub>), 2.64 (s, 3H, *H*<sub>10</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl-*d*<sub>3</sub>, 75.5 MHz), δ = 198.2 (*C*<sub>9</sub>), 145.8 (*C*<sub>5</sub>), 139.9 (*C*<sub>1</sub>), 135.9 (*C*<sub>8</sub>), 128.9 (*C*<sub>7</sub>), 128.2 (*C*<sub>3</sub>), 128.0 (*C*<sub>2</sub>+*C*<sub>4</sub>), 127.4 (*C*<sub>6</sub>), 26.8 (*C*<sub>10</sub>).

**Pf** = 110 – 111°C.

## Données des analyses structurales par diffraction des rayons X

### *Cyclopropyle boroxine 2*

Table 1. Crystal data and structure refinement for **2**.

Identification code	cyclopropyle boroxine <b>2</b>	
Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
Formula weight	203.64	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 14.078(4) Å	α = 90°
	b = 8.3826(12) Å	β = 94.225(13)°
	c = 9.3891(10) Å	γ = 90°
Volume	1105.0(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.224 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.083 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	432	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.10 to 26.37°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 8, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	11658	
Independent reflections	2214 [R(int) = 0.0249]	
Completeness to theta = 26.37°	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	0.9917 and 0.9674	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2214 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0969	
R indices (all data)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1048	
Largest diff. peak and hole	0.284 and -0.160 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **2**.

---

B(1)-O(1)	1.3790(15)
-----------	------------

B(1)-O(3)	1.3812(15)
B(1)-C(1)	1.5370(16)
B(2)-O(2)	1.3750(16)
B(2)-O(3)	1.3835(15)
B(2)-C(7)	1.5386(17)
B(3)-O(1)	1.3837(14)
B(3)-O(2)	1.3840(14)
B(3)-C(4)	1.5332(17)
C(1)-C(2)	1.5204(16)
C(1)-C(3)	1.5255(16)
C(2)-C(3)	1.4723(19)
C(4)-C(5)	1.5207(16)
C(4)-C(6)	1.5229(16)
C(5)-C(6)	1.4689(19)
C(7)-C(8)	1.5098(17)
C(7)-C(9)	1.5228(19)
C(8)-C(9)	1.465(2)

O(1)-B(1)-O(3)	119.13(10)
O(1)-B(1)-C(1)	120.23(10)
O(3)-B(1)-C(1)	120.61(10)
O(2)-B(2)-O(3)	118.88(10)
O(2)-B(2)-C(7)	120.11(10)
O(3)-B(2)-C(7)	121.00(11)
O(1)-B(3)-O(2)	118.74(11)
O(1)-B(3)-C(4)	121.64(10)
O(2)-B(3)-C(4)	119.62(10)
C(2)-C(1)-C(3)	57.81(8)
C(2)-C(1)-B(1)	119.94(10)
C(3)-C(1)-B(1)	117.25(10)
C(3)-C(2)-C(1)	61.27(8)
C(2)-C(3)-C(1)	60.92(8)
C(5)-C(4)-C(6)	57.72(8)
C(5)-C(4)-B(3)	118.12(10)
C(6)-C(4)-B(3)	118.06(10)
C(6)-C(5)-C(4)	61.22(8)
C(5)-C(6)-C(4)	61.07(8)
C(8)-C(7)-C(9)	57.79(9)

C(8)-C(7)-B(2)	120.13(11)
C(9)-C(7)-B(2)	117.92(11)
C(9)-C(8)-C(7)	61.55(9)
C(8)-C(9)-C(7)	60.66(9)
B(1)-O(1)-B(3)	120.79(9)
B(2)-O(2)-B(3)	121.22(9)
B(1)-O(3)-B(2)	120.85(10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

*Cyclopropyle dioxazaborocane 5*

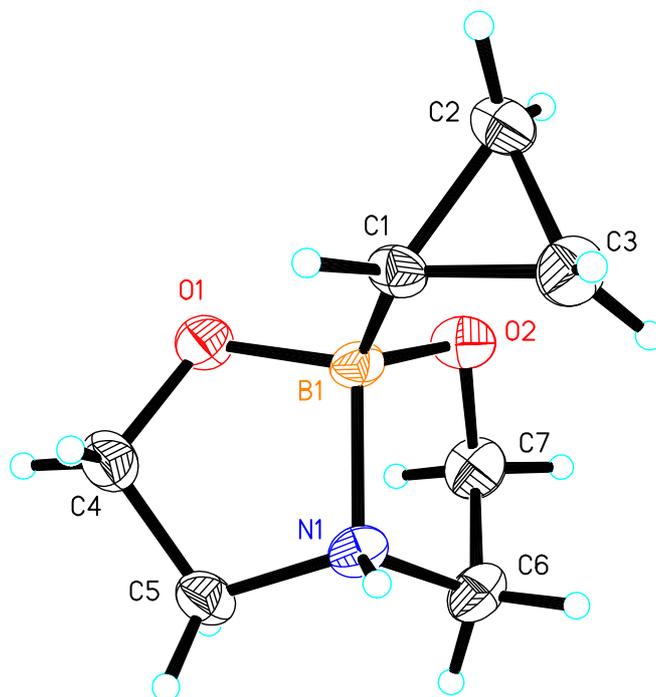


Table 1. Crystal data and structure refinement for **5**.

Identification code	Cyclopropyle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> B N O <sub>2</sub>	
Formula weight	155.00	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.4922(16) Å	α = 90°
	b = 9.2090(16) Å	β = 90°
	c = 10.3741(18) Å	γ = 90°
Volume	811.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.269 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	336	
Crystal size	0.40 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.11 to 26.37°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 11	

Reflections collected	6442
Independent reflections	1646 [R(int) = 0.0918]
Completeness to theta = 26.37°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9653
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1646 / 0 / 104
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0893, wR2 = 0.0853
Absolute structure parameter	0.8(17)
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.153 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for **5**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	10187(2)	2650(2)	6538(1)	27(1)
O(2)	8742(2)	2720(2)	8558(1)	28(1)
N(1)	10482(2)	701(2)	8072(2)	23(1)
B(1)	9173(3)	1845(3)	7452(3)	22(1)
C(1)	7719(2)	1073(2)	6804(2)	23(1)
C(2)	6087(2)	1699(3)	6984(2)	29(1)
C(3)	6504(3)	285(3)	7605(2)	32(1)
C(4)	11463(3)	1748(3)	6166(3)	31(1)
C(5)	11982(3)	1011(3)	7395(2)	27(1)
C(6)	10478(3)	1061(3)	9475(2)	31(1)
C(7)	9960(3)	2634(3)	9485(2)	33(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **5**.

O(1)-C(4)	1.419(3)
O(1)-B(1)	1.479(3)
O(2)-C(7)	1.414(2)
O(2)-B(1)	1.449(3)
N(1)-C(5)	1.482(3)
N(1)-C(6)	1.494(3)

N(1)-B(1)	1.661(3)
B(1)-C(1)	1.575(3)
C(1)-C(3)	1.510(3)
C(1)-C(2)	1.513(3)
C(2)-C(3)	1.495(3)
C(4)-C(5)	1.510(3)
C(6)-C(7)	1.514(4)
C(4)-O(1)-B(1)	108.98(17)
C(7)-O(2)-B(1)	108.83(16)
C(5)-N(1)-C(6)	114.89(19)
C(5)-N(1)-B(1)	105.61(17)
C(6)-N(1)-B(1)	103.60(18)
O(2)-B(1)-O(1)	112.04(18)
O(2)-B(1)-C(1)	113.03(19)
O(1)-B(1)-C(1)	114.2(2)
O(2)-B(1)-N(1)	102.42(18)
O(1)-B(1)-N(1)	100.16(17)
C(1)-B(1)-N(1)	113.77(19)
C(3)-C(1)-C(2)	59.28(15)
C(3)-C(1)-B(1)	121.2(2)
C(2)-C(1)-B(1)	119.53(19)
C(3)-C(2)-C(1)	60.27(15)
C(2)-C(3)-C(1)	60.45(15)
O(1)-C(4)-C(5)	104.83(18)
N(1)-C(5)-C(4)	103.64(18)
N(1)-C(6)-C(7)	102.69(18)
O(2)-C(7)-C(6)	105.18(19)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **5**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

---

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	29(1)	19(1)	34(1)	5(1)	2(1)	0(1)
O(2)	32(1)	24(1)	27(1)	-8(1)	-6(1)	4(1)

---

N(1)	28(1)	14(1)	27(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
B(1)	24(1)	17(2)	25(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	24(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	6(1)
C(2)	23(1)	32(2)	32(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(3)	32(1)	31(2)	33(2)	1(1)	-3(1)	-7(1)
C(4)	26(1)	30(2)	37(2)	3(1)	6(1)	1(1)
C(5)	20(1)	26(1)	36(2)	1(1)	1(1)	0(1)
C(6)	35(2)	32(2)	24(1)	5(1)	-5(1)	-5(1)
C(7)	38(2)	34(2)	26(1)	-5(1)	-5(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	10220(30)	-170(30)	7940(20)	44(8)
H(1)	7928	641	5936	28
H(2A)	5977	2560	7548	35
H(2B)	5361	1676	6238	35
H(3A)	6034	-609	7241	39
H(3B)	6650	274	8551	39
H(4A)	12330	2333	5796	38
H(4B)	11120	1022	5520	38
H(5A)	12563	104	7207	33
H(5B)	12661	1660	7914	33
H(6A)	11541	949	9854	37
H(6B)	9727	440	9954	37
H(7A)	9566	2914	10348	39
H(7B)	10845	3281	9250	39

## Cyclobutyle dioxazaborocane **6**

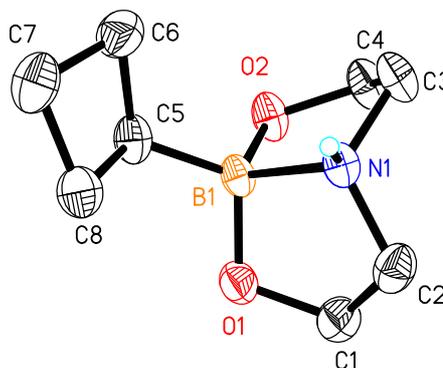
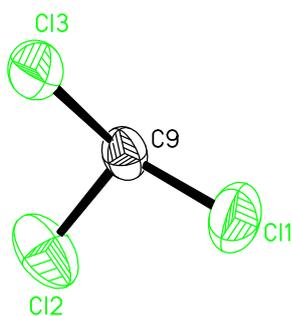


Table 1. Crystal data and structure refinement for **6**.

Identification code	cyclobutyle dioxazaborocane <b>6</b>	
Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> B Cl <sub>3</sub> N O <sub>2</sub>	
Formula weight	288.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.5132(5) Å	α = 90°
	b = 9.7396(5) Å	β = 91.172(3)°
	c = 14.7642(8) Å	γ = 90°
Volume	1367.69(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.401 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.655 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	600	
Crystal size	0.60 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.15 to 26.36°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	14627	
Independent reflections	2750 [R(int) = 0.0618]	
Completeness to theta = 26.36°	98.7 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.9374 and 0.6947	

Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2750 / 0 / 148
Goodness-of-fit on $F^2$	1.027
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0918
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.1093
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.577 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **6**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
B(1)	3111(3)	7578(3)	7319(2)	25(1)
N(1)	2901(2)	6169(2)	7928(2)	26(1)
O(1)	4489(2)	8045(2)	7649(1)	35(1)
O(2)	1931(2)	8420(2)	7655(1)	32(1)
C(1)	4686(3)	7636(3)	8563(2)	40(1)
C(2)	4064(3)	6202(3)	8617(2)	37(1)
C(3)	1456(3)	6283(3)	8284(2)	36(1)
C(4)	1223(3)	7801(3)	8381(2)	39(1)
C(5)	3065(3)	7391(3)	6256(2)	32(1)
C(6)	1927(3)	6495(3)	5774(2)	44(1)
C(7)	3022(3)	6018(3)	5100(2)	45(1)
C(8)	4169(3)	6493(3)	5772(2)	43(1)
C(9)	2086(3)	5998(3)	1630(2)	38(1)
Cl(1)	2703(1)	5210(1)	2621(1)	66(1)
Cl(2)	3328(1)	7178(1)	1233(1)	72(1)
Cl(3)	1754(1)	4753(1)	790(1)	62(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **6**.

B(1)-O(1)	1.461(3)
B(1)-O(2)	1.485(3)
B(1)-C(5)	1.579(4)
B(1)-N(1)	1.656(3)
N(1)-C(3)	1.487(3)
N(1)-C(2)	1.487(3)
O(1)-C(1)	1.417(3)

O(2)-C(4)	1.413(3)
C(1)-C(2)	1.520(4)
C(3)-C(4)	1.502(4)
C(5)-C(8)	1.552(4)
C(5)-C(6)	1.553(4)
C(6)-C(7)	1.527(4)
C(7)-C(8)	1.532(4)
C(9)-Cl(1)	1.744(3)
C(9)-Cl(2)	1.757(3)
C(9)-Cl(3)	1.758(3)

O(1)-B(1)-O(2)	113.4(2)
O(1)-B(1)-C(5)	112.0(2)
O(2)-B(1)-C(5)	113.0(2)
O(1)-B(1)-N(1)	101.2(2)
O(2)-B(1)-N(1)	100.10(19)
C(5)-B(1)-N(1)	116.3(2)
C(3)-N(1)-C(2)	115.9(2)
C(3)-N(1)-B(1)	104.67(19)
C(2)-N(1)-B(1)	104.9(2)
C(1)-O(1)-B(1)	109.3(2)
C(4)-O(2)-B(1)	113.19(19)
O(1)-C(1)-C(2)	105.3(2)
N(1)-C(2)-C(1)	105.6(2)
N(1)-C(3)-C(4)	104.3(2)
O(2)-C(4)-C(3)	106.0(2)
C(8)-C(5)-C(6)	86.8(2)
C(8)-C(5)-B(1)	121.1(2)
C(6)-C(5)-B(1)	121.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	89.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)	88.4(2)
C(7)-C(8)-C(5)	89.3(2)
Cl(1)-C(9)-Cl(2)	110.57(17)
Cl(1)-C(9)-Cl(3)	109.89(17)
Cl(2)-C(9)-Cl(3)	109.16(15)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **6**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \square^2 [ h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
B(1)	31(2)	18(1)	27(2)	3(1)	7(1)	1(1)
N(1)	33(1)	19(1)	27(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(1)	36(1)	38(1)	31(1)	1(1)	4(1)	-10(1)
O(2)	42(1)	21(1)	35(1)	4(1)	13(1)	5(1)
C(1)	41(2)	44(2)	34(2)	0(1)	-2(1)	-3(1)
C(2)	43(2)	37(2)	32(2)	4(1)	-1(1)	9(1)
C(3)	36(2)	30(2)	42(2)	5(1)	16(1)	-1(1)
C(4)	41(2)	31(2)	46(2)	7(1)	17(1)	6(1)
C(5)	42(2)	24(1)	30(2)	3(1)	6(1)	4(1)
C(6)	41(2)	57(2)	33(2)	-6(2)	-1(1)	1(2)
C(7)	62(2)	39(2)	33(2)	-8(1)	2(2)	6(2)
C(8)	41(2)	54(2)	33(2)	-6(1)	7(1)	2(2)
C(9)	37(2)	42(2)	36(2)	3(1)	7(1)	8(1)
Cl(1)	66(1)	92(1)	39(1)	11(1)	0(1)	18(1)
Cl(2)	80(1)	45(1)	92(1)	-5(1)	37(1)	-14(1)
Cl(3)	59(1)	80(1)	47(1)	-18(1)	10(1)	-21(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2900(30)	5430(30)	7620(19)	32
H(1A)	4194	8271	8974	48
H(1B)	5698	7624	8733	48
H(2A)	4783	5501	8479	45
H(2B)	3701	6024	9229	45
H(3A)	1387	5815	8877	43
H(3B)	759	5875	7856	43
H(4A)	206	8017	8347	47
H(4B)	1610	8132	8969	47
H(5)	3056	8321	5970	38

H(6A)	1559	5747	6157	52
H(6B)	1150	7032	5493	52
H(7A)	3002	6534	4522	53
H(7B)	3017	5015	4991	53
H(8A)	4928	7030	5490	52
H(8B)	4562	5746	6155	52
H(9)	1193	6496	1759	46

*N*-benzyle cyclopropyle dioxazaborocane **7**

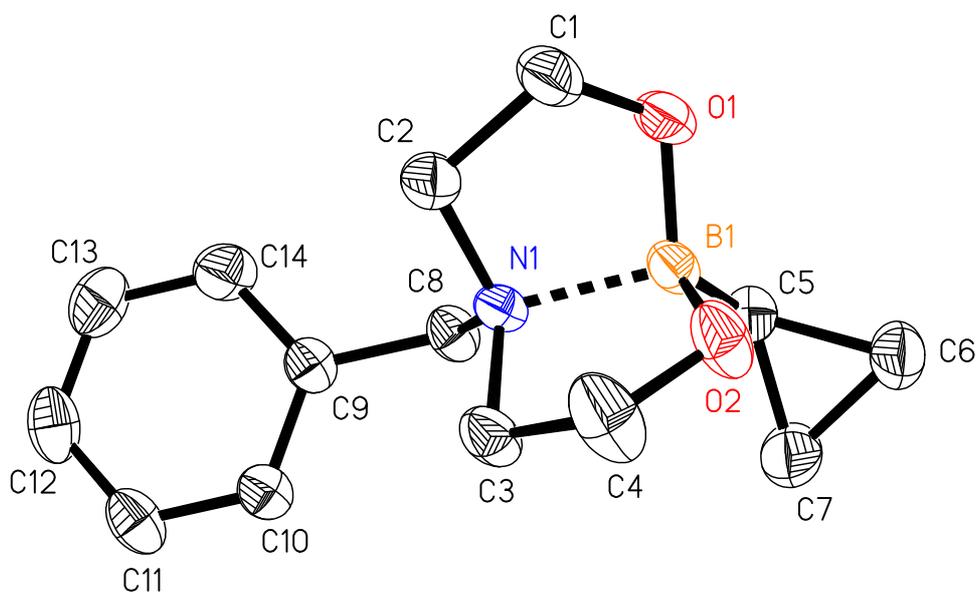


Table 1. Crystal data and structure refinement for **7**.

Identification code	N-benzyle cyclopropyle dioxazaborocane <b>7</b>	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> B N O <sub>2</sub>	
Formula weight	245.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.1626(10) Å	α = 90°
	b = 17.2452(11) Å	β = 91.092(4)°
	c = 10.0317(6) Å	γ = 90°
Volume	2622.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.242 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.081 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1056	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.30 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.15 to 26.37°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	14044	
Independent reflections	2661 [R(int) = 0.0593]	
Completeness to theta = 26.37°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9762 and 0.9607	

Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2661 / 0 / 163
Goodness-of-fit on $F^2$	1.047
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1241
R indices (all data)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1331
Largest diff. peak and hole	0.346 and -0.231 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **7**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
B(1)	2188(1)	4059(1)	5105(2)	29(1)
O(1)	1834(1)	3580(1)	4036(1)	40(1)
O(2)	1848(1)	4852(1)	5141(1)	42(1)
N(1)	1641(1)	3675(1)	6426(1)	26(1)
C(1)	937(1)	3438(1)	4278(2)	46(1)
C(2)	858(1)	3295(1)	5762(2)	40(1)
C(3)	1407(1)	4375(1)	7207(2)	36(1)
C(4)	1256(1)	4995(1)	6174(2)	54(1)
C(5)	3227(1)	4013(1)	5217(2)	35(1)
C(6)	3757(1)	4665(1)	4610(2)	47(1)
C(7)	3742(1)	4572(1)	6097(2)	52(1)
C(8)	2175(1)	3107(1)	7232(1)	31(1)
C(9)	1694(1)	2755(1)	8387(1)	30(1)
C(10)	1661(1)	3139(1)	9606(1)	31(1)
C(11)	1250(1)	2801(1)	10687(2)	39(1)
C(12)	868(1)	2077(1)	10558(2)	44(1)
C(13)	906(1)	1687(1)	9359(2)	48(1)
C(14)	1322(1)	2018(1)	8281(2)	42(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **7**.

B(1)-O(1)	1.4483(19)
B(1)-O(2)	1.4609(19)
B(1)-C(5)	1.579(2)
B(1)-N(1)	1.7099(19)
O(1)-C(1)	1.407(2)

O(2)-C(4)	1.406(2)
N(1)-C(3)	1.4864(17)
N(1)-C(8)	1.4976(17)
N(1)-C(2)	1.5013(19)
C(1)-C(2)	1.516(2)
C(3)-C(4)	1.503(2)
C(5)-C(7)	1.515(2)
C(5)-C(6)	1.517(2)
C(6)-C(7)	1.500(2)
C(8)-C(9)	1.5087(19)
C(9)-C(10)	1.392(2)
C(9)-C(14)	1.394(2)
C(10)-C(11)	1.389(2)
C(11)-C(12)	1.381(2)
C(12)-C(13)	1.380(3)
C(13)-C(14)	1.386(2)

O(1)-B(1)-O(2)	115.24(13)
O(1)-B(1)-C(5)	112.21(12)
O(2)-B(1)-C(5)	113.45(13)
O(1)-B(1)-N(1)	100.04(11)
O(2)-B(1)-N(1)	99.62(10)
C(5)-B(1)-N(1)	114.98(11)
C(1)-O(1)-B(1)	108.45(12)
C(4)-O(2)-B(1)	114.38(12)
C(3)-N(1)-C(8)	112.23(11)
C(3)-N(1)-C(2)	113.18(12)
C(8)-N(1)-C(2)	111.63(12)
C(3)-N(1)-B(1)	102.61(10)
C(8)-N(1)-B(1)	114.01(10)
C(2)-N(1)-B(1)	102.53(10)
O(1)-C(1)-C(2)	107.03(13)
N(1)-C(2)-C(1)	106.65(12)
N(1)-C(3)-C(4)	104.38(12)
O(2)-C(4)-C(3)	107.02(13)
C(7)-C(5)-C(6)	59.32(11)
C(7)-C(5)-B(1)	120.78(14)
C(6)-C(5)-B(1)	117.97(14)

C(7)-C(6)-C(5)	60.28(11)
C(6)-C(7)-C(5)	60.40(11)
N(1)-C(8)-C(9)	114.45(11)
C(10)-C(9)-C(14)	118.64(14)
C(10)-C(9)-C(8)	120.62(13)
C(14)-C(9)-C(8)	120.62(13)
C(11)-C(10)-C(9)	120.66(14)
C(12)-C(11)-C(10)	120.01(15)
C(13)-C(12)-C(11)	119.86(15)
C(12)-C(13)-C(14)	120.39(16)
C(13)-C(14)-C(9)	120.41(16)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **7**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \sum h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}$  ]

---

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
B(1)	36(1)	31(1)	22(1)	1(1)	3(1)	1(1)
O(1)	38(1)	59(1)	25(1)	-9(1)	5(1)	-9(1)
O(2)	60(1)	35(1)	32(1)	10(1)	14(1)	14(1)
N(1)	31(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(1)	38(1)	75(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	-11(1)
C(2)	38(1)	55(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	-12(1)
C(3)	50(1)	29(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	7(1)
C(4)	76(1)	43(1)	44(1)	10(1)	21(1)	25(1)
C(5)	37(1)	34(1)	34(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	44(1)	55(1)	42(1)	7(1)	4(1)	-13(1)
C(7)	52(1)	63(1)	41(1)	6(1)	-9(1)	-21(1)
C(8)	36(1)	31(1)	28(1)	4(1)	3(1)	6(1)
C(9)	33(1)	29(1)	28(1)	5(1)	1(1)	6(1)
C(10)	37(1)	29(1)	28(1)	4(1)	0(1)	5(1)
C(11)	47(1)	41(1)	29(1)	9(1)	5(1)	14(1)
C(12)	43(1)	44(1)	45(1)	21(1)	10(1)	7(1)
C(13)	54(1)	32(1)	59(1)	14(1)	0(1)	-7(1)
C(14)	57(1)	29(1)	39(1)	1(1)	-1(1)	0(1)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **7**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	730	2980	3767	56
H(1B)	576	3891	4005	56
H(2A)	303	3521	6093	48
H(2B)	857	2731	5951	48
H(3A)	1893	4521	7830	43
H(3B)	866	4285	7723	43
H(4A)	640	4975	5828	65
H(4B)	1365	5514	6565	65
H(5)	3485	3482	5133	42
H(6A)	4307	4526	4151	56
H(6B)	3428	5106	4212	56
H(7A)	3405	4957	6612	62
H(7B)	4283	4377	6550	62
H(8A)	2711	3373	7580	38
H(8B)	2369	2685	6637	38
H(10)	1922	3638	9700	38
H(11)	1232	3067	11514	47
H(12)	580	1848	11293	53
H(13)	645	1188	9273	58
H(14)	1353	1742	7464	50

*n*-butyle dioxazaborocane **8**

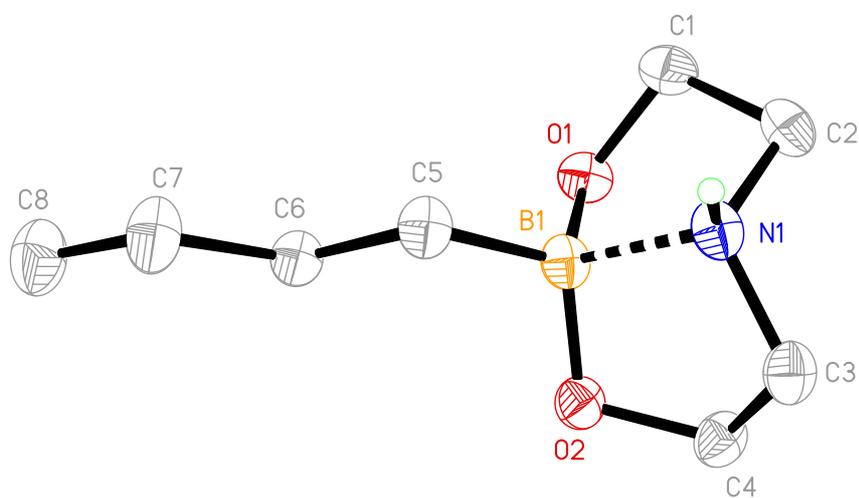


Table 1. Crystal data and structure refinement for **8**.

Identification code	n-butyle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> B N O <sub>2</sub>	
Formula weight	171.04	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.6693(4) Å	α = 90°
	b = 9.2279(3) Å	β = 107.648(2)°
	c = 9.6425(3) Å	γ = 90°
Volume	989.47(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.148 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.079 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	376	
Crystal size	1.50 x 0.40 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.29 to 28.28°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	13882	

Independent reflections	2436 [R(int) = 0.0338]
Completeness to theta = 28.28°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9922 and 0.8912
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2436 / 0 / 113
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0936
R indices (all data)	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1019
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.160 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for **8**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	8257(1)	1484(1)	7759(1)	24(1)
O(1)	7794(1)	2622(1)	6643(1)	28(1)
O(2)	9374(1)	847(1)	7658(1)	27(1)
N(1)	8738(1)	2503(1)	9253(1)	25(1)
C(1)	7434(1)	3831(1)	7318(1)	32(1)
C(2)	8445(1)	4025(1)	8736(1)	30(1)
C(3)	10043(1)	2173(1)	9819(1)	29(1)
C(4)	10354(1)	1727(1)	8455(1)	30(1)
C(5)	7277(1)	312(1)	7871(1)	29(1)
C(6)	6834(1)	-670(1)	6534(1)	28(1)
C(7)	5967(1)	-1847(2)	6684(1)	41(1)
C(8)	5469(1)	-2765(2)	5325(2)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **8**.

B(1)-O(2)	1.4594(13)
B(1)-O(1)	1.4837(13)
B(1)-C(5)	1.6014(15)
B(1)-N(1)	1.6692(14)
O(1)-C(1)	1.4174(13)
O(2)-C(4)	1.4225(13)
N(1)-C(3)	1.4854(15)

N(1)-C(2)	1.4953(14)
C(1)-C(2)	1.5211(17)
C(3)-C(4)	1.5229(14)
C(5)-C(6)	1.5317(15)
C(6)-C(7)	1.5208(15)
C(7)-C(8)	1.5194(17)

O(2)-B(1)-O(1)	111.93(8)
O(2)-B(1)-C(5)	113.77(9)
O(1)-B(1)-C(5)	114.61(9)
O(2)-B(1)-N(1)	102.19(8)
O(1)-B(1)-N(1)	100.38(8)
C(5)-B(1)-N(1)	112.47(8)
C(1)-O(1)-B(1)	108.53(8)
C(4)-O(2)-B(1)	108.77(8)
C(3)-N(1)-C(2)	114.87(8)
C(3)-N(1)-B(1)	103.90(8)
C(2)-N(1)-B(1)	104.96(8)
O(1)-C(1)-C(2)	104.41(8)
N(1)-C(2)-C(1)	103.06(8)
N(1)-C(3)-C(4)	102.96(8)
O(2)-C(4)-C(3)	104.97(8)
C(6)-C(5)-B(1)	114.11(8)
C(7)-C(6)-C(5)	114.02(9)
C(8)-C(7)-C(6)	114.04(10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **8**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2h^2a^*U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}$  ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
B(1)	30(1)	28(1)	17(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
O(1)	33(1)	32(1)	20(1)	2(1)	11(1)	3(1)
O(2)	29(1)	31(1)	23(1)	-6(1)	8(1)	-1(1)
N(1)	34(1)	27(1)	19(1)	-2(1)	13(1)	-4(1)
C(1)	33(1)	31(1)	34(1)	2(1)	15(1)	4(1)

C(2)	39(1)	24(1)	30(1)	-2(1)	17(1)	-1(1)
C(3)	34(1)	32(1)	19(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(4)	27(1)	39(1)	22(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
C(5)	33(1)	33(1)	23(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
C(6)	30(1)	31(1)	25(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(7)	45(1)	45(1)	36(1)	-10(1)	19(1)	-16(1)
C(8)	48(1)	48(1)	42(1)	-13(1)	13(1)	-15(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **8**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8390(11)	2321(13)	9934(14)	30
H(1A)	6661	3637	7508	38
H(1B)	7346	4706	6699	38
H(2A)	9148	4509	8567	36
H(2B)	8173	4599	9445	36
H(3A)	10201	1375	10537	34
H(3B)	10509	3037	10276	34
H(4A)	10435	2588	7880	36
H(4B)	11116	1173	8711	36
H(5A)	7629	-301	8738	35
H(5B)	6578	827	8016	35
H(6A)	6431	-64	5678	34
H(6B)	7538	-1133	6347	34
H(7A)	6387	-2490	7503	49
H(7B)	5287	-1388	6931	49
H(8A)	5028	-2144	4514	69
H(8B)	4925	-3501	5504	69
H(8C)	6134	-3241	5082	69

*tert-butyle dioxazaborocane 9*

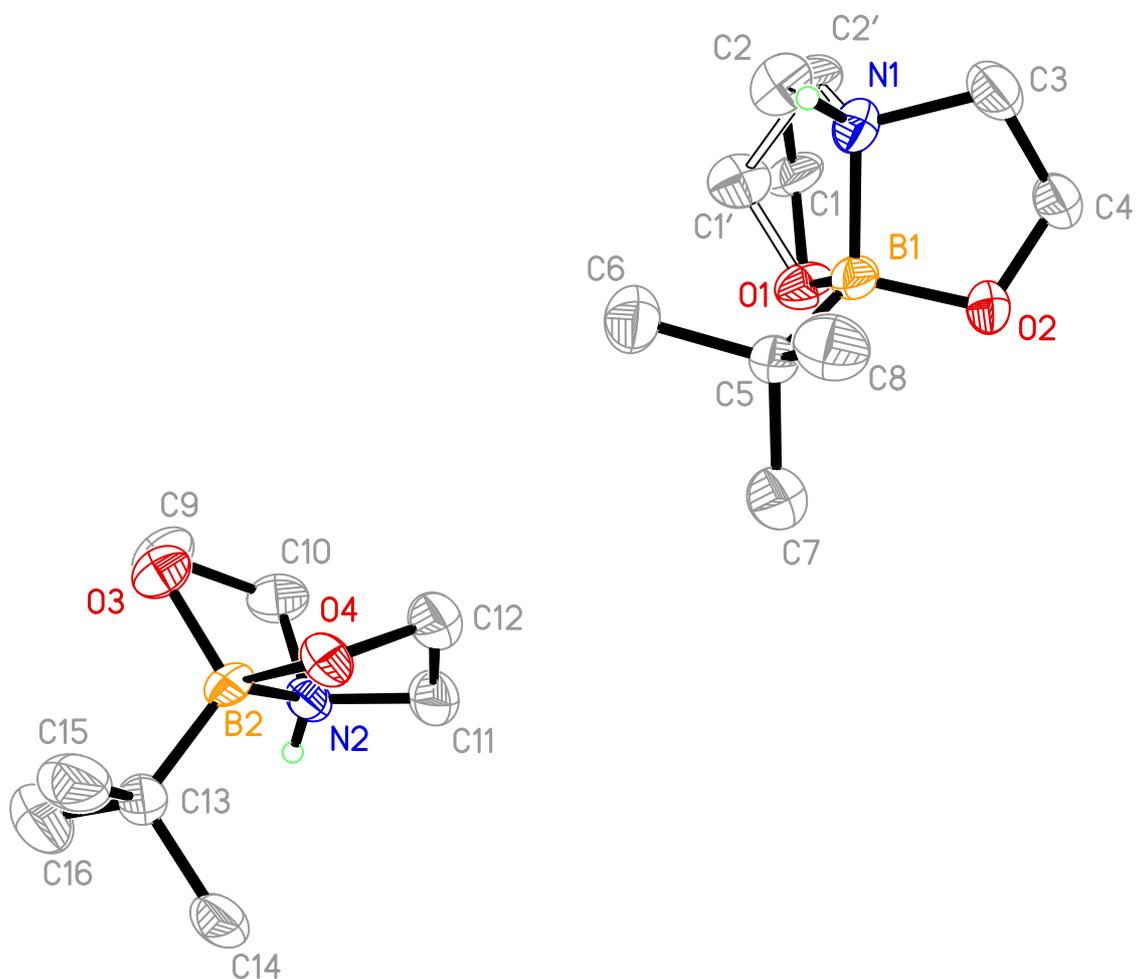


Table 1. Crystal data and structure refinement for **9**.

Identification code	tert-butyle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> B N O <sub>2</sub>	
Formula weight	171.04	
Temperature	213(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 12.418(5) Å	α = 90°
	b = 9.915(4) Å	β = 90°
	c = 32.212(13) Å	γ = 90°
Volume	3966(3) Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Density (calculated)	1.146 Mg/m <sup>3</sup>	

Absorption coefficient	0.078 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1504
Crystal size	0.30 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	5.10 to 22.72°
Index ranges	-13<=h<=13, -10<=k<=10, -35<=l<=35
Reflections collected	21018
Independent reflections	2637 [R(int) = 0.3384]
Completeness to theta = 22.72°	98.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2637 / 41 / 248
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.813
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.0942
R indices (all data)	R1 = 0.1849, wR2 = 0.1289
Largest diff. peak and hole	0.154 and -0.177 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **9**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	3099(5)	2528(5)	4183(2)	31(2)
O(2)	3728(3)	2034(3)	3831(1)	39(1)
N(1)	2512(3)	3868(4)	3990(1)	31(1)
O(1)	2139(3)	1638(3)	4261(1)	38(1)
C(1)	1146(11)	2176(15)	4096(8)	44(5)
C(2)	1360(30)	3674(17)	4084(9)	41(6)
C(1')	1227(13)	2502(17)	4303(7)	39(5)
C(2')	1300(30)	3500(20)	3955(7)	33(6)
C(3)	2914(4)	3944(5)	3552(1)	44(2)
C(4)	3261(4)	2509(5)	3457(2)	41(2)
C(5)	3830(4)	2761(5)	4589(2)	30(1)
C(6)	3189(4)	3394(5)	4949(1)	54(2)
C(7)	4294(4)	1424(5)	4747(2)	51(2)
C(8)	4782(4)	3702(5)	4489(2)	50(2)
B(2)	3150(5)	882(5)	6654(2)	26(2)
N(2)	2640(3)	-500(4)	6442(1)	30(1)
O(3)	2150(2)	1704(3)	6709(1)	36(1)

O(4)	3805(2)	1415(3)	6314(1)	33(1)
C(9)	1215(4)	861(5)	6705(2)	46(2)
C(10)	1465(4)	-219(5)	6399(2)	41(2)
C(11)	3206(4)	-609(5)	6040(2)	42(2)
C(12)	3466(4)	846(5)	5931(2)	42(2)
C(13)	3827(4)	666(5)	7067(2)	34(1)
C(14)	4732(4)	-384(5)	7000(2)	46(2)
C(15)	4362(4)	2006(5)	7197(2)	58(2)
C(16)	3145(5)	174(6)	7432(2)	68(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **9**.

---

B(1)-O(2)	1.463(6)
B(1)-O(1)	1.505(6)
B(1)-C(5)	1.609(7)
B(1)-N(1)	1.638(6)
O(2)-C(4)	1.417(5)
N(1)-C(2)	1.47(4)
N(1)-C(3)	1.499(6)
N(1)-C(2')	1.55(4)
O(1)-C(1')	1.427(11)
O(1)-C(1)	1.445(11)
C(1)-C(2)	1.509(16)
C(1')-C(2')	1.500(15)
C(3)-C(4)	1.518(6)
C(5)-C(7)	1.532(6)
C(5)-C(8)	1.540(6)
C(5)-C(6)	1.540(6)
B(2)-O(4)	1.463(6)
B(2)-O(3)	1.496(6)
B(2)-C(13)	1.590(7)
B(2)-N(2)	1.656(6)
N(2)-C(11)	1.480(6)
N(2)-C(10)	1.492(6)
O(3)-C(9)	1.431(5)
O(4)-C(12)	1.421(5)
C(9)-C(10)	1.488(6)
C(11)-C(12)	1.519(6)

C(13)-C(16)	1.527(6)
C(13)-C(15)	1.542(6)
C(13)-C(14)	1.548(6)
O(2)-B(1)-O(1)	110.9(4)
O(2)-B(1)-C(5)	112.2(4)
O(1)-B(1)-C(5)	113.3(4)
O(2)-B(1)-N(1)	102.4(4)
O(1)-B(1)-N(1)	100.7(4)
C(5)-B(1)-N(1)	116.3(4)
C(4)-O(2)-B(1)	109.3(4)
C(2)-N(1)-C(3)	121.4(11)
C(2)-N(1)-C(2')	17.0(17)
C(3)-N(1)-C(2')	105.4(10)
C(2)-N(1)-B(1)	104.4(8)
C(3)-N(1)-B(1)	104.4(4)
C(2')-N(1)-B(1)	105.7(6)
C(1')-O(1)-C(1)	30.2(6)
C(1')-O(1)-B(1)	107.0(8)
C(1)-O(1)-B(1)	113.4(7)
O(1)-C(1)-C(2)	102.8(14)
N(1)-C(2)-C(1)	107.8(19)
O(1)-C(1')-C(2')	106.1(13)
C(1')-C(2')-N(1)	99.2(19)
N(1)-C(3)-C(4)	103.8(4)
O(2)-C(4)-C(3)	104.8(4)
C(7)-C(5)-C(8)	107.8(4)
C(7)-C(5)-C(6)	107.2(4)
C(8)-C(5)-C(6)	108.0(4)
C(7)-C(5)-B(1)	111.0(4)
C(8)-C(5)-B(1)	110.4(4)
C(6)-C(5)-B(1)	112.2(4)
O(4)-B(2)-O(3)	110.7(4)
O(4)-B(2)-C(13)	112.5(4)
O(3)-B(2)-C(13)	114.3(4)
O(4)-B(2)-N(2)	101.8(4)
O(3)-B(2)-N(2)	100.5(4)
C(13)-B(2)-N(2)	115.8(4)

C(11)-N(2)-C(10)	113.3(4)
C(11)-N(2)-B(2)	103.8(4)
C(10)-N(2)-B(2)	105.0(4)
C(9)-O(3)-B(2)	110.7(3)
C(12)-O(4)-B(2)	110.0(4)
O(3)-C(9)-C(10)	104.9(4)
C(9)-C(10)-N(2)	106.0(4)
N(2)-C(11)-C(12)	103.6(4)
O(4)-C(12)-C(11)	103.9(4)
C(16)-C(13)-C(15)	107.8(4)
C(16)-C(13)-C(14)	107.2(4)
C(15)-C(13)-C(14)	107.7(4)
C(16)-C(13)-B(2)	113.2(4)
C(15)-C(13)-B(2)	109.8(4)
C(14)-C(13)-B(2)	110.9(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **9**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \sum [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
B(1)	35(4)	24(4)	33(4)	5(3)	8(4)	7(3)
O(2)	42(2)	52(2)	23(2)	-1(2)	4(2)	14(2)
N(1)	31(3)	28(3)	32(3)	-5(2)	6(2)	-1(2)
O(1)	36(2)	25(2)	51(2)	4(2)	2(2)	2(2)
C(1)	50(8)	27(8)	55(11)	2(7)	7(9)	16(7)
C(2)	36(9)	47(8)	40(13)	-26(8)	-24(10)	0(8)
C(1')	38(8)	23(9)	56(10)	5(7)	2(9)	-12(7)
C(2')	33(10)	27(10)	38(12)	-3(8)	-6(11)	3(8)
C(3)	61(4)	43(4)	28(3)	5(3)	-1(3)	2(3)
C(4)	55(4)	41(4)	26(3)	2(3)	3(3)	6(3)
C(5)	31(3)	29(3)	29(3)	2(2)	2(3)	3(3)
C(6)	54(4)	70(4)	38(3)	-10(3)	0(3)	15(3)
C(7)	59(4)	55(4)	39(4)	-2(3)	-3(3)	8(3)
C(8)	50(4)	48(3)	53(4)	1(3)	-11(3)	-4(3)
B(2)	34(4)	7(3)	36(4)	-1(3)	1(4)	1(3)

N(2)	37(3)	29(3)	24(3)	2(2)	-4(2)	1(2)
O(3)	32(2)	25(2)	49(2)	-4(2)	0(2)	-2(2)
O(4)	38(2)	34(2)	27(2)	5(2)	-1(2)	-3(2)
C(9)	34(3)	37(3)	66(4)	-6(3)	9(3)	-1(3)
C(10)	33(3)	38(3)	53(4)	3(3)	-6(3)	-1(3)
C(11)	54(4)	39(4)	32(3)	-9(3)	-7(3)	4(3)
C(12)	47(4)	45(4)	34(4)	-2(3)	-3(3)	1(3)
C(13)	41(3)	31(3)	30(3)	1(3)	0(3)	4(3)
C(14)	54(4)	49(4)	34(3)	-4(3)	-18(3)	6(3)
C(15)	69(4)	45(4)	59(4)	-10(3)	-31(3)	12(3)
C(16)	76(4)	89(5)	39(4)	7(4)	-2(4)	10(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **9**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2690(30)	4660(40)	4146(13)	37
H(1A)	536	1967	4278	53
H(1B)	1001	1821	3818	53
H(2A)	918	4101	3869	50
H(2B)	1183	4084	4352	50
H(1'1)	1240	2964	4572	47
H(1'2)	558	1982	4283	47
H(2'1)	838	4288	4002	39
H(2'2)	1130	3094	3686	39
H(3A)	3522	4569	3530	53
H(3B)	2341	4237	3363	53
H(4A)	2641	1954	3378	49
H(4B)	3787	2494	3230	49
H(6A)	2607	2793	5028	81
H(6B)	2892	4252	4861	81
H(6C)	3662	3534	5185	81
H(7A)	4758	1037	4537	76
H(7B)	3709	805	4807	76
H(7C)	4706	1585	4998	76
H(8A)	5208	3845	4737	75

H(8B)	4510	4560	4390	75
H(8C)	5228	3293	4276	75
H(2)	2660(40)	-1180(40)	6578(14)	36
H(9A)	578	1373	6619	55
H(9B)	1084	476	6981	55
H(10A)	1298	83	6117	49
H(10B)	1043	-1032	6459	49
H(11A)	2741	-1019	5829	50
H(11B)	3864	-1146	6066	50
H(12A)	4041	893	5723	50
H(12B)	2828	1313	5823	50
H(14A)	5180	-430	7247	69
H(14B)	5169	-118	6764	69
H(14C)	4415	-1261	6948	69
H(15A)	3810	2680	7245	86
H(15B)	4839	2310	6978	86
H(15C)	4772	1869	7450	86
H(16A)	2801	-671	7358	102
H(16B)	2599	842	7496	102
H(16C)	3602	39	7672	102

4-méthoxyphényle dioxazaborocane **16**

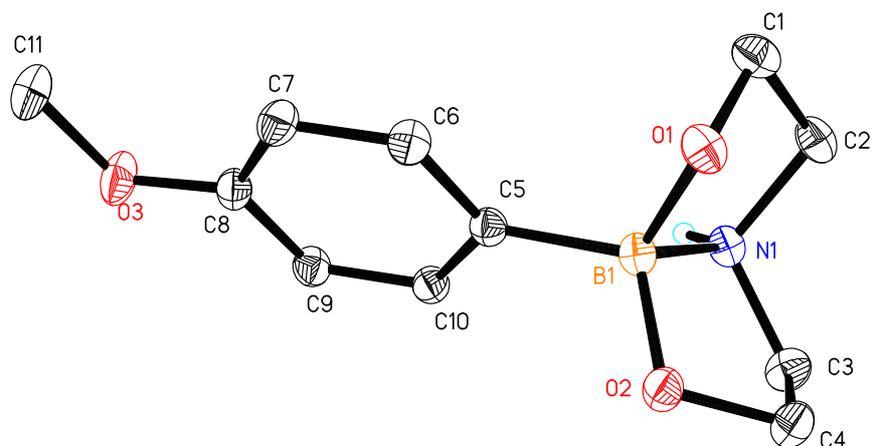


Table 1. Crystal data and structure refinement for **16**.

Identification code	4-méthoxyphényle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> B N O <sub>3</sub>	
Formula weight	221.06	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.1883(3) Å	α = 90°
	b = 9.4558(3) Å	β = 105.8640(10)°
	c = 9.8725(2) Å	γ = 90°
Volume	1094.47(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.342 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.095 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	472	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.20 to 30.50°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11279	
Independent reflections	3318 [R(int) = 0.0240]	
Completeness to theta = 30.50°	99.4 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.9812 and 0.9540	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	3318 / 0 / 150
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1032
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1101
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.213 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) for **16**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	8451(1)	3235(1)	7281(1)	16(1)
N(1)	8672(1)	2133(1)	8658(1)	17(1)
O(1)	7902(1)	2259(1)	6122(1)	20(1)
O(2)	9602(1)	3612(1)	7280(1)	20(1)
O(3)	5802(1)	8258(1)	7635(1)	28(1)
C(1)	7298(1)	1218(1)	6663(1)	23(1)
C(2)	8119(1)	774(1)	8058(1)	23(1)
C(3)	9943(1)	2062(1)	9182(1)	23(1)
C(4)	10331(1)	2470(1)	7897(1)	22(1)
C(5)	7680(1)	4581(1)	7394(1)	17(1)
C(6)	6796(1)	5018(1)	6246(1)	20(1)
C(7)	6147(1)	6233(1)	6264(1)	21(1)
C(8)	6379(1)	7045(1)	7486(1)	19(1)
C(9)	7248(1)	6636(1)	8666(1)	20(1)
C(10)	7882(1)	5429(1)	8608(1)	18(1)
C(11)	4889(1)	8664(1)	6460(1)	29(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **16**.

B(1)-O(2)	1.4484(11)
B(1)-O(1)	1.4798(12)
B(1)-C(5)	1.6035(13)
B(1)-N(1)	1.6750(12)
N(1)-C(3)	1.4938(12)
N(1)-C(2)	1.4962(12)
O(1)-C(1)	1.4178(11)
O(2)-C(4)	1.4255(11)

O(3)-C(8)	1.3742(11)
O(3)-C(11)	1.4236(12)
C(1)-C(2)	1.5236(14)
C(3)-C(4)	1.5201(13)
C(5)-C(6)	1.3959(12)
C(5)-C(10)	1.4068(12)
C(6)-C(7)	1.3973(13)
C(7)-C(8)	1.3924(13)
C(8)-C(9)	1.3971(13)
C(9)-C(10)	1.3887(12)

O(2)-B(1)-O(1)	112.73(7)
O(2)-B(1)-C(5)	113.00(7)
O(1)-B(1)-C(5)	113.53(7)
O(2)-B(1)-N(1)	102.25(7)
O(1)-B(1)-N(1)	100.26(7)
C(5)-B(1)-N(1)	113.87(7)
C(3)-N(1)-C(2)	114.24(7)
C(3)-N(1)-B(1)	103.39(6)
C(2)-N(1)-B(1)	104.94(7)
C(1)-O(1)-B(1)	108.26(7)
C(4)-O(2)-B(1)	107.71(7)
C(8)-O(3)-C(11)	116.51(8)
O(1)-C(1)-C(2)	104.57(7)
N(1)-C(2)-C(1)	103.58(7)
N(1)-C(3)-C(4)	103.25(7)
O(2)-C(4)-C(3)	104.43(7)
C(6)-C(5)-C(10)	116.04(8)
C(6)-C(5)-B(1)	121.04(8)
C(10)-C(5)-B(1)	122.84(8)
C(5)-C(6)-C(7)	123.20(8)
C(8)-C(7)-C(6)	118.85(8)
O(3)-C(8)-C(7)	124.36(8)
O(3)-C(8)-C(9)	115.78(8)
C(7)-C(8)-C(9)	119.85(8)
C(10)-C(9)-C(8)	119.79(8)
C(9)-C(10)-C(5)	122.26(8)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **16**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
B(1)	20(1)	16(1)	14(1)	1(1)	6(1)	1(1)
N(1)	21(1)	16(1)	15(1)	0(1)	8(1)	0(1)
O(1)	27(1)	19(1)	15(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
O(2)	20(1)	18(1)	24(1)	5(1)	9(1)	2(1)
O(3)	32(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	12(1)
C(1)	25(1)	23(1)	22(1)	-4(1)	8(1)	-5(1)
C(2)	30(1)	16(1)	24(1)	0(1)	10(1)	-3(1)
C(3)	21(1)	27(1)	19(1)	5(1)	3(1)	2(1)
C(4)	20(1)	23(1)	23(1)	4(1)	8(1)	4(1)
C(5)	17(1)	16(1)	17(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(6)	22(1)	21(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(7)	21(1)	23(1)	17(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(8)	20(1)	16(1)	21(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(9)	22(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(10)	18(1)	18(1)	17(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(11)	28(1)	28(1)	30(1)	4(1)	6(1)	12(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **16**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8377(10)	2424(14)	9341(13)	21(3)
H(1A)	7100	403	6012	28
H(1B)	6588	1616	6810	28
H(2A)	7704	341	8687	27
H(2B)	8691	92	7908	27
H(3A)	10200	1095	9506	27
H(3B)	10236	2735	9965	27
H(4A)	11140	2772	8175	26

H(4B)	10244	1666	7233	26
H(6)	6627	4464	5412	24
H(7)	5557	6499	5457	25
H(9)	7403	7182	9505	23
H(10)	8474	5167	9416	21
H(11A)	5180	8807	5638	44
H(11B)	4550	9545	6677	44
H(11C)	4309	7918	6255	44

4-dioxolane-phényle dioxazaborocane **18**

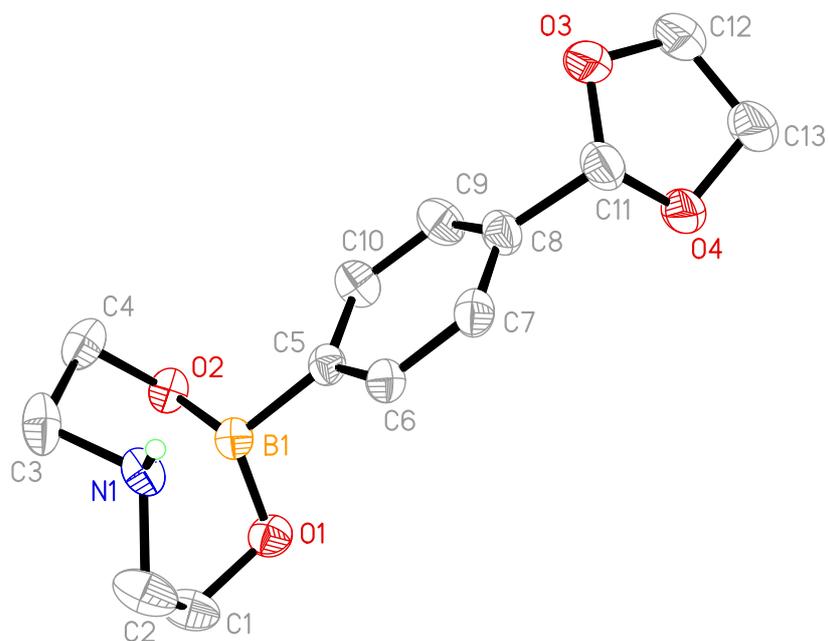


Table 1. Crystal data and structure refinement for **18**.

Identification code	4-dioxolane-phényle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> B N O <sub>4</sub>	
Formula weight	263.09	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.5700(3) Å	α = 90°
	b = 11.0499(3) Å	β = 103.1080(10)°
	c = 9.7743(2) Å	γ = 90°
Volume	1322.25(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.322 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.096 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	560	
Crystal size	1.00 x 0.40 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.11 to 28.28°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	19365	
Independent reflections	3256 [R(int) = 0.0279]	
Completeness to theta = 28.28°	99.3 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9811 and 0.9102
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3256 / 0 / 175
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1113
R indices (all data)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1200
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.181 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **18**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	9886(1)	3464(1)	7250(1)	32(1)
O(2)	8322(1)	2180(1)	6286(1)	30(1)
N(1)	9087(1)	2199(1)	8787(1)	29(1)
B(1)	8810(1)	3075(1)	7361(1)	25(1)
O(3)	4884(1)	7169(1)	6973(2)	61(1)
O(4)	6406(1)	8281(1)	7060(1)	49(1)
C(1)	10647(1)	2564(2)	7882(1)	39(1)
C(2)	10303(1)	2237(2)	9227(1)	44(1)
C(3)	8620(1)	995(1)	8293(2)	41(1)
C(4)	7803(1)	1284(1)	6943(2)	39(1)
C(5)	8014(1)	4189(1)	7483(1)	26(1)
C(6)	8157(1)	4904(1)	8689(1)	28(1)
C(7)	7475(1)	5878(1)	8781(1)	31(1)
C(8)	6647(1)	6191(1)	7636(1)	33(1)
C(9)	6486(1)	5497(1)	6423(2)	39(1)
C(10)	7149(1)	4501(1)	6364(1)	35(1)
C(11)	5979(1)	7310(1)	7704(2)	41(1)
C(12)	4551(1)	8265(2)	6231(2)	54(1)
C(13)	5511(1)	9091(2)	6658(3)	61(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **18**.

O(1)-C(1)	1.4202(17)
O(1)-B(1)	1.4465(16)

O(2)-C(4)	1.4177(15)
O(2)-B(1)	1.4720(15)
N(1)-C(3)	1.4895(18)
N(1)-C(2)	1.4913(17)
N(1)-B(1)	1.6679(16)
B(1)-C(5)	1.6072(17)
O(3)-C(11)	1.4090(19)
O(3)-C(12)	1.424(2)
O(4)-C(11)	1.4091(17)
O(4)-C(13)	1.4221(18)
C(1)-C(2)	1.5180(19)
C(3)-C(4)	1.511(2)
C(5)-C(6)	1.3968(17)
C(5)-C(10)	1.4000(17)
C(6)-C(7)	1.3913(17)
C(7)-C(8)	1.3881(19)
C(8)-C(9)	1.388(2)
C(8)-C(11)	1.5049(18)
C(9)-C(10)	1.3898(19)
C(12)-C(13)	1.495(2)

C(1)-O(1)-B(1)	107.92(10)
C(4)-O(2)-B(1)	107.83(9)
C(3)-N(1)-C(2)	114.97(11)
C(3)-N(1)-B(1)	104.79(9)
C(2)-N(1)-B(1)	103.32(10)
O(1)-B(1)-O(2)	113.04(10)
O(1)-B(1)-C(5)	112.75(10)
O(2)-B(1)-C(5)	113.66(10)
O(1)-B(1)-N(1)	102.34(9)
O(2)-B(1)-N(1)	100.43(9)
C(5)-B(1)-N(1)	113.45(9)
C(11)-O(3)-C(12)	107.71(12)
C(11)-O(4)-C(13)	104.20(11)
O(1)-C(1)-C(2)	104.31(10)
N(1)-C(2)-C(1)	103.37(10)
N(1)-C(3)-C(4)	103.59(10)
O(2)-C(4)-C(3)	104.58(11)

C(6)-C(5)-C(10)	116.66(11)
C(6)-C(5)-B(1)	122.17(10)
C(10)-C(5)-B(1)	121.16(11)
C(7)-C(6)-C(5)	121.91(11)
C(8)-C(7)-C(6)	120.09(12)
C(9)-C(8)-C(7)	119.26(12)
C(9)-C(8)-C(11)	121.12(12)
C(7)-C(8)-C(11)	119.54(13)
C(8)-C(9)-C(10)	120.02(12)
C(9)-C(10)-C(5)	121.99(12)
O(3)-C(11)-O(4)	106.56(12)
O(3)-C(11)-C(8)	112.16(13)
O(4)-C(11)-C(8)	109.46(11)
O(3)-C(12)-C(13)	104.60(13)
O(4)-C(13)-C(12)	103.29(13)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **18**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \sum [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	31(1)	35(1)	34(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
O(2)	39(1)	29(1)	23(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
N(1)	37(1)	31(1)	22(1)	2(1)	12(1)	8(1)
B(1)	31(1)	26(1)	20(1)	1(1)	9(1)	0(1)
O(3)	31(1)	37(1)	117(1)	16(1)	19(1)	5(1)
O(4)	34(1)	30(1)	85(1)	17(1)	15(1)	5(1)
C(1)	30(1)	59(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	8(1)
C(2)	36(1)	69(1)	26(1)	5(1)	7(1)	16(1)
C(3)	65(1)	25(1)	40(1)	4(1)	27(1)	4(1)
C(4)	48(1)	33(1)	41(1)	-8(1)	21(1)	-11(1)
C(5)	30(1)	24(1)	26(1)	3(1)	11(1)	0(1)
C(6)	30(1)	25(1)	29(1)	2(1)	7(1)	0(1)
C(7)	37(1)	24(1)	34(1)	-2(1)	12(1)	-1(1)
C(8)	34(1)	26(1)	40(1)	8(1)	15(1)	5(1)
C(9)	40(1)	41(1)	34(1)	9(1)	5(1)	11(1)

C(10)	41(1)	37(1)	26(1)	0(1)	6(1)	6(1)
C(11)	41(1)	31(1)	54(1)	9(1)	19(1)	8(1)
C(12)	38(1)	46(1)	76(1)	9(1)	10(1)	12(1)
C(13)	44(1)	36(1)	102(2)	22(1)	15(1)	12(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **18**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8818(13)	2446(14)	9488(17)	34
H(1A)	11401	2885	8088	47
H(1B)	10606	1849	7261	47
H(2A)	10603	1441	9588	52
H(2B)	10549	2858	9961	52
H(3A)	8256	622	8988	49
H(3B)	9194	440	8121	49
H(4A)	7638	555	6342	46
H(4B)	7114	1596	7138	46
H(6)	8737	4720	9470	34
H(7)	7576	6329	9628	37
H(9)	5921	5703	5633	47
H(10)	7011	4018	5538	42
H(11)	6006	7515	8708	49
H(12A)	3900	8607	6498	65
H(12B)	4379	8125	5203	65
H(13A)	5598	9610	5865	73
H(13B)	5435	9613	7455	73

Vinyle dioxazaborocane **26**

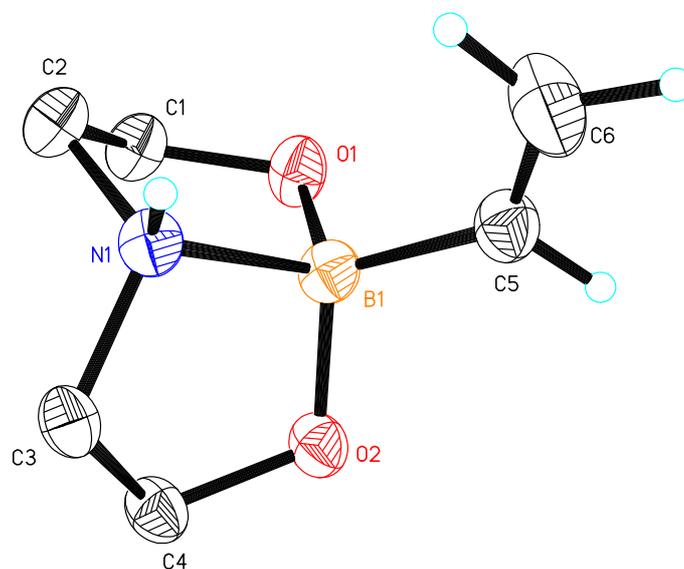


Table 1. Crystal data and structure refinement for **26**.

Identification code	vinyle dioxazaborocane	
Empirical formula	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> B N O <sub>2</sub>	
Formula weight	140.98	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 4.9559(3) Å	α = 90°
	b = 14.0532(9) Å	β = 93.408(4)°
	c = 10.3016(6) Å	γ = 90°
Volume	716.20(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.307 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.094 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	304	
Crystal size	0.40 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.33 to 25.34°	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 4, -16 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5910	

Independent reflections	1286 [R(int) = 0.0491]
Completeness to theta = 25.34°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9907 and 0.9635
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1286 / 0 / 94
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0849
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0931
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.186 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **26**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	11083(4)	8606(1)	3189(2)	25(1)
O(1)	11828(2)	7671(1)	2700(1)	31(1)
O(2)	13115(2)	9027(1)	4118(1)	27(1)
N(1)	8650(3)	8327(1)	4157(1)	24(1)
C(1)	11085(4)	6948(1)	3573(2)	31(1)
C(2)	8392(3)	7272(1)	4050(2)	31(1)
C(3)	9590(3)	8693(1)	5469(2)	27(1)
C(4)	12641(3)	8780(1)	5425(2)	29(1)
C(5)	10221(4)	9328(1)	2051(2)	31(1)
C(6)	7841(4)	9452(2)	1474(2)	47(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **26**.

B(1)-O(1)	1.461(2)
B(1)-O(2)	1.472(2)
B(1)-C(5)	1.590(3)
B(1)-N(1)	1.656(2)
O(1)-C(1)	1.421(2)
O(2)-C(4)	1.4235(19)
N(1)-C(2)	1.491(2)
N(1)-C(3)	1.495(2)
C(1)-C(2)	1.519(2)

C(3)-C(4)	1.520(2)
C(5)-C(6)	1.301(3)
O(1)-B(1)-O(2)	114.12(14)
O(1)-B(1)-C(5)	112.42(14)
O(2)-B(1)-C(5)	111.45(14)
O(1)-B(1)-N(1)	101.70(13)
O(2)-B(1)-N(1)	101.45(12)
C(5)-B(1)-N(1)	114.93(14)
C(1)-O(1)-B(1)	110.16(12)
C(4)-O(2)-B(1)	111.80(12)
C(2)-N(1)-C(3)	115.48(13)
C(2)-N(1)-B(1)	104.63(13)
C(3)-N(1)-B(1)	105.29(12)
O(1)-C(1)-C(2)	104.78(13)
N(1)-C(2)-C(1)	104.45(13)
N(1)-C(3)-C(4)	104.93(13)
O(2)-C(4)-C(3)	105.54(13)
C(6)-C(5)-B(1)	128.26(17)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **26**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2h^2k^2[U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
B(1)	19(1)	28(1)	27(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
O(1)	34(1)	27(1)	32(1)	0(1)	14(1)	2(1)
O(2)	22(1)	36(1)	24(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	18(1)	29(1)	27(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(1)	30(1)	26(1)	37(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(2)	26(1)	28(1)	37(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
C(3)	28(1)	32(1)	23(1)	0(1)	8(1)	2(1)
C(4)	27(1)	37(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(5)	29(1)	34(1)	29(1)	3(1)	6(1)	-1(1)
C(6)	40(1)	65(2)	36(1)	16(1)	4(1)	6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **26**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7010(40)	8581(12)	3940(16)	29
H(1A)	12455	6886	4308	37
H(1B)	10895	6327	3123	37
H(2A)	6886	7095	3422	37
H(2B)	8071	6986	4905	37
H(3A)	9109	8245	6159	33
H(3B)	8768	9320	5636	33
H(4A)	13347	9279	6032	35
H(4B)	13531	8169	5665	35
H(5)	11624	9718	1754	37
H(6A)	6352	9084	1727	57
H(6B)	7591	9911	801	57

*bromo-chloro-[1-méthyle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 110*

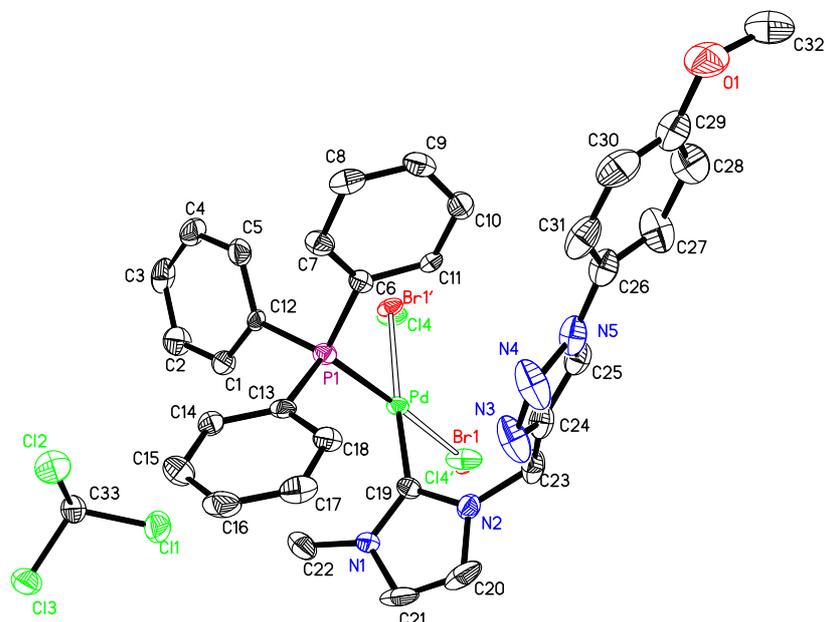


Table 1. Crystal data and structure refinement for **110**

Identification code	<b>110</b>	
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>0.57</sub> Cl <sub>4.43</sub> N <sub>5</sub> O P Pd	
Formula weight	853.59	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.234(6) Å	α = 104.815(9)°
	b = 13.648(10) Å	β = 93.059(9)°
	c = 14.201(9) Å	γ = 91.542(11)°
Volume	1726.2(19) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.642 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.622 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	857	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.10 to 23.25°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	

Reflections collected	10584
Independent reflections	4864 [R(int) = 0.0935]
Completeness to theta = 23.25°	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.9683 and 0.7929
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4864 / 18 / 437
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.706
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0670
R indices (all data)	R1 = 0.0907, wR2 = 0.0799
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.771 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **110**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	440(7)	5962(5)	6435(5)	33(2)
C(2)	-270(7)	5029(5)	6234(5)	43(2)
C(3)	-1666(8)	4961(6)	6549(5)	46(2)
C(4)	-2281(7)	5808(6)	7081(6)	44(2)
C(5)	-1558(7)	6730(5)	7284(5)	37(2)
C(6)	-295(6)	8984(4)	7843(5)	26(2)
C(7)	-637(6)	8958(5)	8767(5)	33(2)
C(8)	-1505(7)	9677(6)	9314(5)	40(2)
C(9)	-1956(7)	10444(5)	8934(5)	37(2)
C(10)	-1600(6)	10501(5)	8016(5)	36(2)
C(11)	-785(6)	9773(5)	7468(5)	23(2)
C(12)	-168(6)	6823(5)	6961(5)	25(2)
C(13)	2357(6)	8009(5)	7992(4)	26(2)
C(14)	2704(6)	7166(5)	8303(5)	32(2)
C(15)	3927(7)	7196(6)	8932(5)	45(2)
C(16)	4782(7)	8063(6)	9233(5)	47(2)
C(17)	4447(7)	8903(5)	8910(5)	38(2)
C(18)	3215(6)	8892(5)	8315(5)	31(2)
C(19)	3377(6)	8724(5)	6107(4)	25(2)
C(20)	5402(8)	9728(7)	6413(5)	54(2)
C(21)	5773(7)	8796(7)	6383(5)	50(2)

C(22)	4488(7)	7113(5)	6088(5)	43(2)
C(23)	3099(7)	10560(5)	6137(5)	42(2)
C(24)	2587(8)	11169(5)	7075(5)	37(2)
C(25)	1397(7)	11730(5)	7197(5)	37(2)
N(5)	1422(6)	12152(4)	8150(5)	41(2)
N(4)	2572(8)	11867(5)	8615(5)	61(2)
N(3)	3308(7)	11263(5)	7944(5)	57(2)
C(26)	410(8)	12824(6)	8682(5)	40(2)
C(27)	-548(9)	13271(6)	8164(6)	56(2)
C(28)	-1529(8)	13929(6)	8639(6)	57(2)
C(29)	-1551(9)	14168(6)	9628(6)	48(2)
C(30)	-572(9)	13737(7)	10164(6)	59(2)
C(31)	380(9)	13056(6)	9679(6)	52(2)
C(32)	-3336(8)	15389(6)	9661(6)	64(3)
N(1)	4532(5)	8181(4)	6192(4)	30(1)
N(2)	3907(5)	9689(4)	6234(4)	30(1)
O(1)	-2458(6)	14836(4)	10180(4)	59(2)
P(1)	818(2)	8029(1)	7140(1)	25(1)
Pd	1361(1)	8256(1)	5685(1)	23(1)
Br(1)	2032(13)	8385(7)	4087(8)	28(2)
Cl(4')	1969(19)	8401(12)	4139(12)	45(3)
Cl(4)	-1048(15)	7764(18)	5101(19)	36(4)
Br(1')	-1180(30)	7790(30)	5210(30)	28(3)
C(33)	3573(7)	3739(5)	6547(5)	38(2)
Cl(1)	3816(2)	4644(2)	5891(2)	59(1)
Cl(2)	3127(2)	4315(2)	7737(1)	55(1)
Cl(3)	5123(2)	3031(1)	6527(2)	53(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **110**.

---

C(1)-C(2)	1.372(8)
C(1)-C(12)	1.373(8)
C(2)-C(3)	1.396(9)
C(3)-C(4)	1.366(9)
C(4)-C(5)	1.363(8)
C(5)-C(12)	1.400(8)
C(6)-C(7)	1.375(8)
C(6)-C(11)	1.393(8)

C(6)-P(1)	1.808(6)
C(7)-C(8)	1.389(8)
C(8)-C(9)	1.359(9)
C(9)-C(10)	1.382(9)
C(10)-C(11)	1.366(8)
C(12)-P(1)	1.811(6)
C(13)-C(14)	1.374(8)
C(13)-C(18)	1.384(8)
C(13)-P(1)	1.821(6)
C(14)-C(15)	1.395(8)
C(15)-C(16)	1.365(9)
C(16)-C(17)	1.375(9)
C(17)-C(18)	1.378(8)
C(19)-N(1)	1.333(7)
C(19)-N(2)	1.357(7)
C(19)-Pd	1.964(6)
C(20)-C(21)	1.317(9)
C(20)-N(2)	1.387(8)
C(21)-N(1)	1.375(8)
C(22)-N(1)	1.425(7)
C(23)-N(2)	1.453(7)
C(23)-C(24)	1.487(9)
C(24)-N(3)	1.345(8)
C(24)-C(25)	1.349(8)
C(25)-N(5)	1.328(8)
N(5)-N(4)	1.339(7)
N(5)-C(26)	1.432(8)
N(4)-N(3)	1.322(8)
C(26)-C(31)	1.373(9)
C(26)-C(27)	1.373(9)
C(27)-C(28)	1.371(9)
C(28)-C(29)	1.359(10)
C(29)-O(1)	1.376(9)
C(29)-C(30)	1.387(10)
C(30)-C(31)	1.376(9)
C(32)-O(1)	1.423(8)
P(1)-Pd	2.247(2)
Pd-Cl(4)	2.350(11)

Pd-Cl(4')	2.350(14)
Pd-Br(1')	2.43(2)
Pd-Br(1)	2.433(10)
C(33)-Cl(1)	1.743(7)
C(33)-Cl(3)	1.746(6)
C(33)-Cl(2)	1.748(7)
C(2)-C(1)-C(12)	121.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)	118.9(7)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(7)
C(5)-C(4)-C(3)	120.5(7)
C(4)-C(5)-C(12)	120.7(7)
C(7)-C(6)-C(11)	119.1(6)
C(7)-C(6)-P(1)	120.4(5)
C(11)-C(6)-P(1)	120.5(5)
C(6)-C(7)-C(8)	121.3(6)
C(9)-C(8)-C(7)	118.4(7)
C(8)-C(9)-C(10)	121.4(7)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(6)
C(10)-C(11)-C(6)	119.8(6)
C(1)-C(12)-C(5)	118.1(6)
C(1)-C(12)-P(1)	118.6(5)
C(5)-C(12)-P(1)	123.3(5)
C(14)-C(13)-C(18)	119.7(6)
C(14)-C(13)-P(1)	123.2(5)
C(18)-C(13)-P(1)	117.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.1(6)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(6)
C(17)-C(18)-C(13)	119.7(6)
N(1)-C(19)-N(2)	105.4(5)
N(1)-C(19)-Pd	129.1(5)
N(2)-C(19)-Pd	124.8(4)
C(21)-C(20)-N(2)	106.6(7)
C(20)-C(21)-N(1)	108.1(7)
N(2)-C(23)-C(24)	113.5(6)
N(3)-C(24)-C(25)	109.7(7)

N(3)-C(24)-C(23)	123.4(7)
C(25)-C(24)-C(23)	126.9(7)
N(5)-C(25)-C(24)	104.7(6)
C(25)-N(5)-N(4)	111.0(7)
C(25)-N(5)-C(26)	128.4(6)
N(4)-N(5)-C(26)	120.6(6)
N(3)-N(4)-N(5)	107.1(6)
N(4)-N(3)-C(24)	107.5(6)
C(31)-C(26)-C(27)	118.9(8)
C(31)-C(26)-N(5)	123.1(7)
C(27)-C(26)-N(5)	118.0(7)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(8)
C(29)-C(28)-C(27)	120.9(8)
C(28)-C(29)-O(1)	125.8(8)
C(28)-C(29)-C(30)	119.5(8)
O(1)-C(29)-C(30)	114.7(8)
C(31)-C(30)-C(29)	119.2(8)
C(26)-C(31)-C(30)	121.1(8)
C(19)-N(1)-C(21)	110.2(6)
C(19)-N(1)-C(22)	124.9(5)
C(21)-N(1)-C(22)	124.9(6)
C(19)-N(2)-C(20)	109.7(6)
C(19)-N(2)-C(23)	127.1(5)
C(20)-N(2)-C(23)	123.1(6)
C(29)-O(1)-C(32)	115.7(6)
C(6)-P(1)-C(12)	106.7(3)
C(6)-P(1)-C(13)	103.0(3)
C(12)-P(1)-C(13)	106.0(3)
C(6)-P(1)-Pd	114.9(2)
C(12)-P(1)-Pd	109.4(2)
C(13)-P(1)-Pd	116.0(2)
C(19)-Pd-P(1)	94.53(19)
C(19)-Pd-Cl(4)	176.0(5)
P(1)-Pd-Cl(4)	89.0(6)
C(19)-Pd-Cl(4')	85.5(5)
P(1)-Pd-Cl(4')	176.9(4)
Cl(4)-Pd-Cl(4')	91.2(8)
C(19)-Pd-Br(1')	176.1(12)

P(1)-Pd-Br(1')	85.0(10)
Cl(4)-Pd-Br(1')	4.4(19)
Cl(4')-Pd-Br(1')	95.2(12)
C(19)-Pd-Br(1)	84.8(3)
P(1)-Pd-Br(1)	175.9(2)
Cl(4)-Pd-Br(1)	91.9(7)
Cl(4')-Pd-Br(1)	1.2(7)
Br(1')-Pd-Br(1)	96.0(11)
Cl(1)-C(33)-Cl(3)	109.9(4)
Cl(1)-C(33)-Cl(2)	110.6(3)
Cl(3)-C(33)-Cl(2)	112.1(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **110**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2h^2k^2[U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

---

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	28(4)	23(4)	45(5)	7(4)	0(4)	-5(3)
C(2)	46(5)	30(5)	49(5)	3(4)	2(4)	-2(4)
C(3)	51(5)	33(5)	53(6)	17(4)	-19(4)	-23(4)
C(4)	30(4)	45(5)	62(6)	24(5)	-4(4)	-14(4)
C(5)	35(4)	28(4)	52(5)	15(4)	-1(4)	0(4)
C(6)	22(3)	18(4)	32(4)	0(3)	-1(3)	-1(3)
C(7)	31(4)	37(5)	28(5)	5(4)	3(4)	7(4)
C(8)	30(4)	54(5)	31(5)	4(4)	6(4)	-3(4)
C(9)	25(4)	36(5)	46(5)	2(4)	2(4)	5(3)
C(10)	28(4)	30(4)	49(5)	11(4)	-3(4)	-3(3)
C(11)	20(3)	26(4)	24(4)	8(3)	4(3)	-4(3)
C(12)	17(3)	25(4)	37(4)	18(4)	-4(3)	-5(3)
C(13)	20(3)	37(4)	21(4)	8(3)	6(3)	5(3)
C(14)	25(4)	32(4)	40(5)	12(4)	0(3)	-4(3)
C(15)	31(4)	58(6)	47(5)	21(4)	-12(4)	3(4)
C(16)	24(4)	76(6)	42(5)	19(5)	-5(4)	0(4)
C(17)	29(4)	38(5)	34(5)	-10(4)	-2(4)	-13(4)
C(18)	25(4)	27(4)	35(5)	0(4)	1(3)	1(3)
C(19)	23(4)	26(4)	23(4)	3(3)	-1(3)	3(3)

C(20)	34(5)	79(7)	51(6)	28(5)	-2(4)	-26(5)
C(21)	17(4)	85(7)	51(6)	23(5)	8(4)	-1(5)
C(22)	43(4)	46(5)	43(5)	12(4)	6(4)	20(4)
C(23)	50(5)	30(4)	48(5)	16(4)	-10(4)	-12(4)
C(24)	51(5)	26(4)	32(5)	6(4)	-6(4)	-9(4)
C(25)	42(5)	35(5)	34(5)	11(4)	-7(4)	-13(4)
N(5)	56(4)	36(4)	31(4)	13(3)	-15(4)	-10(3)
N(4)	93(5)	40(4)	43(5)	0(4)	-26(4)	17(4)
N(3)	86(5)	39(4)	40(4)	1(4)	-25(4)	17(4)
C(26)	51(5)	40(5)	29(5)	12(4)	-6(4)	-9(4)
C(27)	83(6)	43(5)	37(5)	1(4)	-10(5)	10(5)
C(28)	58(5)	62(6)	50(6)	14(5)	-11(5)	4(5)
C(29)	57(5)	49(6)	38(6)	14(5)	-5(5)	-12(5)
C(30)	67(6)	78(7)	36(5)	16(5)	19(5)	-5(5)
C(31)	62(5)	67(6)	33(5)	27(5)	-8(4)	-20(5)
C(32)	39(5)	90(7)	61(6)	13(5)	6(4)	8(5)
N(1)	19(3)	36(4)	39(4)	17(3)	2(3)	3(3)
N(2)	29(3)	28(4)	34(4)	11(3)	0(3)	-4(3)
O(1)	65(4)	68(4)	42(4)	6(3)	22(3)	7(3)
P(1)	20(1)	27(1)	26(1)	6(1)	-2(1)	0(1)
Pd	16(1)	25(1)	27(1)	6(1)	-2(1)	-1(1)
Br(1)	26(3)	36(3)	27(3)	19(3)	-1(3)	-3(3)
Cl(4')	25(5)	72(6)	33(5)	4(4)	3(4)	4(4)
Cl(4)	20(3)	49(3)	36(8)	7(3)	-2(3)	-4(3)
Br(1')	16(4)	50(6)	23(5)	17(6)	-1(5)	-4(4)
C(33)	42(4)	25(4)	45(5)	6(4)	4(4)	2(3)
Cl(1)	70(1)	46(1)	72(2)	28(1)	31(1)	20(1)
Cl(2)	59(1)	57(1)	45(1)	4(1)	9(1)	3(1)
Cl(3)	38(1)	41(1)	82(2)	19(1)	6(1)	5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **110**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1379	6014	6204	39
H(2)	181	4439	5885	52

H(3)	-2188	4325	6395	55
H(4)	-3220	5756	7311	53
H(5)	-2003	7315	7648	45
H(7)	-273	8437	9037	39
H(8)	-1778	9635	9939	48
H(9)	-2527	10952	9308	45
H(10)	-1921	11046	7766	43
H(11)	-553	9804	6832	28
H(14)	2110	6562	8090	38
H(15)	4163	6614	9151	53
H(16)	5611	8087	9665	57
H(17)	5069	9495	9099	45
H(18)	2955	9487	8127	37
H(20)	6035	10313	6533	64
H(21)	6731	8586	6478	60
H(22A)	4337	6978	6722	65
H(22B)	5409	6836	5852	65
H(22C)	3690	6792	5620	65
H(23A)	2248	10321	5672	51
H(23B)	3723	11002	5858	51
H(25)	697	11805	6708	45
H(27)	-532	13124	7474	68
H(28)	-2203	14221	8273	69
H(30)	-560	13911	10856	71
H(31)	1029	12741	10042	62
H(32A)	-2724	15707	9270	96
H(32B)	-3824	15915	10125	96
H(32C)	-4064	14927	9230	96
H(33)	2744	3267	6218	45

*dibromo-[1-vinyle-3-[4-méthyle-1-(4-méthoxyphényle)-1H-1,2,3-triazole imidazol-2-ylidène]-triphénylphosphine palladium (II) 112*

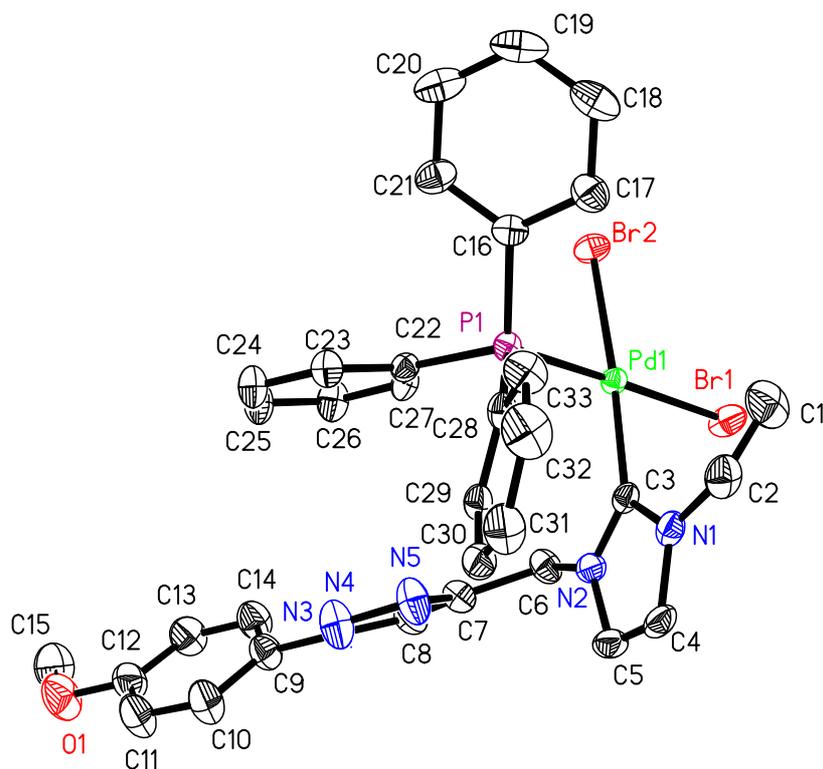


Table 1. Crystal data and structure refinement for **112**.

Identification code	<b>112</b>	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P Pd	
Formula weight	867.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.37150(10) Å	α = 111.9290(10)°
	b = 14.2781(2) Å	β = 100.2810(10)°
	c = 15.4968(4) Å	γ = 101.7540(10)°
Volume	1807.73(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.594 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.807 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	868	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.18 to 26.37°	

Index ranges	-11<=h<=11, -17<=k<=17, -19<=l<=19
Reflections collected	24294
Independent reflections	7329 [R(int) = 0.0298]
Completeness to theta = 26.37°	99.1 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.6037 and 0.3998
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7329 / 67 / 462
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0611
R indices (all data)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0654
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.368 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **112**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	7043(1)	4865(1)	6729(1)	18(1)
Br(2)	5006(1)	5363(1)	7465(1)	28(1)
Br(1)	7559(1)	6444(1)	6369(1)	35(1)
P(1)	6707(1)	3431(1)	7060(1)	20(1)
O(1)	-188(3)	-2466(2)	-163(2)	59(1)
N(1)	9997(2)	4527(2)	6329(2)	25(1)
N(2)	8168(2)	3907(2)	5027(2)	25(1)
N(3)	4471(3)	993(2)	2670(2)	31(1)
N(4)	5432(3)	814(2)	3307(2)	41(1)
N(5)	6346(3)	1750(2)	3951(2)	39(1)
C(1)	10689(3)	5813(3)	7983(2)	46(1)
C(2)	10888(3)	5023(2)	7309(2)	34(1)
C(3)	8503(3)	4411(2)	6004(2)	21(1)
C(4)	10567(3)	4074(2)	5550(2)	31(1)
C(5)	9438(3)	3695(2)	4745(2)	32(1)
C(6)	6696(3)	3671(2)	4351(2)	30(1)
C(7)	5964(3)	2512(2)	3728(2)	29(1)
C(8)	4764(3)	2033(2)	2907(2)	31(1)
C(9)	3266(3)	127(2)	1917(2)	34(1)
C(10)	3500(4)	-862(2)	1504(2)	44(1)

C(11)	2320(4)	-1698(3)	808(2)	48(1)
C(12)	909(4)	-1569(3)	508(2)	43(1)
C(13)	704(4)	-580(3)	905(2)	44(1)
C(14)	1884(4)	260(3)	1621(2)	42(1)
C(15)	-1635(4)	-2367(3)	-511(3)	59(1)
C(16)	6436(3)	3720(2)	8256(2)	24(1)
C(17)	7466(3)	4591(2)	9047(2)	34(1)
C(18)	7306(4)	4822(3)	9972(2)	44(1)
C(19)	6110(4)	4199(3)	10108(2)	45(1)
C(20)	5078(4)	3335(3)	9328(2)	44(1)
C(21)	5233(3)	3089(2)	8399(2)	33(1)
C(22)	5065(3)	2366(2)	6176(2)	21(1)
C(23)	4816(3)	1340(2)	6103(2)	27(1)
C(24)	3576(3)	531(2)	5403(2)	34(1)
C(25)	2599(3)	741(2)	4769(2)	35(1)
C(26)	2835(3)	1755(2)	4835(2)	33(1)
C(27)	4056(3)	2572(2)	5541(2)	26(1)
C(28)	8257(3)	2825(2)	7034(2)	23(1)
C(29)	8499(3)	2295(2)	6141(2)	25(1)
C(30)	9721(3)	1901(2)	6087(2)	32(1)
C(31)	10715(3)	2012(2)	6918(2)	40(1)
C(32)	10457(3)	2504(3)	7803(2)	45(1)
C(33)	9240(3)	2918(2)	7873(2)	35(1)
C(34)	8982(5)	624(4)	3011(3)	70(2)
C(35)	7909(5)	198(4)	2037(4)	62(1)
C(36)	7649(10)	914(7)	1704(6)	98(2)
O(2)	7263(4)	-733(3)	1573(3)	90(1)
C(34')	6350(40)	-210(20)	390(20)	95(6)
C(35')	6680(30)	870(20)	949(19)	89(5)
C(36')	5930(30)	1530(30)	820(19)	81(5)
O(2')	7880(40)	1320(30)	1660(20)	109(6)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **112**.

---

Pd(1)-C(3)	1.980(2)
Pd(1)-P(1)	2.2666(7)
Pd(1)-Br(2)	2.4843(3)
Pd(1)-Br(1)	2.4942(3)

P(1)-C(22)	1.815(2)
P(1)-C(16)	1.820(2)
P(1)-C(28)	1.834(3)
O(1)-C(12)	1.366(4)
O(1)-C(15)	1.422(4)
N(1)-C(3)	1.353(3)
N(1)-C(4)	1.397(3)
N(1)-C(2)	1.417(3)
N(2)-C(3)	1.353(3)
N(2)-C(5)	1.390(3)
N(2)-C(6)	1.465(3)
N(3)-C(8)	1.345(4)
N(3)-N(4)	1.348(3)
N(3)-C(9)	1.432(3)
N(4)-N(5)	1.322(3)
N(5)-C(7)	1.352(4)
C(1)-C(2)	1.293(4)
C(4)-C(5)	1.327(4)
C(6)-C(7)	1.499(4)
C(7)-C(8)	1.370(4)
C(9)-C(14)	1.370(4)
C(9)-C(10)	1.397(4)
C(10)-C(11)	1.373(4)
C(11)-C(12)	1.394(5)
C(12)-C(13)	1.383(5)
C(13)-C(14)	1.386(4)
C(16)-C(17)	1.389(4)
C(16)-C(21)	1.398(4)
C(17)-C(18)	1.389(4)
C(18)-C(19)	1.382(5)
C(19)-C(20)	1.380(5)
C(20)-C(21)	1.391(4)
C(22)-C(23)	1.394(4)
C(22)-C(27)	1.396(4)
C(23)-C(24)	1.389(4)
C(24)-C(25)	1.379(4)
C(25)-C(26)	1.381(4)
C(26)-C(27)	1.387(4)

C(28)-C(29)	1.392(3)
C(28)-C(33)	1.397(4)
C(29)-C(30)	1.378(4)
C(30)-C(31)	1.382(4)
C(31)-C(32)	1.379(4)
C(32)-C(33)	1.390(4)
C(34)-C(35)	1.477(6)
C(35)-O(2)	1.206(6)
C(35)-C(36)	1.349(9)
C(34')-C(35')	1.398(19)
C(35')-O(2')	1.279(19)
C(35')-C(36')	1.336(19)

C(3)-Pd(1)-P(1)	90.93(7)
C(3)-Pd(1)-Br(2)	173.74(7)
P(1)-Pd(1)-Br(2)	90.457(18)
C(3)-Pd(1)-Br(1)	86.45(7)
P(1)-Pd(1)-Br(1)	176.891(18)
Br(2)-Pd(1)-Br(1)	92.329(11)
C(22)-P(1)-C(16)	107.90(11)
C(22)-P(1)-C(28)	104.04(11)
C(16)-P(1)-C(28)	104.67(12)
C(22)-P(1)-Pd(1)	110.84(9)
C(16)-P(1)-Pd(1)	112.41(9)
C(28)-P(1)-Pd(1)	116.30(8)
C(12)-O(1)-C(15)	117.5(3)
C(3)-N(1)-C(4)	110.1(2)
C(3)-N(1)-C(2)	126.5(2)
C(4)-N(1)-C(2)	123.5(2)
C(3)-N(2)-C(5)	110.8(2)
C(3)-N(2)-C(6)	124.9(2)
C(5)-N(2)-C(6)	124.1(2)
C(8)-N(3)-N(4)	110.9(2)
C(8)-N(3)-C(9)	129.2(2)
N(4)-N(3)-C(9)	119.7(2)
N(5)-N(4)-N(3)	106.5(2)
N(4)-N(5)-C(7)	109.4(2)
C(1)-C(2)-N(1)	124.7(3)

N(2)-C(3)-N(1)	104.9(2)
N(2)-C(3)-Pd(1)	124.95(18)
N(1)-C(3)-Pd(1)	130.15(18)
C(5)-C(4)-N(1)	107.4(2)
C(4)-C(5)-N(2)	106.7(2)
N(2)-C(6)-C(7)	113.3(2)
N(5)-C(7)-C(8)	108.1(2)
N(5)-C(7)-C(6)	123.3(2)
C(8)-C(7)-C(6)	128.4(3)
N(3)-C(8)-C(7)	105.0(2)
C(14)-C(9)-C(10)	120.3(3)
C(14)-C(9)-N(3)	120.3(3)
C(10)-C(9)-N(3)	119.3(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(3)
O(1)-C(12)-C(13)	125.1(3)
O(1)-C(12)-C(11)	115.5(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(3)
C(9)-C(14)-C(13)	120.6(3)
C(17)-C(16)-C(21)	119.5(2)
C(17)-C(16)-P(1)	118.5(2)
C(21)-C(16)-P(1)	121.92(19)
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(3)
C(19)-C(18)-C(17)	120.3(3)
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
C(20)-C(21)-C(16)	119.9(3)
C(23)-C(22)-C(27)	119.4(2)
C(23)-C(22)-P(1)	121.13(19)
C(27)-C(22)-P(1)	119.45(19)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120.0(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(2)
C(25)-C(26)-C(27)	120.2(3)
C(26)-C(27)-C(22)	119.9(2)
C(29)-C(28)-C(33)	119.0(2)
C(29)-C(28)-P(1)	118.18(19)

C(33)-C(28)-P(1)	122.7(2)
C(30)-C(29)-C(28)	120.6(2)
C(29)-C(30)-C(31)	120.4(3)
C(32)-C(31)-C(30)	119.4(3)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(3)
C(32)-C(33)-C(28)	119.5(3)
O(2)-C(35)-C(36)	121.5(6)
O(2)-C(35)-C(34)	122.2(5)
C(36)-C(35)-C(34)	116.3(5)
O(2')-C(35')-C(36')	114(2)
O(2')-C(35')-C(34')	117(2)
C(36')-C(35')-C(34')	129(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **112**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2h^2a^*U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}$  ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Pd(1)	15(1)	19(1)	21(1)	9(1)	6(1)	6(1)
Br(2)	24(1)	36(1)	32(1)	17(1)	14(1)	15(1)
Br(1)	43(1)	31(1)	51(1)	27(1)	30(1)	22(1)
P(1)	17(1)	21(1)	20(1)	9(1)	3(1)	5(1)
O(1)	41(1)	47(1)	53(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
N(1)	19(1)	21(1)	36(1)	13(1)	9(1)	6(1)
N(2)	29(1)	21(1)	30(1)	12(1)	14(1)	10(1)
N(3)	31(1)	26(1)	30(1)	8(1)	0(1)	8(1)
N(4)	45(2)	28(1)	39(1)	14(1)	-6(1)	6(1)
N(5)	44(2)	27(1)	35(1)	11(1)	-4(1)	6(1)
C(1)	30(2)	51(2)	39(2)	7(2)	-4(1)	10(2)
C(2)	19(1)	37(2)	43(2)	16(1)	3(1)	8(1)
C(3)	19(1)	18(1)	29(1)	12(1)	9(1)	6(1)
C(4)	26(1)	25(1)	50(2)	18(1)	24(1)	10(1)
C(5)	37(2)	27(2)	39(2)	14(1)	24(1)	14(1)
C(6)	37(2)	23(1)	28(1)	10(1)	7(1)	11(1)
C(7)	32(1)	28(1)	26(1)	10(1)	7(1)	11(1)
C(8)	34(2)	29(2)	31(1)	11(1)	6(1)	14(1)

C(9)	33(2)	30(2)	31(1)	7(1)	3(1)	7(1)
C(10)	37(2)	32(2)	50(2)	9(1)	2(1)	11(1)
C(11)	44(2)	33(2)	52(2)	4(2)	5(2)	12(2)
C(12)	37(2)	38(2)	37(2)	5(1)	5(1)	3(1)
C(13)	33(2)	45(2)	45(2)	13(2)	4(1)	11(1)
C(14)	39(2)	34(2)	45(2)	12(1)	8(1)	13(1)
C(15)	42(2)	58(2)	52(2)	13(2)	-7(2)	0(2)
C(16)	24(1)	30(1)	21(1)	13(1)	6(1)	14(1)
C(17)	35(2)	34(2)	28(1)	11(1)	4(1)	9(1)
C(18)	52(2)	48(2)	24(1)	7(1)	5(1)	22(2)
C(19)	52(2)	70(2)	27(1)	22(2)	18(1)	34(2)
C(20)	41(2)	66(2)	41(2)	31(2)	23(1)	23(2)
C(21)	28(1)	45(2)	32(1)	20(1)	10(1)	13(1)
C(22)	19(1)	23(1)	21(1)	10(1)	6(1)	5(1)
C(23)	25(1)	25(1)	30(1)	14(1)	4(1)	9(1)
C(24)	34(2)	23(1)	40(2)	14(1)	5(1)	4(1)
C(25)	26(1)	29(2)	36(2)	11(1)	-4(1)	-2(1)
C(26)	25(1)	33(2)	34(1)	18(1)	-4(1)	4(1)
C(27)	22(1)	24(1)	33(1)	17(1)	6(1)	5(1)
C(28)	18(1)	21(1)	30(1)	12(1)	3(1)	5(1)
C(29)	25(1)	19(1)	29(1)	11(1)	7(1)	4(1)
C(30)	30(1)	24(1)	40(2)	10(1)	15(1)	8(1)
C(31)	23(1)	33(2)	59(2)	15(2)	8(1)	14(1)
C(32)	30(2)	52(2)	48(2)	19(2)	-5(1)	17(2)
C(33)	31(2)	39(2)	31(1)	14(1)	2(1)	14(1)
C(34)	51(3)	61(3)	72(3)	8(2)	2(2)	21(2)
C(35)	41(2)	64(3)	76(3)	18(2)	25(2)	21(2)
C(36)	107(4)	106(5)	101(4)	57(4)	41(3)	37(4)
O(2)	49(2)	67(2)	95(3)	-14(2)	14(2)	1(2)
C(34')	106(12)	127(10)	89(10)	64(9)	54(9)	49(10)
C(35')	108(8)	121(9)	77(7)	65(7)	57(6)	43(7)
C(36')	109(11)	122(11)	60(9)	61(8)	74(8)	51(9)
O(2')	117(8)	124(9)	102(7)	53(8)	45(7)	44(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **112**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9900	6101	7835	55
H(1B)	11333	6106	8626	55
H(2)	11689	4756	7484	41
H(4)	11578	4043	5589	37
H(5)	9487	3347	4100	38
H(6A)	6837	4038	3928	35
H(6B)	6006	3953	4724	35
H(8)	4251	2364	2576	37
H(10)	4461	-954	1701	53
H(11)	2468	-2374	527	58
H(13)	-241	-477	688	53
H(14)	1733	934	1909	50
H(15A)	-2059	-2089	33	88
H(15B)	-2316	-3062	-983	88
H(15C)	-1526	-1883	-822	88
H(17)	8279	5029	8954	41
H(18)	8022	5411	10513	53
H(19)	5999	4367	10741	55
H(20)	4261	2906	9425	52
H(21)	4523	2493	7862	39
H(23)	5496	1193	6534	32
H(24)	3400	-166	5360	40
H(25)	1760	185	4284	42
H(26)	2158	1893	4395	39
H(27)	4205	3272	5592	31
H(29)	7815	2205	5564	30
H(30)	9882	1549	5474	38
H(31)	11568	1752	6880	48
H(32)	11120	2561	8373	54
H(33)	9078	3261	8487	41
H(34A)	8414	695	3494	104
H(34B)	9661	1318	3159	104

H(34C)	9583	140	3026	104
H(36A)	8499	1146	1471	147
H(36B)	7548	1524	2229	147
H(36C)	6709	592	1171	147
H(34D)	6572	-335	-230	143
H(34E)	5277	-564	275	143
H(34F)	6981	-505	738	143
H(36D)	6576	2265	1215	121
H(36E)	4997	1424	1016	121
H(36F)	5681	1402	135	121



## VII. Références bibliographiques

1. Kharasch, M. S.; Fields, E. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63 (9), 2316-2320.
2. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (12), 4374-4376.
3. Corriu, R. J. P.; Masse, J. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
4. Kumada, M., *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 669-679.
5. Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N., *J. Org. Chem.* **1977**, 42 (10), 1821-1823.
6. Negishi, E., *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15 (11), 340-348.
7. Erdik, E., *Tetrahedron* **1992**, 48 (44), 9577-9648.
8. Hatanaka, Y.; Hiyama, T., *J. Org. Chem.* **1988**, 53 (4), 918-920.
9. Hatanaka, Y.; Hiyama, T., *Synlett* **1991**, 845.
10. Denmark, S. E.; Butler, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (11), 3690-3704.
11. Milstein, D.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (17), 4992-4998.
12. Stille, J. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25 (6), 508-524.
13. Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chem. Rev.* **1995**, 95 (7), 2457-2483.
14. Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D., *Tetrahedron* **2002**, 58 (48), 9633-9695.
15. Hall, D. G., *Boronic Acids*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 2005.
16. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M., *Tetrahedron* **2008**, 64 (14), 3047-3101.
17. Lipshutz, B. H.; Petersen, T. B.; Abela, A. R., *Org. Lett.* **2008**, 10 (7), 1333-1336.
18. Nelson, S. G.; Hilfiker, M. A., *Org. Lett.* **1999**, 1 (9), 1379-1382.
19. Taylor, P. N.; O'Connell, M. J.; McNeill, L. A.; Hall, M. J.; Aplin, R. T.; Anderson, H. L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39 (19), 3456-3460.
20. Nicolaou, K. C.; Boddy, C. N. C.; Bräse, S.; Winssinger, N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38 (15), 2096-2152.
21. Smith, G. B.; Dezeny, G. C.; Hughes, D. L.; King, A. O.; Verhoeven, T. R., *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (26), 8151-8156.
22. Chemler, S. R.; Trauner, D.; Danishefsky, S. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40 (24), 4544-4568.
23. Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chem. Lett.* **1989**, 18 (8), 1405-1408.
24. Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (17), 4020-4028.
25. Doucet, H., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008 (12), 2013-2030.
26. Marion, N.; Nolan, S. P., *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (11), 1440-1449.
27. Martin, R.; Buchwald, S. L., *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (11), 1461-1473.
28. Leadbeater, N. E.; Marco, M., *J. Org. Chem.* **2003**, 68 (14), 5660-5667.
29. Aliprantis, A. O.; Canary, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (15), 6985-6986.

30. Campagne, J.-M.; Prim, D., *Les complexes de palladium en synthèse organique, initiation et guide pratique*. CNRS, Paris ed.; 2001.
31. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 9298-9307.
32. Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F., *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3647-3658.
33. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (4), 972-980.
34. Grushin, V. V.; Alper, H., *Organometallics* **1993**, *12* (5), 1890-1901.
35. Yamamoto, A., *Organotransition Metal Chemistry - fundamental concepts and applications*. Wiley :New York ed.; 1986.
36. Darses, S.; Jeffery, T.; Genet, J.-P.; Brayer, J.-L.; Demoute, J.-P., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (22), 3857-3860.
37. Sengupta, S.; Bhattacharyya, S., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (10), 3405-3406.
38. Taylor, R. H.; Felpin, F.-X., *Org. Lett.* **2007**, *9* (15), 2911-2914.
39. Hubbard, A.; Okazaki, T.; Laali, K. K., *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (1), 316-319.
40. Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (17), 1844-1848.
41. Navarro, O.; Marion, N.; Oonishi, Y.; Kelly, R. A.; Nolan, S. P., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (2), 685-692.
42. Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41* (8), 1290-1309.
43. Fu, G. C., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1555-1564.
44. McGuinness, D. S.; Cavell, K. J., *Organometallics* **2000**, *19* (5), 741-748.
45. Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 4101-4111.
46. Kabalka, G. W.; Namboodiri, V.; Wang, L., *Chem. Commun.* **2001**, 775.
47. Sakurai, H.; Tsukuda, T.; Hirao, T., *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (8), 2721-2722.
48. LeBlond, C. R.; Andrews, A. T.; Sun, Y.; Sowa, J. R., *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1555-1557.
49. Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 14127-14136.
50. Percec, V.; Bae, J.-Y.; Hill, D. H., *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (4), 1060-1065.
51. Lipshutz, B. H.; Butler, T.; Swift, E., *Org. Lett.* **2008**, *10* (5), 697-700.
52. Quasdorf, K. W.; Tian, X.; Garg, N. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14422-14423.
53. Guan, B.-T.; Wang, Y.; Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Shi, Z.-J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14468-14470.

54. Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (40), 11858-11859.
55. Li, J.-H.; Li, J.-L.; Wang, D.-P.; Pi, S.-F.; Xie, Y.-X.; Zhang, M.-B.; Hu, X.-C., *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (6), 2053-2057.
56. Mao, J.; Guo, J.; Fang, F.; Ji, S.-J., *Tetrahedron* **2008**, *64* (18), 3905-3911.
57. Frankland, E.; Duppa, B. F., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *115*, 319.
58. Seaman, W.; Johnson, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53* (2), 711-723.
59. Hawkins, R. T.; Stroup, D. B., *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (4), 1173-1174.
60. Kristensen, J.; Lysen, M.; Vedso, P.; Begtrup, M., *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1435-1437.
61. Brown, H. C.; Cole, T. E., *Organometallics* **1983**, *2* (10), 1316-1319.
62. Li, W.; Nelson, D. P.; Jensen, M. S.; Hoerner, R. S.; Cai, D.; Larsen, R. D.; Reider, P. J., *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (15), 5394-5397.
63. Evans, D. A.; Katz, J. L.; Peterson, G. S.; Hintermann, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (49), 12411-12413.
64. Park, Y. H.; Ahn, H. R.; Canturk, B.; Jeon, S. I.; Lee, S.; Kang, H.; Molander, G. A.; Ham, J., *Org. Lett.* **2008**, *10* (6), 1215-1218.
65. Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N., *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (23), 7508-7510.
66. Murata, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (19), 6458-6459.
67. Ishiyama, T.; Ishida, K.; Miyaura, N., *Tetrahedron* **2001**, *57* (49), 9813-9816.
68. Zhu, W.; Ma, D., *Org. Lett.* **2006**, *8* (2), 261-263.
69. Wilson, D. A.; Wilson, C. J.; Rosen, B. M.; Percec, V., *Org. Lett.* **2008**, *10* (21), 4879-4882.
70. Waltz, K. M.; He, X.; Muhoro, C.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (45), 11357-11358.
71. Huiyuan Chen, J. F. H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38* (22), 3391-3393.
72. Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (3), 390-391.
73. Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (11), 2168-2171.
74. Ishiyama, T.; Miyaura, N., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680* (1-2), 3-11.
75. Boebel, T. A.; Hartwig, J. F., *Tetrahedron* **2008**, *64* (29), 6824-6830.
76. Brown, H. C.; Rao, B. C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (21), 5694-5695.
77. Männig, D.; Nöth, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (10), 878-879.
78. Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J., *Chem. Rev.* **1991**, *91* (6), 1179-1191.
79. PraveenGanesh, N.; d'Hond, S.; Chavant, P. Y., *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (12), 4510-4514.
80. Brown, H. C.; Imai, T., *Organometallics* **1984**, *3* (9), 1392-1395.

81. Brown, H. C.; Imai, T.; Bhat, N. G., *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (26), 5277-5282.
82. Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (20), 4990-4991.
83. Michaelis, A.; Becker, P., *Berichte* **1880**, 13, 58.
84. Sharp, M. J.; Cheng, W.; Snieckus, V., *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28 (43), 5093-5096.
85. Snyder, H. R.; Kuck, J. A.; Johnson, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (1), 105-111.
86. Brown, H. C.; Zweifel, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 (11), 2544-2551.
87. Kuivila, H. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (3), 870-874.
88. Petasis, N. A.; Zavialov, I. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (2), 445-446.
89. Petasis, N. A.; Zavialov, I. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (45), 11798-11799.
90. Yamaoka, Y.; Miyabe, H.; Takemoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (21), 6686-6687.
91. Lou, S.; Schaus, S. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (22), 6922-6923.
92. Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933-2936.
93. Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937-2940.
94. Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941-2944.
95. Surry, D. S.; Buchwald, S. L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47 (34), 6338-6361.
96. Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (11), 1534-1544.
97. Aranyos, A.; Old, D. W.; Kiyomori, A.; Wolfe, J. P.; Sadighi, J. P.; Buchwald, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (18), 4369-4378.
98. Sakai, M.; Hayashi, H.; Miyaura, N., *Organometallics* **1997**, 16 (20), 4229-4231.
99. Takaya, Y.; Ogasawara, M.; Hayashi, T.; Sakai, M.; Miyaura, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (22), 5579-5580.
100. Hayashi, T.; Yamasaki, K., *Chem. Rev.* **2003**, 103 (8), 2829-2844.
101. Defieber, C.; Grützmacher, H.; Carreira, E. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47 (24), 4482-4502.
102. Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, 42 (24), 2768-2770.
103. Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N., *Organometallics* **2004**, 23 (18), 4317-4324.
104. Fischer, F. C.; Havinga, E., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1974**, 93 (1), 21-24.
105. Kuivila, H. G.; Keough, A. H.; Soboczenski, E. J., *J. Org. Chem.* **1954**, 19 (5), 780-783.
106. Roy, C. D.; Brown, H. C., *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (4), 784-790.

107. Kitamura, Y.; Sakurai, A.; Udzu, T.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H., *Tetrahedron* **2007**, 63 (43), 10596-10602.
108. Shintani, R.; Takatsu, K.; Hayashi, T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 46 (20), 3735-3737.
109. Thompson, K. A.; Hall, D. G., *Chem. Commun.* **2000**, (23), 2379-2380.
110. Hong, Z.; Liu, L.; Hsu, C.-C.; Wong, C.-H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45 (44), 7417-7421.
111. Matteson, D. S.; Mah, R. W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (17), 2599-2603.
112. Matteson, D. S., *Chem. Rev.* **1989**, 89 (7), 1535-1551.
113. Stymiest, J. L.; Dutheil, G.; Mahmood, A.; Aggarwal, V. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 46 (39), 7491-7494.
114. Chambers, R. D.; Clark, H. C.; Willis, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (20), 5298-5301.
115. Vedejs, E.; Chapman, R. W.; Fields, S. C.; Lin, S.; Schrimpf, M. R., *J. Org. Chem.* **1995**, 60 (10), 3020-3027.
116. Matteson, D. S.; Kim, G. Y., *Org. Lett.* **2002**, 4 (13), 2153-2155.
117. Darses, S.; Genet, J.-P., *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003 (22), 4313-4327.
118. Molander, G. A.; Ellis, N., *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (4), 275-286.
119. Stefani, H. A.; Cella, R.; Vieira, A. S., *Tetrahedron* **2007**, 63 (18), 3623-3658.
120. Darses, S.; Genet, J.-P., *Chem. Rev.* **2008**, 108 (1), 288-325.
121. Alacid, E.; Naïl jera, C., *Org. Lett.* **2008**, 10 (21), 5011-5014.
122. Molander, G. A.; Biolatto, B., *Org. Lett.* **2002**, 4 (11), 1867-1870.
123. Darses, S.; Genêt, J.-P.; Brayer, J.-L.; Demoute, J.-P., *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38 (25), 4393-4396.
124. Darses, S.; Michaud, G.; Genet, J.-P., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5045-5048.
125. Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J.-P., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999 (8), 1875-1883.
126. Frohn, H.-J.; Adonin, N. Y.; Bardin, V. V.; Starichenko, V. F., *J. Fluor. Chem.* **2002**, 117 (2), 115-120.
127. Molander, G. A.; Ribagorda, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (37), 11148-11149.
128. Molander, G. A.; Sandrock, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**.
129. Musgrave, O. C.; Park, T. O., *Chemistry and Industry* **1955**, 1552.
130. Letsinger, R. L.; Skoog, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (9), 2491-2494.
131. Rettig, S. J.; Trotter, J., *Can. J. Chem.* **1975**, 53 (10), 1393-1401.
132. Howie, R. A.; Musgrave, O. C.; Wardell, J. L., *Main Group Metal Chemistry* **1997**, 20 (11), 723-731.
133. Doidge-Harrison, S. M.; Musgrave, O. C.; Wardell, J. L., *Journal of Chemical Crystallography* **1998**, 28, 361-366.

134. Thadani, A. N.; Batey, R. A.; Lough, A. J., *Acta. Cryst.* **2001**, *E57*, o1010-o1011.
135. Thadani, A. N.; Batey, R. A.; Lough, A. J., *Acta. Cryst.* **2001**, *E57*, o762-o763.
136. Csuk, R.; Hoenig, H.; Romanin, C., *Monat. Chem.* **1982**, *113* (8-9), 1025-1035.
137. Csuk, R.; Müller, N.; Sterk, H., *Zeit. Natur., teil B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40B* (7), 987-989.
138. Weidmann, H.; Zimmerman, H. K. J., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *620*, 4-7.
139. Chandrasekharan, J.; Ramachandran, P. V.; Brown, H. C., *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (25), 5446-5448.
140. Caron, S.; Hawkins, J. M., *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (7), 2054-2055.
141. Brown, H. C.; Vara Prasad, J. V. N.; Gupta, A. K.; Bakshi, R. K., *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (2), 310-311.
142. Alo, B. I.; Kandil, A.; Patil, P. A.; Sharp, M. J.; Siddiqui, M. A.; Snieckus, V.; Josephy, P. D., *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (12), 3763-3768.
143. Iwema Baker, W. I.; Haas, M.; den Hertog, H. J.; Verboom, W.; de Zeeuw, D.; Bruins, A. P.; Reinhoudt, D. N., *J. Org. Chem.* **1994**, *59* (5), 972-976.
144. Martichonok, V.; Jones, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (5), 950-958.
145. Brown, H. C.; Prasad, J. V. N. V., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (8), 2049-2054.
146. Bouillon, A.; Lancelot, J.-C.; Sopkova de Oliveira Santos, J.; Collot, V.; Bovy, P. R.; Rault, S., *Tetrahedron* **2003**, *59* (50), 10043-10049.
147. Hodgson, P. B.; Salingue, F. H., *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 685-687.
148. Yamamoto, Y.; Seko, T.; Rong, F. G.; Nemoto, H., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30* (51), 7191-7194.
149. Yamamoto, Y.; Seko, T.; Nemoto, H., *J. Org. Chem.* **1989**, *54* (20), 4734-4736.
150. Schinazi, R. F.; Prusoff, W. H., *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (6), 841-847.
151. Wolan, A.; Laczynska, A.; Rafinski, Z.; Zaidlewicz, M., *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1* (3), 238-245.
152. Hall, D. G.; Tailor, J.; Gravel, M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38* (20), 3064-3067.
153. Gravel, M.; Bérubé, C. D.; Hall, D. G., *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 228-231.
154. Gravel, M.; Thompson, K. A.; Zak, M.; Berube, C.; Hall, D. G., *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (1), 3-15.
155. Gros, P.; Doudouh, A.; Fort, Y., *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6239-6241.
156. Brown, H. C.; Prasad, J. V. N. V., *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (24), 4526-4530.
157. Alessi, M.; Larkin, A. L.; Ogilvie, K. A.; Green, L. A.; Lai, S.; Lopez, S.; Snieckus, V., *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (5), 1588-1594.
158. Gillis, E. P.; Burke, M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6716-6717.

159. Jones, N. A.; Antoon, J. W.; Bowie, A. L.; Borak, J. B.; Stevens, E. P., *J. Heterocyclic Chem.* **2007**, *44*, 363-367.
160. Diorazio, L. J.; Widdowson, D. A.; Clough, J. M., *Tetrahedron Lett.* **1992**, *48* (37), 8073-8088.
161. Maddaford, S. P.; Keay, B. A., *J. Org. Chem.* **1994**, *59* (22), 6501-6503.
162. Hayashi, T.; Takahashi, M.; Takaya, Y.; Ogasawara, M., *Org. Synth.* **2002**, *79*, 84-92.
163. Kolomeitsev, A. A.; Kadyrov, A. A.; Szczepkowska-Sztolcman, J.; Milewska, M.; Koroniak, H.; Bissky, G.; Barten, J. A.; Röschenthaler, G.-V., *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8273-8277.
164. Billingsley, K. L.; Buchwald, S. L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (25), 4695-4698.
165. Hernández Torres, G.; Choppin, S.; Colobert, F., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (6), 1450-1454.
166. Oh, C. H.; Jung, S. H., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (44), 8513-8516.
167. Frohn, H.-J.; Adonin, N. Y.; Bardin, V. V.; Starichenko, V. F., *J. Fluor. Chem.* **2003**, *122* (2), 195-199.
168. Cristofoli, W. A.; Keay, B. A., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32* (42), 5881-5884.
169. Cristofoli, W. A.; Keay, B. A., *Synlett* **1994**, 625.
170. Oh, C. H.; Reddy, V. R., *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (27), 5221-5224.
171. Takaya, Y.; Ogasawara, M.; Hayashi, T., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (38), 6957-6961.
172. Kobayashi, Y.; Mizojiri, R.; Ikeda, E., *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (16), 5391-5399.
173. Chen, H.; Deng, M.-Z., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603* (2), 189-193.
174. Cammidge, A. N.; Goddard, V. H. M.; Gopee, H.; Harrison, N. L.; Hughes, D. L.; Schubert, C. J.; Sutton, B. M.; Watts, G. L.; Whitehead, A. J., *Org. Lett.* **2006**, *8* (18), 4071-4074.
175. Ciattini, P. G.; Morera, E.; Ortar, G., *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4815-4818.
176. Legros, J.-Y.; Fiaud, J.-C., *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* (51), 7453-7456.
177. Bumagin, N. A.; Bykov, V. V., *Tetrahedron* **1997**, *53* (42), 14437-14450.
178. Winkle, D. D.; Schaab, K. M., *Org. Proc. Res. & Dev.* **2001**, *5* (4), 450-451.
179. Lu, G.; Franzén, R.; Zhang, Q.; Xu, Y., *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (24), 4255-4259.
180. Wang, J. X.; Yang, Y. H.; Wei, B. G., *Synth. Commun.* **2004**, *34* (11), 2063-2069.
181. Matteson, D. S.; Man, H.-W., *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (17), 6047-6051.
182. Yamamoto, Y.; Takizawa, M.; Yu, X.-Q.; Miyaura, N., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (5), 928-931.
183. Yu, X.-Q.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N., *Chem. Asian J.* **2008**, *3* (8-9), 1517-1522.
184. Tsuritani, T.; Strotman, N. A.; Yamamoto, Y.; Kawasaki, M.; Yasuda, N.; Mase, T., *Org. Lett.* **2008**, *10* (8), 1653-1655.

185. Turner, W. R.; Suto, M. J., *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34* (2), 281-284.
186. Piers, E.; Jean, M.; Marrs, P. S., *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (43), 5075-5078.
187. Luithle, J. E. A.; Pietruszka, J., *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (22), 8287-8297.
188. Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (1), 158-163.
189. Ng, D. K. P.; Luh, T. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (25), 9119-9121.
190. Ogle, C. A.; Black, K. C.; Sims, P. F., *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (12), 3499-3503.
191. Corey, E. J.; Eckrich, T. M., *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25* (23), 2415-2418.
192. Pietruszka, J., *Chem. Rev.* **2003**, *103* (4), 1051-1070.
193. Hohn, E.; Pietruszka, J.; Solduga, G., *Synlett* **2006**, 1531-1534.
194. Luithle, J. E. A.; Pietruszka, J., *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (26), 9194-9200.
195. Simmons, H. E.; Smith, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (19), 5323-5324.
196. Lebel, H.; Marcoux, J.-F.; Molinaro, C.; Charette, A. B., *Chem. Rev.* **2003**, *103* (4), 977-1050.
197. Zhou, S.-M.; Deng, M.-Z.; Xia, L.-J.; Tang, M.-H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37* (20), 2845-2847.
198. Rossi, R.; Carpita, A.; Ribecai, A.; Mannina, L., *Tetrahedron* **2001**, *57* (14), 2847-2856.
199. Fang, G.-H.; Yan, Z.-J.; Deng, M.-Z., *Org. Lett.* **2004**, *6* (3), 357-360.
200. Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (24), 7198-7199.
201. Chen, H.; Deng, M.-Z., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, (10), 1609-1613.
202. Yao, M.-L.; Deng, M.-Z., *New J. Chem.* **2000**, *24* (6), 425-428.
203. Charette, A. B.; Mathieu, S.; Fournier, J.-F., *Synlett* **2005**, (11), 1779-1782.
204. Wallace, D. J.; Chen, C.-Y., *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6987-6990.
205. Lemhadri, M.; Doucet, H.; Santelli, M., *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 121-128.
206. Peters, D.; Hornfeldt, A.-B.; Gronowitz, S., *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 1629.
207. Soderquist, J. A.; Huertas, R.; Leon-Colon, G., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (22), 4251-4255.
208. Molander, G. A.; Gormisky, P. E., *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (19), 7481-7485.
209. Simmons, H. E.; Smith, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (16), 4256-4264.
210. Shank, R.; Shechter, H., *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (11), 1825-1826.
211. Denmark, S. E.; O'Connor, S. P., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (3), 584-594.
212. Rawson, D. J.; Meyers, A. I., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32* (19), 2095-2098.
213. Cunico, R. F.; Kuan, C. P., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 89-93.
214. Freeman, P. K.; Hutchinson, L. L., *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1849.
215. Lusch, M. J.; Woller, K. R.; Keller, A. M.; Turk, M. C., *Synthesis* **2005**, (4), 551-554.

216. Ramón, D. J.; Yus, M., *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, (2), 225-237.
217. Cahiez, G.; Martin, A.; Delacroix, T., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40 (35), 6407-6410.
218. Gomez, C.; Ruiz, S.; Yus, M., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1397-1400.
219. Wang, Y.-C.; Georghiou, P. E., *Org. Lett.* **2002**, 4 (16), 2675-2678.
220. Han, X.; Stoltz, B. M.; Corey, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (33), 7600-7605.
221. Casado, A. L.; Espinet, P., *Organometallics* **2003**, 22 (6), 1305-1309.
222. Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43 (9), 1132-1136.
223. Willis, D. M.; Strongin, R. M., *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41 (33), 6271-6274.
224. Wright, S. W.; Hageman, D. L.; McClure, L. D., *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (20), 6095-6097.
225. von E. Doering, W.; Hoffmann, A. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (23), 6162-6165.
226. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, 100 (1), 39-92.
227. Fischer, E. O.; Maasböl, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3 (8), 580-581.
228. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (19), 6463-6466.
229. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 (10), 1121-1123.
230. Nair, V.; Bindu, S.; Sreekumar, V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43 (39), 5130-5135.
231. Heinemann, C.; Muller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (8), 2023-2038.
232. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (1), 361-363.
233. Arduengo, A. J.; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakasha, T. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (52), 12742-12749.
234. Wanzlick, H. W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, 1 (2), 75-80.
235. Boehme, C.; Frenking, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (8), 2039-2046.
236. Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (44), 11027-11028.
237. Arduengo, A. J. Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts. US 5,077,414, 1991.
238. Nolan, S. P. Synthesis of 1,3 distributed imidazolium salts. US 7,109, 348, 2006.
239. Saba, S.; Brescia, A.-M.; Kaloustian, M. K., *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32 (38), 5031-5034.
240. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **1999**, 1 (6), 953-956.
241. Kuhn, K. M.; Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **2008**, 10 (10), 2075-2077.

242. Liao, C.-Y.; Chan, K.-T.; Zeng, J.-Y.; Hu, C.-H.; Tu, C.-Y.; Lee, H. M., *Organometallics* **2007**, *26* (7), 1692-1702.
243. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5530-5534.
244. Kuhn, N.; Kratz, T., *Synthesis* **1993**, 561.
245. Yang, D.; Chen, Y.-C.; Zhu, N.-Y., *Org. Lett.* **2004**, *6* (10), 1577-1580.
246. Nyce, G. W.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L., *Chem.Eur. J.* **2004**, *10* (16), 4073-4079.
247. Tudose, A.; Delaude, L.; André, B.; Demonceau, A., *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8529-8533.
248. Rigby, J. H.; Wang, Z., *Org. Lett.* **2002**, *4* (24), 4289-4291.
249. Enders, D.; Balensiefer, T., *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (8), 534-541.
250. Matsumoto, Y.; Tomioka, K., *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5843-5846.
251. Suzuki, Y.; Toyota, T.; Imada, F.; Sato, M.; Miyashita, A., *Chem. Commun.* **2003**, (11), 1314-1315.
252. Nyce, G. W.; Lamboy, J. A.; Connor, E. F.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L., *Org. Lett.* **2002**, *4* (21), 3587-3590.
253. Singh, R.; Kissling, R. M.; Letellier, M.-A.; Nolan, S. P., *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (1), 209-212.
254. Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7* (2), 141-142.
255. Crabtree, R. H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
256. Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihailios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459* (1-2), 177-184.
257. Perrin, L.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Loch, J.; Crabtree, R. H., *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (23), 5806-5811.
258. Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2485-2495.
259. Frohlich, N.; Pidun, U.; Stahl, M.; Frenking, G., *Organometallics* **1997**, *16* (3), 442-448.
260. Boehme, C.; Frenking, G., *Organometallics* **1998**, *17* (26), 5801-5809.
261. Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., *Organometallics* **1999**, *18* (12), 2370-2375.
262. Schwarz, J.; Böhm, V. P. W.; Gardiner, M. G.; Grosche, M.; Herrmann, W. A.; Hieringer, W.; Raudaschl-Sieber, G., *Chem.Eur. J.* **2000**, *6* (10), 1773-1780.
263. Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A., *Chem.Eur. J.* **2000**, *6* (6), 1017-1025.
264. Miao, W.; Chan, T. H., *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39* (12), 897-908.
265. Miao, W.; Chan, T. H., *Org. Lett.* **2003**, *5* (26), 5003-5005.

266. Crudden, C. M.; Allen, D. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
267. Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (9), 2546-2558.
268. Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.
269. Türkmen, H.; Cetinkaya, B., *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3749-3759.
270. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F., *Organometallics* **1993**, *12* (9), 3405-3409.
271. Garrison, J. C.; Youngs, W. J., *Chem. Rev.* **2005**, *105* (11), 3978-4008.
272. Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (12), 2674-2678.
273. Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
274. Wang, R.; Twamley, B.; Shreeve, J. n. M., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (1), 426-429.
275. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (21), 2371-2374.
276. Herrmann, W. A.; Öfele, K.; v. Preysing, D.; Schneider, S. K., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687* (2), 229-248.
277. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39* (16), 2903-2906.
278. Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Grosche, M.; Reisinger, C.-P.; Weskamp, T., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 616-628.
279. Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P., *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1511-1514.
280. Stauffer, S. R.; Lee, S.; Stambuli, J. P.; Hauck, S. I.; Hartwig, J. F., *Org. Lett.* **2000**, *2* (10), 1423-1426.
281. Eckhardt, M.; Fu, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (45), 13642-13643.
282. Grasa, G. A.; Nolan, S. P., *Org. Lett.* **2001**, *3* (1), 119-122.
283. Espinet, P.; Echavarren, A. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43* (36), 4704-4734.
284. Böhm, V. P. W.; Weskamp, T.; Gstöttmayr, C. W. K.; Wolfgang A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39* (9), 1602-1604.
285. Wolf, J.; Labande, A.; Daran, J.-C.; Poli, R., *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 433-443.
286. Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (18), 3387-3389.
287. Frisch, A. C.; Rataboul, F.; Zapf, A.; Beller, M., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687* (2), 403-409.

288. Lee, H. M.; Smith, Dale C.; He, Z.; Stevens, E. D.; Yi, C. S.; Nolan, S. P., *Organometallics* **2001**, *20* (4), 794-797.
289. Sprengers, J. W.; Wassenaar, J.; Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Elsevier, C. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44* (13), 2026-2029.
290. Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., *Organometallics* **1999**, *18* (25), 5375-5380.
291. Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (1), 100-110.
292. Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (4), 749-750.
293. Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O. R., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (15), 3236-3253.
294. Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (34), 8168-8179.
295. Zaja, M.; Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Rivard, M.; Buschmann, N.; Jiricek, J.; Blechert, S., *Tetrahedron* **2003**, *59* (34), 6545-6558.
296. Dragutan, V.; Dragutan, I.; Demonceau, A., *Platinum Metals Rev.* **2005**, *49* (3), 123-137.
297. Ritter, T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (36), 11768-11769.
298. Boydston, A. J.; Xia, Y.; Kornfield, J. A.; Gorodetskaya, I. A.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12775-12782.
299. Clark, D. A.; Clark, J. R.; Diver, S. T., *Org. Lett.* **2008**, *10* (10), 2055-2058.
300. Perry, M. C.; Burgess, K., *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14* (8), 951-961.
301. Perry, M. C.; Cui, X.; Powell, M. T.; Hou, D.-R.; Reibenspies, J. H.; Burgess, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (1), 113-123.
302. He, M.; Uc, G. J.; Bode, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (47), 15088-15089.
303. Källström, K.; Andersson, P. G., *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (42), 7477-7480.
304. Chianese, A. R.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2005**, *24* (18), 4432-4436.
305. Clayton, J. W. J., *Fluorine Chem. Rev.* **1967**, *1*, 197-252.
306. Scott, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (12), 4090-4093.
307. Horvath, I. T., *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (10), 641-650.
308. de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J., *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37-41.
309. Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (13), 3133-3143.
310. Horvath, I. T.; Rabai, J., *Science* **1994**, *266*, 72-75.
311. Curran, D. P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37* (9), 1174-1196.
312. Barthel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587-605.
313. Zhang, W., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (5), 2531-2556.

314. Gladysz, J. A.; Curran, D. P.; Horvath, I. T., *Handbook of Fluorous Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: 2005.
315. Kimoto, H.; Fujii, S.; Cohen, L. A., *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (15), 2867-2872.
316. Chen, Q.-Y.; Qiu, Z.-M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1240-1241.
317. Bonhote, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M., *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (5), 1168-1178.
318. Merrigan, T. L.; Bates, E. D.; Dorman, S. C.; Jr., J. H. D., *Chem. Commun.* **2000**, (20), 2051-2052.
319. Lu, C.; VanDerveer, D.; DesMarteau, D. D., *Org. Lett.* **2008**, *10* (24), 5565-5568.
320. Xu, L.; Chen, W.; Bickley, J. F.; Steiner, A.; Xiao, J., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 409-416.
321. McGrandle, S.; Saunders, G. C., *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 451-455.
322. Burling, S.; Mahon, M. F.; Reade, S. P.; Whittlesey, M. K., *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3761-3767.
323. Dioumaev, V. K.; Bullock, R. M. Recyclable catalysts methods of making and using the same. US 20050075504, 2005.
324. Fukuyama, T.; Arai, M.; Matsubara, H.; Ryu, I., *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (23), 8105-8107.
325. Herrmann, W. A.; Kocher, C.; Goosen, L. Process for preparing heterocyclic carbenes. US006025496, 2000.
326. Huisgen, R., *1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry*. A. Padwa ed.; Wiley, New York: 1984.
327. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (11), 2004-2021.
328. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (1), 51-68.
329. Díez-González, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., *Chem.Eur. J.* **2006**, *12* (29), 7558-7564.
330. Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G., *Dalton Trans.* **2003**, (22), 4275-4281.
331. Fei, Z.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., *Organometallics* **2004**, *23* (7), 1622-1628.
332. Szonyi, F.; Cambon, A., *J. Fluor. Chem.* **1989**, *42* (1), 59-68.
333. Kaleta, Z.; Egyed, O.; Soos, T., *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3* (12), 2228-2230.
334. Smith, P. A. S.; Brown, B. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (6), 2438-2441.
335. Szönyi, F.; Guennouni, F.; Cambon, A., *J. Fluor. Chem.* **1991**, *55*, 85-92.

336. Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Spiegler, M., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557* (1), 93-96.
337. Hon, Y.-S.; Lee, C.-F.; Chen, R.-J.; Szu, P.-H., *Tetrahedron* **2001**, *57* (28), 5991-6001.
338. Yamamoto, Y.; Seko, T.; Rong, F.; Nemoto, H., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30* (51), 7191-7194.
339. Li, G.; Wang, X.; Li, J.; Zhao, X.; Wang, F., *Tetrahedron* **2006**, *62* (11), 2576-2582.
340. Heinrich, M. R.; Blank, O.; Ullrich, D.; Kirschstein, M., *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (25), 9609-9616.
341. Fairlamb, I. J. S.; Kapdi, A. R.; Lee, A. F., *Org. Lett.* **2004**, *6* (24), 4435-4438.
342. Cella, R.; Cunha, R. L. O. R.; Reis, A. E. S.; Pimenta, D. C.; Klitzke, C. F.; Stefani, H. A., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (1), 244-250.
343. Rasmussen, L. K.; Begtrup, M.; Ruhland, T., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (3), 1230-1232.
344. Cahiez, G.; Luart, D.; Lecomte, F., *Org. Lett.* **2004**, *6* (24), 4395-4398.
345. Echavarren, A. M.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (18), 5478-5486.
346. Tojo, K.; Aoki, Y.; Yasutake, M.; Hirose, T., *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127* (4-5), 620-626.
347. Endo, Y.; Shudo, K.; Okamoto, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (23), 6393-6397.
348. Dolman, S. J.; Gosselin, F.; O'Shea, P. D.; Davies, I. W., *Tetrahedron* **2006**, *62* (21), 5092-5098.
349. Standaert, R. F.; Park, S. B., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (21), 7952-7966.

## Résumé

Les réactions de couplage carbone-carbone sont des réactions essentielles en chimie organique. Parmi les différentes approches métallo-catalysées, la réaction de Suzuki-Miyaura est celle qui a connu un développement industriel et académique parmi les plus importants, car elle présente de nombreux avantages par rapport aux autres réactions de couplage existantes. Cependant, les acides boroniques utilisés classiquement dans cette réaction présentent des problèmes de stabilité. C'est pourquoi d'autres partenaires de couplage ont été élaborés et utilisés avec succès à la place de ces acides. Parmi les différents partenaires mis au point, les dioxazaborocanes, obtenus par condensation de la diéthanolamine sur un acide boronique, se sont avérés être d'excellents alternatives aux acides boroniques, notamment grâce à leur purification très simple à mettre en œuvre, et à leur exceptionnelle stabilité. Dans le cadre d'une collaboration avec un partenaire industriel, nous nous sommes intéressés à la synthèse « one-pot » et à la structure de ces composés, aussi bien en série alkyle qu'en série aryle. Nous avons alors mis au point des conditions de couplage de ces différents composés, aussi bien sur des dérivés halogénés que sur des sels de diazonium, et permettant d'obtenir d'excellents rendements de réaction.

En plus du développement de nouveaux partenaires borés, nous nous sommes également intéressés à la synthèse de nouveaux ligands et des complexes de palladium correspondants pour catalyser la réaction de Suzuki-Miyaura. Afin d'obtenir des complexes organométalliques extrêmement robustes, nous avons choisi de développer des ligands bidentates comportant un motif carbène N-hétérocyclique et un motif triazole relié entre eux par un bras méthylène, notamment grâce à la réaction de Huisgen. Les complexes mixtes carbène-phosphine correspondants ont alors pu être obtenus avec de bons rendements. Les tests catalytiques, effectués avec deux complexes de palladium sur la réaction de Suzuki-Miyaura, ont été très concluants, puisque ces catalyseurs permettent d'obtenir des rendements de couplage quantitatifs avec des temps de réaction très courts et des charges catalytiques très faibles.

## Abstract

Carbon-carbon bond formation is a fundamental reaction in organic chemistry. Among the different transition-metal catalysed cross-coupling reactions, the Suzuki-Miyaura reaction is known as one of the most efficient and popular method in academic laboratories and at an industrial level. However, the classically used boronic acids are not very stable. That's why new boronated coupling partners have been developed and successfully used in this type of reaction. Among these new compounds, dioxazaborocanes, obtained by condensation of diethanolamine on boronic acids, are a very good choice, because of their simple purification and their exceptional stability. We developed with our industrial partner a new one-pot synthesis of these derivatives, and then, studied their structure in solution and in a solid state. We also tested different catalytic conditions to obtain the cross-coupling products with excellent yields from halogenated compounds or diazonium salts.

We were also interested in developing new ligands and the corresponding palladium complexes to catalyse the Suzuki-Miyaura reaction. In order to get very strong ligand-metal complexes, we chose to develop bidentate ligands, containing an N-heterocyclic carbene and a triazole ring linked by a methylene, by using the Huisgen reaction. The corresponding palladium complexes were then synthesized with good yields. These complexes are excellent catalysts, since we could obtain cross-coupling products in quantitative yields with very low catalyst loading and in very short reaction times.

## Mots-clés

Réaction de Suzuki-Miyaura, couplage C-C, dérivés borés, dioxazaborocanes, complexes de palladium, réaction de Huisgen, ligands bidentates, ligands fluorés, tests catalytiques.