



HAL
open science

Nouveaux ligands donneurs mixtes contenant un atome de phosphore sp^2 .

Nicolas Seeboth

► **To cite this version:**

Nicolas Seeboth. Nouveaux ligands donneurs mixtes contenant un atome de phosphore sp^2 .. Chimie. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT : . pastel-00002310

HAL Id: pastel-00002310

<https://pastel.hal.science/pastel-00002310>

Submitted on 29 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Palaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Nicolas SEEBOTH

Nouveaux ligands donneurs mixtes contenant un ou des atomes de phosphore sp^2 .

Thèse soutenue le 27 septembre 2005 devant le jury composé de :

Michel PFEFFER
Annie-Claude GAUMONT
Régis REAU
Duncan CARMICHAEL

Directeur de recherche au CNRS
Professeur à l'université de Caen
Professeur à l'université de Rennes
Chargé de recherche au CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé lors de ma thèse que j'ai effectuée au laboratoire DCPH. Il a été rendu possible grâce à l'aide considérable que j'y ai reçue.

Je voudrais tout d'abord remercier le Dr Duncan Carmichael qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de DEA. Au cours de ces quatre années passées au laboratoire, il a su m'apprendre une petite partie de ses vastes connaissances pratiques et encyclopédiques sans jamais compter son temps. Je le remercie d'avoir su me guider sans jamais s'imposer, de m'avoir toujours poussé à comprendre et de m'avoir systématiquement poussé vers l'excellence. Je le remercie enfin pour le temps qu'il a passé à préparer un certain nombre de précurseurs à l'échelle parfois semi industrielle. Il a su me donner le goût et me montrer l'élégance de ces expériences en réacteurs de plusieurs litres.

Je tiens aussi à remercier le Pr François Mathey qui m'a accueilli au laboratoire, qui m'a donné un avant goût de la recherche en me proposant un stage d'option scientifique à Munich et qui a confirmé mon goût pour le milieu industriel en me proposant de suivre les 101èmes cours d'étés de BASF.

Merci aussi au Pr Pascal le Floch qui a insufflé son dynamisme au laboratoire. Je le remercie aussi pour le temps qu'il a pris pour calculer ces lourds complexes de rhodium et de phosphamétallocènes. Un grand merci au Dr Louis Ricard pour la résolution des structures cristallographiques et pour m'avoir appris les rudiments de la manipulation des programmes de résolution.

Au Dr Michel Pfeffer, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, aux Pr. Annie-Claude Gaumont et Régis Réau qui ont accepté de rapporter ce travail, j'adresse mes plus sincères remerciements.

J'ai eu la chance de commencer ce travail avec le Dr. Jürgen Klankermayer, un post doc extraordinaire, et cette collaboration de tous les moments a vraiment permis à ce sujet de démarrer. Son expertise dans de nombreux domaines transparait dans ce travail. Un exemple parmi d'autres : un certain nombre de cristallisations ardues, effectuées en un tournemain, l'ont été grâce à lui et j'espère ne pas avoir oublié de le citer à chaque fois que nécessaire. Un grand merci aussi à Yves Cabon pour nous avoir apporté toute son aide lors de l'organisation de la réunion du réseau européen DACCORD au printemps 2005, pour avoir passé beaucoup de temps pour faire des calculs DFT et pour la relecture. Merci aussi au Dr Marek Stankevič pour son énergie et son initiative extraordinaires. Je suis heureux de voir qu'il continue ce sujet avec brio et passion.

Je souhaite aussi remercier le Dr. John Brown de m'avoir accueilli dans le cadre de trois mois de stage Marie Curie au Dyson Perrins Laboratory d'Oxford, et de m'avoir laissé une très grande liberté de recherche avec les meilleurs outils et compétences disponibles. J'ai pu ainsi profiter pleinement de leur merveilleux service de RMN et sans doute rester plus de temps que raisonnable sur les 500 MHz où j'ai beaucoup appris des Dr Tim Claridge et Barbara Odell, qui ont passé de leur temps précieux avec moi. Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe de John qui ont fait de ces trois mois un moment extrêmement enrichissant.

Mes remerciements vont naturellement à l'ensemble des membres passés et présents du laboratoire qui ont contribué à créer des conditions propices à ce travail. Je préfère ne citer personne pour n'en oublier aucun.

Un merci particulier à Marjolaine Doux, avec qui j'ai partagé nombre de trajets de RER, pour l'aide qu'elle m'a apportée et surtout pour son amitié.

A tous mes amis et familles qui m'ont supporté et qui m'ont apporté une vie riche et intense en dehors du laboratoire.

Et enfin pour son soutien constant et surtout car tout ce travail n'aurait pas eu ce goût là sans elle, je voulais remercier Nathalie du plus profond de mon cœur.

Abbréviations employées

| | |
|------------------|--|
| 18C6 | 18 Crown 6 : 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadécane |
| AIBN | azabis(isobutyronitrile) |
| BINAP | 2,2'-Bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène |
| BOX | bis(oxazoline) |
| BSA | <i>N,O</i> -Bis(triméthylsilyl)acétamide |
| COD | cycloocta-1,5-diène |
| Cp | cyclopentadiényl |
| Cp' | 1,3,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadiényl |
| Cp* | 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényl |
| Cp*H | 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène |
| DABCO | 1,4-diaza-bicyclo[2,2,2]octane |
| DCM | dichlorométhane |
| <i>de</i> | excès diastéréoisomérique |
| DME | 1,2-diméthoxyéthane |
| DMPK | 3,4-diméthylphospholure de potassium |
| DPCB | diphosphinidèncyclobutène |
| dppb | 1,4-diphénylphosphinobutane |
| dppe | 1,2-diphénylphosphinoéthane |
| dppf | 1,1'-diphénylphosphinoferrocène |
| dppp | 1,3-diphénylphosphinopropane |
| <i>e</i> | charge élémentaire |
| <i>ee</i> | excès énantiomérique |
| eq. | équivalents |
| ESC | électrode standard au calomel |
| éter | dans les cas non définis, diéthyléter par défaut |
| Fc/FcH | ferrocényl/ferrocène |
| GC | chromatographie gazeuse |
| HPLC | chromatographie liquide haute performance |
| Kryptofix 2,2,2® | 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo [8.8.8] hexacosane |
| MOM | méthoxyméthyl |
| MQ/MM | mécanique quantique/mécanique moléculaire |
| PCym | phosphacymantrène ou phosphacymantrényl |
| PFc | phosphaferrocène ou phosphaferrocényl. (R_{PFc}) est utilisée pour décrire la configuration absolue (<i>R</i>) de la chiralité planaire autour du phosphaferrocène |
| PMc | phosphamétallocène |
| ppm | parties par millions |
| PRc | phospharuthénocène ou phospharuthénocényl. (R_{PRc}) est utilisée pour décrire la configuration absolue (<i>R</i>) de la chiralité planaire autour du phospharuthénocène |
| Rc/RcH | ruthénocényl/ruthénocène |
| RMN | résonance magnétique nucléaire |
| Rt | temps de rétention |
| TA | température ambiante |
| TBS | <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle |
| THF | tétrahydrofurane |
| THP | tetrahydropyrane ou tétrahydropyranyle |
| TiPS | triisopropylsilyle |
| TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine |
| TMS | triméthylsilyl |
| TMSCl, TMSI | chlorotriméthylsilane, iodotriméthylsilane |
| TOF | fréquence de rotation |
| TON | nombre de rotations |

Table des matières

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : PHOSPHAMETALLOCENES, RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE. | 3 |
| 1. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES PHOSPHAMETALLOCÈNES | 4 |
| 1.1. Préparation des phospholes | 4 |
| 1.1.1. A partir d'un diène : synthèse de McCormack | 4 |
| 1.1.2. Addition d'une phosphine sur un diyne | 5 |
| 1.1.3. A partir de métallacycles et leurs dérivés | 6 |
| 1.2. Anions phospholures | 6 |
| 1.2.1. Synthèse | 6 |
| 1.2.2. Propriétés des anions phospholures | 11 |
| 1.3. Complexes η^5 -phospholyles | 12 |
| 1.3.1. Synthèse des complexes η^5 -phospholyles ^{[30] [97]} | 12 |
| 1.3.2. Propriétés électroniques des complexes η^5 -phospholyle. Analyse théorique ... | 14 |
| 1.3.3. Réactivité des complexes η^5 -phospholyles | 16 |
| 1.3.4. Synthèse de complexes η^5 -phospholyl énantiopurs | 17 |
| 2. APPLICATIONS CATALYTIQUES DU PHOSPHORE SP ² | 20 |
| 2.1. Phosphaalcènes | 20 |
| 2.2. Phosphinines | 23 |
| 2.3. Complexes η^5 -phospholyles | 23 |
| 3) PRÉSENTATION DU SUJET | 31 |
| 4) BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION | 33 |
| | |
| CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES PHOSPHARUTHÉNOCÈNES ESTER DE MENTHYLE ET DES COMPOSÉS APPARENTES | 39 |
| 1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE | 39 |
| 1.1. Accès synthétique aux phosphamétallocènes centrés sur un métal de transition "tardif" différent du fer | 39 |
| 1.2. Groupement encombrant et fonctionnalisable | 40 |
| 1.3. Protection stérique réversible | 41 |
| 1.4. Conclusion | 42 |
| 2. RESULTATS | 42 |
| 2.1. Introduction | 42 |
| 2.2. 2-[carboxy-(–)-menthyl]phospholures de potassium | 44 |
| 2.2.1. Synthèse | 44 |
| 2.2.2. Étude structurale d'un [carboxy-(–)-menthyl]phospholure. Comparaison avec un phospholure simple. | 45 |
| a) Structure de l'anion 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium non coordonné et non solvato | 46 |
| b) Influence de l'ester sur les paramètres structuraux | 47 |
| 2.2.3. Étude théorique ^[7] | 49 |
| a) Introduction | 49 |
| b) Résultats | 50 |
| 2.2.4. Propriétés chimiques des 2-[carboxy-(–)-menthyl] phospholures de potassium. Effet du groupement ester. | 53 |
| 2.3. Synthèse et structures de 2-ester-phospharuthénocènes | 54 |

| | |
|---|----|
| a) Etudes préliminaires de la synthèse de 2-ester-phosparuthénocènes..... | 55 |
| b) Optimisation de la synthèse du phosparuthénocène ester II-24..... | 56 |
| c) Séparation des diastéréomères II-24a et II-24b..... | 56 |
| 2.4. Généralisation..... | 57 |
| a) 5-H-phosparuthénocène II-43..... | 57 |
| b) Phosphaferrocènes ^[29] | 58 |
| c) Phosphacymantrènes II-47..... | 60 |
| d) Analyse RMN..... | 62 |
| 2.5. Stabilité des phosphamétallocènes..... | 64 |
| 3. PERSPECTIVE : AMELIORATION DE LA DIASTEREOSELECTIVITE..... | 64 |
| 4. CONCLUSION..... | 65 |
| 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 67 |

CHAPITRE III : ELABORATION DES PHOSPHARUTHENOCENES ESTER DE MENTHYLE..... 69

| | |
|---|----|
| 1. REDUCTION DE LA FONCTION ESTER DE MENTHYLE..... | 69 |
| 1.1 Phosparuthénocène méthanol..... | 69 |
| 1.2 Cation phosparuthénocène méthylum..... | 70 |
| 1.2.1 Dérivés des phosphaferrocènes et métallocènes méthylum..... | 70 |
| a) Cations métallocènes méthylum..... | 70 |
| b) Phosphaferrocènes..... | 71 |
| 1.2.2 Synthèse et propriétés d'un cation phosparuthénocène méthylum..... | 73 |
| a) Synthèse du cation..... | 73 |
| b) Chimie redox du cation phosparuthénocène méthylum..... | 73 |
| 1.3. Réduction complète du carbocation phosparuthénocène méthylum..... | 75 |
| 2. HYDROLYSE DES PHOSPHAMETALLOCENES ESTER..... | 76 |
| 3. SUBSTITUTIONS ELECTROPHILES AROMATIQUES SUR LES METALLOCENES ET PHOSPHAMETALLOCENES..... | 79 |
| 3.1. Rappel bibliographique..... | 79 |
| 3.1.1. Benzoylation des métallocènes..... | 79 |
| 3.1.2. Substitutions électrophiles aromatiques sur les phosphamétallocènes..... | 80 |
| 3.2 Acylation de Friedel et Crafts des phosparuthénocènes..... | 80 |
| 3.3. Formylation de Vilsmeier des phosparuthénocènes..... | 81 |
| 3.4. Préparation d'un aldéhyde énantiopur..... | 83 |
| 3.4.1. Un phosparuthénocène aldéhyde énantiopur..... | 83 |
| 3.4.2 Résolution de l'aldéhyde racémique..... | 83 |
| 4. CONCLUSION..... | 84 |
| 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 85 |

CHAPITRE IV : ELABORATION, SYNTHÈSE DE LIGANDS 87

| | |
|---|----|
| 1. LIGANDS PHOSPHAMETALLOCENES PHOSPHINES..... | 87 |
| - modification du schéma de substitution du pont du phosphamétallocène-CH ₂ -PR ₂ | 88 |
| - modification des groupements R de la phosphine du phosphamétallocène-CH ₂ -PR ₂ | 90 |
| 1.1. Phosphamétallocènes-phosphines..... | 90 |
| 1.2 Phosparuthénocènes-phosphines modifiés..... | 91 |
| 1.2.1. Dérivé di- <i>o</i> -tolylphosphonium..... | 91 |
| 1.2.2. Phosparuthénocène-méthyl-dialkylphosphines..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| a) Dérivé dicyclohexylphosphine..... | 91 |
| b) Dérivé tert-butylméthylphosphine borane | 91 |
| c) di-tert-butylphosphine borane | 94 |
| 1.2.3. Modification du pont phospharuthénocène-CH ₂ -PR ₂ | 94 |
| a) Formation du chlorure d'acide et réaction avec le grignard de méthyle | 95 |
| b) Préparation du phospharuthénocène diphénylphosphonium IV-37 | 96 |
| 1.3. Vers des ligands bifonctionnels..... | 96 |
| 2. COMPLEXES BIS(PHOSPHARUTHENOCENES)..... | 97 |
| 3. PHOSPHARUTHENOCENES OXAZOLINES | 100 |
| 3.1. Homologation du carbocation III-19 | 100 |
| 3.2. Synthèse des oxazolines..... | 101 |
| 4.6. PHOSPHARUTHENOCENES BIARYLES..... | 103 |
| 4.6.1 Introduction..... | 103 |
| 4.6.2. Caractérisation RMN et structurale..... | 104 |
| 4.6.3. Evaluation de la barrière énergétique de la rotation du groupement méthoxynaphtyle des phosphamétalloènes II-10 et IV-74 | 107 |
| a) Expériences EXSY 2D ³¹ P | 107 |
| b) Expériences ¹ H..... | 109 |
| 4.6.5. Synthèse de nouveaux composés phospharuthénocènes contenant un groupement naphtyle..... | 111 |
| 4.7. PERSPECTIVES | 117 |
| 4.8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 119 |

CHAPITRE V : CHIMIE DE COORDINATION DES PHOSPHARUTHENOCENES. TESTS CATALYTIQUES..... 123

| | |
|---|-----|
| 1. CHIMIE DE COORDINATION DES PHOSPHARUTHENOCENES | 123 |
| 1.1 Complexes de phosphamétalloènes et de platine(II) | 123 |
| 1.1.1. Complexes de phospharuthénocènes monodentes du type [PtCl ₂ (PEt ₃)(phospharuthénocène)]..... | 123 |
| 1.1.2 Complexes de platine(II) avec les phospharuthénocènes bidentes IV-49 et IV-37127 | |
| 1.2 Complexe du palladium (II) | 129 |
| 1.3 Complexes du rhodium (I)..... | 131 |
| 1.3.1. Synthèse des complexes [Rh(COD)(phospharuthénocène)]BF ₄ | 131 |
| 1.3.2. Analyse RMN ³¹ P des complexes [Rh(COD)(phospharuthénocène)]BF ₄ | 132 |
| 1.3.3. Analyse structurale des complexes [Rh(COD)(phosphamétalloène)]BF ₄ | 134 |
| a) Analyse des longueurs de liaison et angles autour de l'atome Rh :..... | 136 |
| i) Comparaisons au sein de la classe des phosphamétalloènes..... | 136 |
| ii) Comparaisons avec d'autres complexes [Rh(C=C) ₂ (PP)] ⁺ | 137 |
| b) Analyse de la géométrie du pont PRc-CH ₂ -PPh ₂ et du positionnement des phényles du PPh ₂ | 138 |
| 1.3.4. Calcul ONIOM MQ/MM et DFT sur les structures V-18 et V-19 {complexes Rh(I)} | 139 |
| a) Calcul ONIOM..... | 139 |
| b) Calcul DFT..... | 141 |
| 2. HYDROGENATION DE DERIVES DE L'ACIDE α-ACETAMIDOCINNAMIQUE..... | 142 |
| 5.2.1. Influence du métal central sur les excès énantiomériques..... | 145 |
| 5.2.2. Influence du métal du phosphamétalloène sur les activités | 146 |
| 3. AUTRES REACTIONS TESTEES..... | 148 |
| 3.1. Hydrogénation de β-cétoesters | 148 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. <i>Itaconates</i> | 149 |
| 3.3. <i>Hydroboration-oxydation</i> | 149 |
| 3.4. <i>Hydrogénation d'acides déhydroaminés β</i> | 150 |
| 4. CONCLUSION | 150 |
| 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : | 151 |
| CHAPITRE VI : CONCLUSION | 155 |
| 1. RESULTATS..... | 155 |
| 2. PERSPECTIVES | 155 |
| CHAPITRE VII : PARTIE EXPERIMENTALE | 157 |
| PRECURSEURS | 158 |
| SUBSTRATS POUR LA CATALYSE | 160 |
| CHAPITRE II | 161 |
| CHAPITRE III | 168 |
| CHAPITRE IV | 175 |
| CHAPITRE V : | 190 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : | 194 |
| ANNEXE 1 : CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSES D'ECHANGE A PARTIR D'UNE EXPERIENCE DE RMN EXSY 2D | 195 |
| 1. SEQUENCE D'IMPULSIONS : | 195 |
| 2. METHODE UTILISEE POUR CALCULER LA VITESSE D'ECHANGE | 196 |
| 3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : | 198 |
| ANNEXE 2 : MESURE DE LA PRESSION D'HYDROGENE AU COURS D'UNE CATALYSE | 199 |
| ANNEXE 3 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES | 201 |
| CHAPITRE 2 | 201 |
| CHAPITRE 3 | 217 |
| CHAPITRE 4 | 220 |
| CHAPITRE 5 | 237 |

Introduction

La chiralité est omniprésente dans les molécules du vivant (protéines, ADN/ARN, sucres, *etc.*) et la nécessité de préparer des molécules énantiopures a engendré un intérêt croissant pour la synthèse asymétrique, notamment de la part du secteur pharmaceutique (le chiffre d'affaire des principes actifs énantiopurs était de 159 G\$ en 2002^[1]). En 2005, 35 % des bénéfices liés à la vente de produits énantiopurs sont tirés de molécules produites par catalyse énantiosélective^{[2]a}.

De l'utilité de ligands variés et modulables

La mise au point de nouvelles réactions catalytiques nécessite des ligands performants, et pour atteindre ce but différentes approches sont possibles. Aux deux extrêmes on trouve d'une part une vision centrée sur l'utilisation limitée d'une famille de "ligands privilégiés"^[3] qui tient compte du fait que certaines classes de squelettes se sont montrées extrêmement prolifiques dans des réactions très variées (BINAP^[4], DuPhos^[5] par exemple). D'autre part une seconde approche est centrée sur la diversité, considérant qu'il n'existe pas un catalyseur idéal^[6, 7]. La démarche suivie peut alors dépendre de la transformation requise. Si pour des réactions telles que l'alkylation allylique du 1,3-diphénylallylacétate les énantiosélectivités sont élevées pour de nombreux ligands^[8], à l'opposé, malgré l'intérêt synthétique important de l'isomérisation asymétrique des alcools allyliques les catalyseurs restent rares et souvent peu performants^{[9, 10]b}. Pour un substrat très courant et d'une importance considérable tel que le géraniol, où 60 ligands diphosphines ont été testés dans des conditions optimisées (notamment des contre anions), le meilleur excès énantiomérique reste de 60 % pour une conversion de 88 % en présence du complexe [Rh(BINAP)(cod)]OTf^[12]. Il reste donc encore des défis à relever^c et pour ce type de transformations de nouvelles classes de ligands seront probablement nécessaires.

Sachant que beaucoup de squelettes classiques sont déjà brevetés, des ligands élaborés aux structures non conventionnelles (et libres pour une exploitation industrielle) deviennent ainsi des cibles intéressantes. En effet un ligand non possédé en interne ou non libre de droit ne sera souvent pas pris en compte par un industriel pour développer un nouveau procédé catalytique (en raison des royalties souvent prohibitives)^[2]. Le cas du Candoxatri[®], un médicament pour les maladies cardiovasculaires est typique^[14]. Sa préparation fait intervenir une étape d'hydrogénation asymétrique pour laquelle un complexe cationique de rhodium MeDuPhos est extrêmement performant (échelle de 12 kg avec *ee* >99 % et 95 % de rendement)^[15]. Cependant en raison des royalties PPG Sipsy^[16] qui devait produire 2 tonnes pour les essais cliniques de phase III a préféré utiliser son ligand Ru-MeOBIPHEP même si ce dernier donnait de moins bons rendements en raison d'une isomérisation parasite. La contrainte des brevets peut donc être plus cruciale qu'une performance un peu moindre. Cependant, à plus long terme, un tel raisonnement purement économique limite le développement des meilleures solutions et le développement de nouveaux ligands devrait contrer cette tendance parfois trop limitative.

Pour les étapes initiales de développement d'un procédé de catalyse asymétrique, le criblage et les chances de succès seront facilités si le ligand a un caractère modulable^[17]. La famille des ligands comprenant un cœur ferrocényl est très développée (Walphos^[18], Taniaphos et Mandyphos^[19], BoPhoz^[20], Josiphos^[21]...) et le succès de cette classe de ligands tient en partie à sa grande modularité. Elle permet d'aménager le ligand du point de vue électronique et stérique en combinant différents types de chiralités^d.

^a voir annexe pour plus de détails.

^b une des trois perspectives du Chapitre 23 de "Comprehensive asymmetric catalysis" sur l'isomérisation de liaisons C=C concernent la mise au point de ligands adaptés aux fonctions "oxygène allyl"^[11].

^c L'expérience de Chirotech dans le domaine de l'hydrogénation asymétrique montre que seule la diversité des ligands testés permet de résoudre les différents challenges posés et que malgré la grande diversité existante il reste encore beaucoup de problèmes non résolus^[13].

^d pour une optimisation rapide Solvias commercialise via Strem un kit de dix ligands Josiphos aux propriétés électroniques et stériques variées.

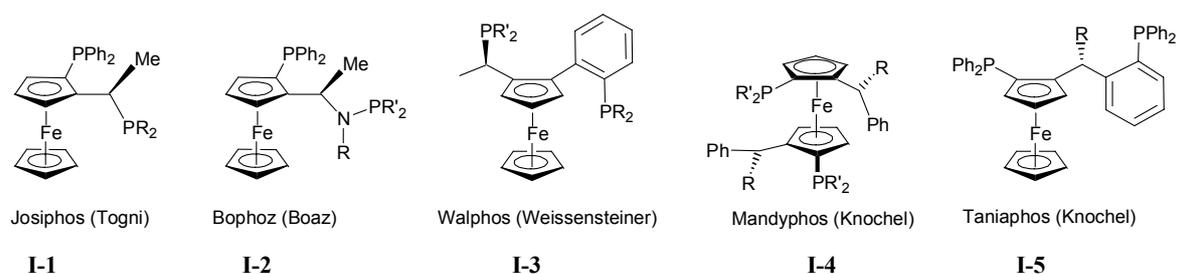


Figure I-1 : Quelques ligands ayant un cœur ferrocényl

De manière générale, les ligands basés sur des squelettes organométalliques nécessitent quelques étapes de synthèse supplémentaires par rapport à ceux reposant uniquement sur un squelette organique. Bien que contradictoire avec une tendance à ne vouloir considérer que des ligands bon marché, commerciaux ou rapidement préparés, il ressort fréquemment que certains problèmes en catalyse asymétrique ne peuvent être résolus que par des ligands spécialement adaptés^[6, 7]. Même pour l'industrie agrochimique (où la valeur ajoutée d'un produit est moindre qu'un produit pharmaceutique), des ligands complexes et évolués sont utilisés. Le Metolachlor, utilisé sous forme racémique (mélange de 4 diastéréomères) depuis 1976 est un des herbicides les plus employés. Son activité est due principalement à celle de deux diastéréomères et une version enrichie en diastéréomères actifs a été développée. Elle réduit l'impact environnemental en évitant de répandre des diastéréomères inactifs. Pour cet herbicide à faible valeur ajoutée un complexe d'iridium du ligand Xyliphos (dérivé de Josiphos) donne dans le procédé industriel un excès énantiomérique de 79 % (ce qui est acceptable pour un produit agrochimique mais ne le serait pas pour un produit pharmaceutique) avec des nombres de rotations atteignant 10^6 et une fréquence de rotation supérieure à $2 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$. Le ligand Josiphos qui s'était révélé prometteur dans les premiers tests a été optimisé grâce à sa très grande modularité pour finalement donner le ligand Xyliphos (où R=Xylyl sur **I-1**) actuellement utilisé dans le procédé industriel^[22]. Ces améliorations apportaient des avantages écologiques suffisamment importants pour qu'un nouveau brevet puisse être déposé.

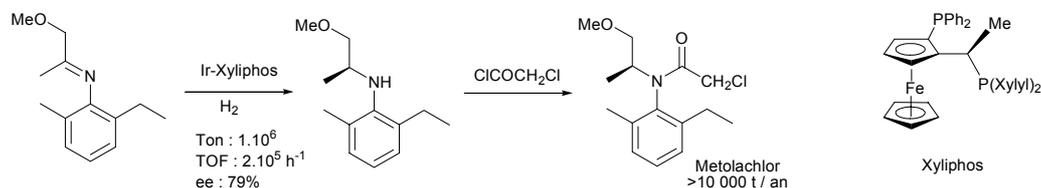


Figure I-2 : Hydrogénation industrielle d'imine par un complexe Ir-Xyliphos

Le projet de cette thèse s'inscrit dans cette démarche d'élaboration d'une famille d'outils et de briques élémentaires pour construire des ligands hautement modulables et non conventionnels autour du squelette phosphamétallocène.

L'exposé est divisé en cinq grandes parties correspondant aux cinq premiers chapitres.

La première partie comprend un rappel bibliographique sur les phosphamétallocènes, leur préparation, leurs propriétés et les applications des ligands comprenant un atome de phosphore sp^2 en catalyse.

Après avoir rappelé la problématique concernant la synthèse des phosphamétallocènes, la seconde partie est consacrée à la seule classe des phosphamétallocènes ester de (-)-menthyle en raison de leur importance dans ce travail.

La troisième partie concerne les différentes méthodes mises au point pour ouvrir le plus largement possible la chimie disponible autour du squelette phospharuthénocène.

La quatrième met à profit les briques développées pour réaliser des ligands incorporant une ou plusieurs unités phospharuthénocènes.

Enfin dans la cinquième et dernière partie, les résultats en chimie de coordination de quelques ligands et les tests que nous avons effectués en catalyse asymétrique sont présentés.

Chapitre I : Phosphamétalloènes, rappel bibliographique.

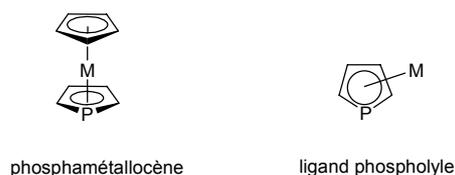
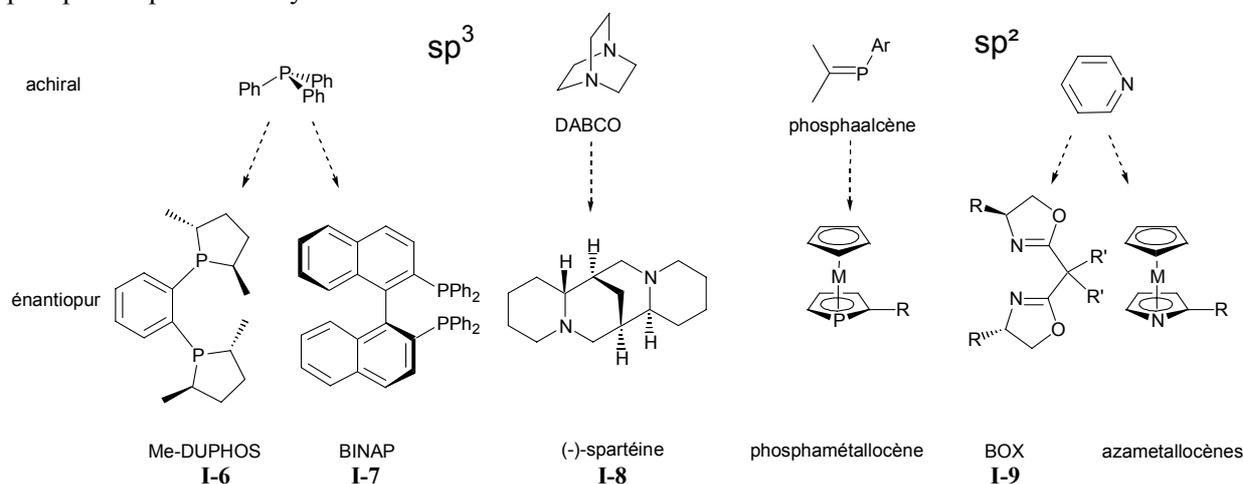


Figure I-3

En raison de sa polarisabilité et de ses caractéristiques facilement modulables, le phosphore sp^3 est un élément privilégié des ligands pour les métaux de transition. Il est relativement évident que si l'état d'hybridation du phosphore est modifié, les propriétés du ligand devraient être significativement différentes. Alors que l'état d'hybridation sp^2 est très répandu pour les ligands azotés, il l'est nettement moins pour le phosphore. La raison principale est que les espèces incorporant une liaison P=C ne sont en général isolables que lorsqu'une stabilisation cinétique ou thermodynamique est apportée^a ; cette stabilisation peut être réalisée par encombrement stérique autour du phosphore ou en incorporant le phosphore sp^2 dans un système délocalisé.

Figure I-4 Quelques exemples de ligands azotés et phosphorés non chiraux ou énantiopurs, sp^2 ou sp^3 .

Grâce à sa délocalisation, le squelette phosphamétalloène permet de stabiliser le phosphore formellement sp^2 sans avoir recours à l'encombrement stérique important, ce qui peut être assez recherché pour un ligand. De plus si le cycle phospholyle est substitué de manière dissymétrique, l'introduction du fragment $M(L)_n$ réalise une discrimination des deux faces du cycle ce qui génère un environnement chiral autour du phosphore (Figure I-5).

La discrimination spatiale qui est assez marquée en raison de la proximité du phosphore et du métal central est modulable en fonction de la taille du fragment métallique (Fe contre Ru par exemple), des ligands du métal ($(CO)_3$, Cp, Cp*, Cp') et de l'encombrement des substituants latéraux. Le degré de richesse électronique du centre phosphoré peut être contrôlé par le métal (différence entre Co^+ et Fe par exemple) ou par les substituants (alkyls, aryles, ester etc)^[26].

^a la dimérisation [2+2] est caractérisée par la rupture de deux liaisons faibles P=C et la formation de deux liaisons fortes P-C. Les règles de Woodward Hoffmann sont levées pour le phosphore qui est un élément de la troisième période. Quelques phosphacènes peu encombrés sont stables mais ils sont par exemple *N*-substitués et leur stabilité est liée à la participation de la forme tautomère $\text{N}=\text{P}-\text{C}$ ^[23-25].

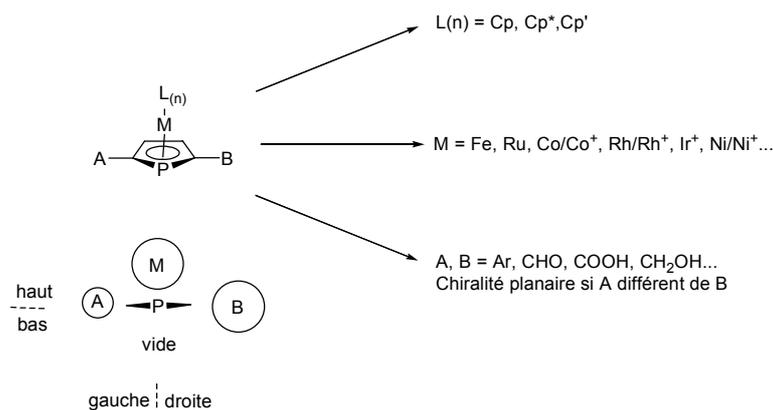


Figure I-5 : Modularité des phosphamétalloènes, combinaisons multiples de trois composants eux-mêmes modifiables. Chiralité planaire^[26, 27] autour d'un phosphamétalloène : En regardant dans l'axe de la paire libre, qui est dans le plan du cycle, alors que la partie inférieure est parfaitement dégagée, la partie supérieure est occupée par le fragment métallique. Si l'on compare maintenant la droite et la gauche, d'un côté il y a un petit groupement (H par exemple) et de l'autre un groupement nettement plus encombrant (*triiso*-propylsilyl par exemple). Dans le cas présenté (paire libre pointant vers l'avant, A=H, B=TiPs) la configuration absolue est *S* autour du phosphamétalloène. Les stéréodescripteurs utilisés seront donc R_{Mc} et S_{Mc} ^[26].

Le ligand phosphamétalloène (modulable du point de vue stérique et électronique), présente donc le même type d'avantages décisifs qu'un ligand tel que Josiphos. L'association de propriétés électroniques (sp^2) et structurales (chiralité planaire) particulières devrait permettre de préparer des ligands ayant des réactivités et des sélectivités différentes de ligands plus répandus basés sur le phosphore sp^3 ou sur l'azote.

1. Synthèse et propriétés des phosphamétalloènes

Par construction les phosphamétalloènes sont basés sur les anions phospholures. Avant d'envisager la préparation du squelette final il est donc nécessaire de rappeler la préparation et les propriétés des ces anions. D'autre part ces derniers sont généralement synthétisés à partir de phospholes. Nous commencerons donc par présenter un aperçu des méthodes de préparation des phospholes, puis des anions phospholures et enfin des phosphamétalloènes.

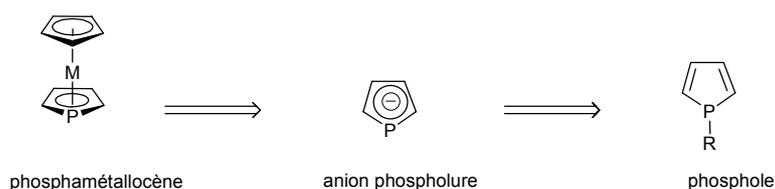


Figure I-6

1.1. Préparation des phospholes

Les trois grandes méthodes les plus couramment rencontrées parmi les nombreuses méthodes passées en revue dans la littérature^[28-31] sont ici présentées.

1.1.1. A partir d'un diène : synthèse de McCormack

Cette approche "one pot" en deux étapes est la méthode de choix si le schéma de substitution du phosphole formé convient. A titre d'exemple la synthèse du 1-phényl-3,4-diméthyl-phosphole **I-13** est décrite. Le diméthylbutadiène réagit avec une dihalogénophosphine pour donner l'adduit cyclisé **I-10** et

ce produit est doublement déhalogéné par la 2-méthylpyridine pour conduire au phosphole **I-13** avec un rendement optimisé global de 86 %. Sa synthèse se fait facilement à l'échelle de 100 g au laboratoire et 30 kg dans l'industrie ce qui fait de ce produit un précurseur important.

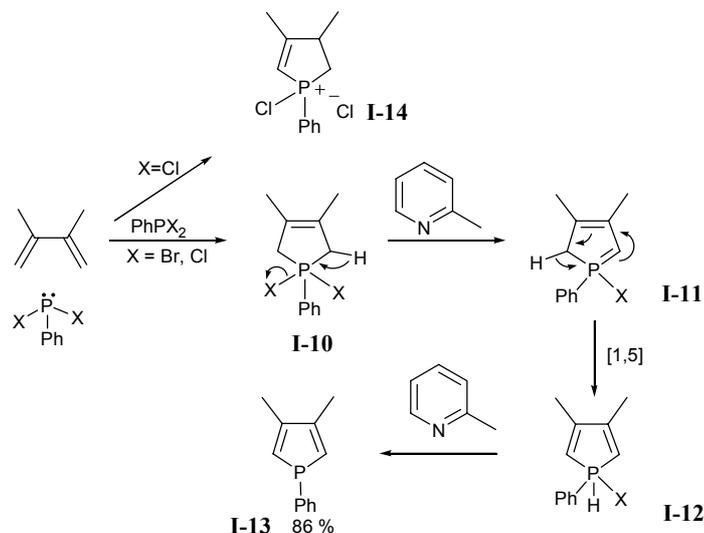


Figure I-7 : Préparation du 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole

Le mécanisme de la double déhydrohalogénéation n'a pas été étudié directement mais une proposition est présentée Figure I-7^[29, 32]. En plus du phosphole **I-13**, cette synthèse a été utilisée pour préparer de multiples phospholes (plus de 25 exemples avec des rendements de 15 à 86 %)^[33]. De nombreux rendements pourraient probablement être améliorés^[31] en utilisant le protocole optimisé décrit par Savignac^[34]. Les limites de cette synthèse sont imposées par des contraintes stériques : les substituants sur les carbones terminaux ou sur le phosphore ne doivent pas être trop encombrants^[35]. Le rendement de cette préparation est amélioré par l'utilisation de $\text{PhPBr}_x\text{Cl}_{2-x}$, ($x \geq 1$). Avec PhPCl_2 le coproduit qui se forme est le sel de 2-chlorophospholénium **I-14** qui est impropre à la synthèse du phosphole^[36].

1.1.2. Addition d'une phosphine sur un diyne

Par analogie avec une synthèse de pyrroles, un accès aux phospholes décrit par Märkl en 1967 fait intervenir la double addition de Michael d'une phosphine primaire sur un 1,3-diyne. La réaction peut être catalysée par BuLi, PhLi, CuCl, KOH ou AIBN^[37]. Cette méthode est bien adaptée pour la synthèse de phospholes symétriques ($R=R'=\text{Me, Ph, 2-Np, } p\text{-tol, 2-BrC}_6\text{H}_4$)^[37] en raison de la facilité de préparation à très grande échelle de diyne symétriques (par exemple par couplage de Hay^[38] ou d'Eglinton^[39]). Une version conduisant à un phosphole énantiopur ($R=R'=(\text{-})\text{-menthyl}$) a été développée à partir du (-)-menthylacétylène^[40]. Les rendements des phospholes obtenus par cette méthode sont souvent modérés (35 % dans le cas du 2,2,7,7-tétraméthyl-3,5-diyne par exemple) en raison de la formation de coproduits tels que **I-17**. Cet inconvénient^a est en partie compensé par l'accès aisé à grande échelle du diyne précurseur^[42].



Figure I-8 : Addition d'une phosphine primaire sur un diyne

Si l'on souhaite préparer des phospholes précurseurs d'anions phospholures prochiraux par cette méthode, des diyne dissymétriques doivent être préparés^[43, 44]. En général, leur synthèse est plus

^a un autre inconvénient est lié à l'utilisation de la phénylphosphine : liquide toxique et nauséabond^[41].

longue que pour les diynes symétriques^[45] (par exemple une séquence donnant de bons rendements fait intervenir un 1-bromo-2-trialkylsilylacétylène^[46]). Ce recours à une chimie assez élaborée pour une première étape, sachant que la seconde (addition de la phénylphosphine) se fait avec des rendements en général modérés pourrait expliquer pourquoi assez peu de phospholes dissymétriques ont été synthétisés selon cette méthode. Parmi eux, on peut citer les exemples où R=Me, R'=Ph, CH₂Ph^[47].

1.1.3. A partir de métallacycles et leurs dérivés

Un des moyens les plus simples pour préparer des métallacycles est le couplage réducteur d'alcynes par "ZrCp₂"^[48]. La réaction du zirconacycle **I-19** issu de cette réduction avec un halogénure de phosphine conduit directement au phosphole dans la plupart des cas^[49]. Cette méthode permet de nombreux schémas de substitutions différents et des schémas dissymétriques sont possibles^[50, 51]. Lorsque les groupements R sont encombrants, une variante introduit une première étape d'iodonolyse du métallacycle, une seconde étape d'échange halogène-métal, puis la réaction avec un électrophile donne le phosphole attendu^[52]. Lorsque R= *t*-Bu, et R'=Me, la réaction directe de PhPCl₂ avec le zirconacycle échoue et l'étape d'iodonolyse devient alors indispensable^[53].

Pour préparer le dérivé diiodé **I-23**, l'utilisation de Ti(O*i*-Pr)₄ (liquide et moins cher que le Cp₂ZrCl₂) selon le protocole décrit par Sato^[54], permet d'éviter l'emploi du zirconium, limite le volume de solvants et permet d'augmenter l'échelle. Contrairement à la méthodologie utilisant le zirconium, cette technique avec le titane est compatible avec les alcynes **I-18** où R'=H.

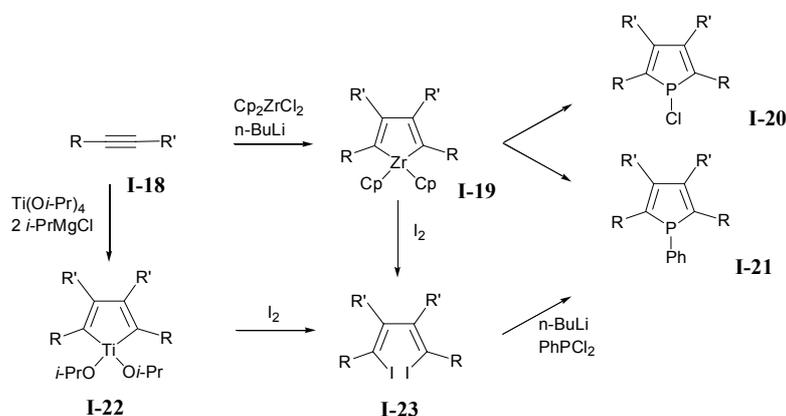


Figure I-9

Cette méthode à base de métallacycles a été utilisée pour synthétiser de nombreux phospholes sophistiqués pour des applications spécifiques (électronique moléculaire par exemple)^[55-57].

1.2. Anions phospholures

1.2.1. Synthèse

La synthèse des phospholures est thermodynamiquement favorisée par l'aromaticité de ces anions. De nombreuses méthodes pour les préparer ont été décrites dans la littérature^[28, 33, 58, 59, 60].

a) Coupure d'une liaison PR, PX

Parmi les deux grandes méthodes de préparation, une des plus employées repose sur la coupure par des métaux alcalins de la liaison P-Ph de 1-phénylphospholes. Le coproduit phénylé qui résulte peut être éliminé *in situ* par *t*-BuCl, AlCl₃, réaction avec le solvant (dme par exemple). Le clivage alcalin peut aussi être mené sur les dérivés PCl, PBr, PCH₂CH₂P, P-P^[61] et P-Me^[62]. Pour des applications nécessitant des phospholures très purs, les 1,1'-biphospholes **I-26** sont une source idéale puisqu'il n'y a aucun coproduit en solution.



Figure I-10 : Préparation d'un phospholure par clivage alcalin.

b) Déprotonation d'un phosphole 2H

Cette méthode décrite assez récemment^[63] est probablement la voie d'accès ayant le plus grand potentiel pour la préparation d'anions phospholures fonctionnalisés. Elle est basée sur un réarrangement sigmatropique couplé à une déprotonation.

Dans le cycle phosphole, l'angle important entre la liaison exocyclique P-Z et le système diénique permet un bon recouvrement entre la σ_{P-Z} et la π^* du système diénique. Ce recouvrement, à six électrons π , permet le réarrangement sigmatropique [1,5] d'un groupe Z^[64]. Une première transposition permet de générer un phosphole 2H- et une seconde peut donner un phosphole 3H-. Ces derniers ont une énergie beaucoup plus élevée^a et ne sont que rarement impliqués^b.

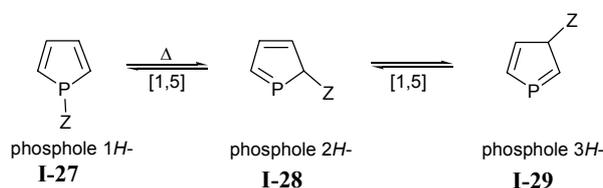


Figure I-11

La facilité avec laquelle se produit ce réarrangement est fortement dépendante du substituant Z. Une échelle expérimentale de la température du réarrangement est la suivante : Z=H^[70], COMe^[71] (-78°C), Z=silyl^[72, 73] (température ambiante), Z=ester (40-60°C)^[63], Z=CN, alcyne, vinyl (environ 80 °C)^[74] puis aryles (110-160°C)^[63, 75]. Les groupements alkyle^c, alkoxy, amine ne migrent pas dans des conditions compatibles avec la stabilité intrinsèque du phosphole. Ces constatations expérimentales ont été complétées par des études théoriques qui permettent de définir trois classes de substituants : ceux qui migrent spontanément à basse température (H, CHO, SiH₃), ceux qui migrent en chauffant (sp et sp²) et ceux qui ne migrent pas en pratique (SH, OH, Me)^{[64]d} (Tableau I-1).

| Z | Enthalpie de la réaction 1H → 2H | Barrière d'énergie |
|------------------|----------------------------------|--------------------|
| CHO | -15,5 | 34,7 |
| SiH ₃ | 10,5 | 59,4 |
| H | -14,2 | 76,5 |
| Vinyl | 1,7 | 106,6 |
| CN | 0,8 | 120,0 |
| SH | 53,1 | 120,8 |
| Me | 10,0 | 157,6 |
| OH | 67,3 | 195,2 |

 Tableau I-1 : Energies relatives pour l'interconversion de phospholes 1H en phospholes 2H (kJ.mol⁻¹).

En l'absence de piégeage, le phosphole 2H- qui se forme lors du réarrangement sigmatropique peut réagir avec lui-même selon une réaction de cycloaddition [4+2] (Figure I-12) qui est thermodynamiquement favorisée en raison de la rupture d'une liaison π faible P=C. Ce mécanisme

^a pour le phosphole parent (C₄H₅P) avec pour référence le niveau énergétique du phosphole 2H-, le phosphole 1H- a une énergie de 9.3kJ/mol et le phosphole 3H- une énergie de 16.5 kJ.mol⁻¹ (cet ordre reflète la faiblesse de la liaison P-H)^[65]. Pour le 1-vinylphosphole, moins atypique que le phosphole parent, avec pour référence le niveau énergétique du phosphole 1H-, le phosphole 2H- a une énergie de 15.7 kJ.mol⁻¹ et le phosphole 3H- a une énergie de 25.8 kJ.mol⁻¹^[66]

^b il existe cependant des exceptions : voir refs. ^[67-69].

^c le groupement migrant est pentacoordiné dans l'état de transition, ce qui explique la difficulté du réarrangement des fragments Csp³.

^d Néanmoins dans le cas où Z = SH ou OH, le produit thermodynamique comporterait sans doute une liaison P=S ou P=O.

piège le phosphore 2*H*- réversiblement sous forme de dimère^a. L'intervention éventuelle d'un phosphore 3*H*- est ainsi minimisée^[69].

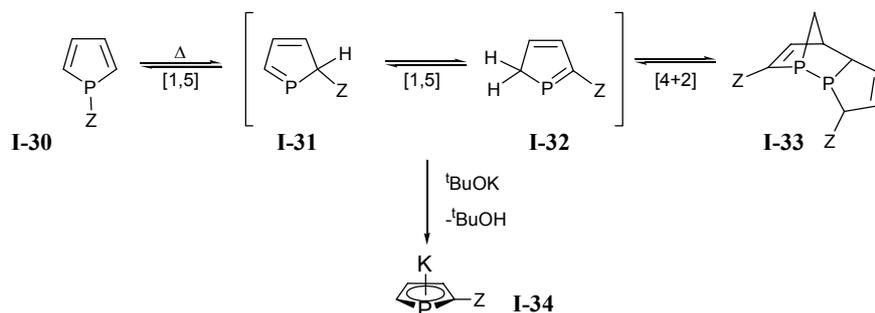


Figure I-12

Les phospholes 2*H*- ont une acidité comparable (en phase gazeuse) à celle de l'acide monofluoroacétique^[77] si bien que leur déprotonation *in situ* par une base telle que le *tert*-butylate de potassium fournit en général le phospholure **I-34** avec de bons rendements^[63]. Même si la migration sigmatropique n'est pas thermodynamiquement favorable, ceci n'a pas d'importance lorsque le phosphole 2*H*- est immédiatement déprotoné ; la force motrice est apportée par l'aromaticité du phospholure formé.

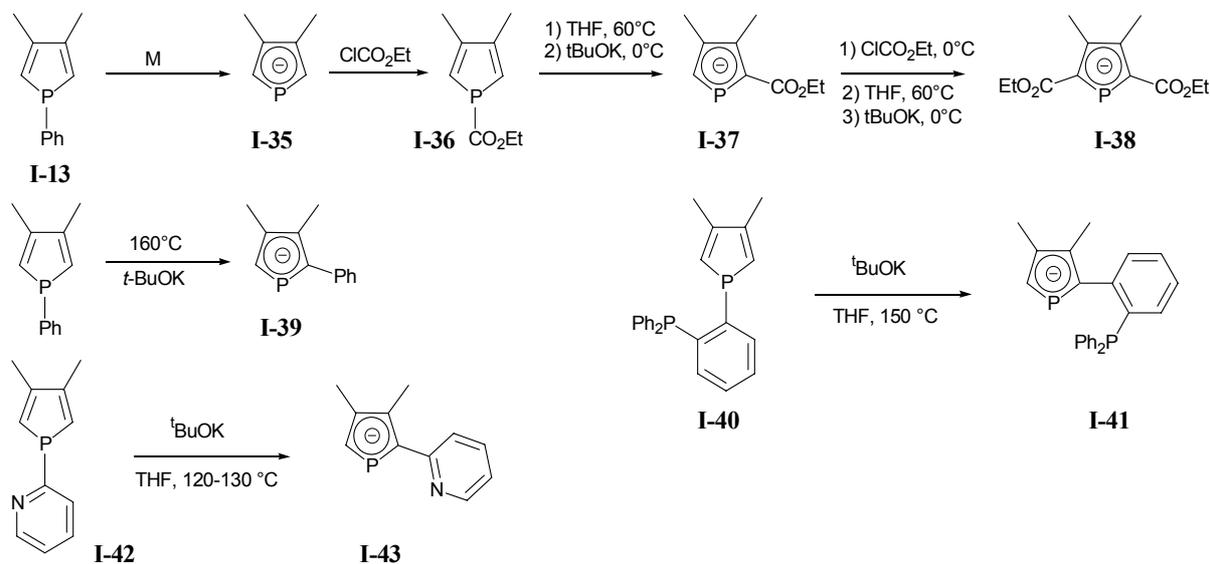


Figure I-13 : Quelques exemples de préparation de phospholures fonctionnalisés.

Un nombre relativement restreint de phospholes fonctionnalisés a pu être préparé par cette méthode (Figure I-13)^[63, 71, 73, 78]. En général la première étape démarre d'anions phospholures tels **I-35** ou **I-39**. Une seconde étape donne les phospholes portant le groupement fonctionnel souhaité sur le phosphore (tels que **I-36**, **I-40** ou **I-42**) et enfin les troisième et quatrième étapes de réarrangement-déprotonation donnent les phospholures fonctionnalisés. Malgré leur apparente complexité, les quatre étapes se font dans "un seul pot" sans purification des intermédiaires.

En théorie tous les groupements fonctionnels susceptibles de migrer conviennent. Cependant, l'analyse théorique simplifiée qui a été présentée précédemment ne prend pas en compte un certain nombre de contraintes chimiques.

Les groupements acyles migrent facilement, même à basse température. Néanmoins, ils posent un problème particulier : le phospholure de départ **I-35** est suffisamment basique pour déprotoner le phosphole 2-*H* qui se forme. Le nouveau phospholure **I-45** engendré par cette réaction peut réagir spontanément avec le chlorure d'acyle pour donner un 1,2-diacylphosphole **I-47**. A son tour celui ci peut se réarranger *etc*. Il semblerait qu'une méthode d'addition très rapide du chlorure d'acide à chaud,

^a Il peut aussi être piégé par exemple par un alcyne pour former un phosphanorbornadiène^[76].

en présence de *tert*-butylate de potassium permet de isoler le 2-acylphospholure **I-46** (sous sa forme sulfurée) avec un rendement correct (70 à 80 % pour les sulfures de phospholes correspondants)^[71, 79].

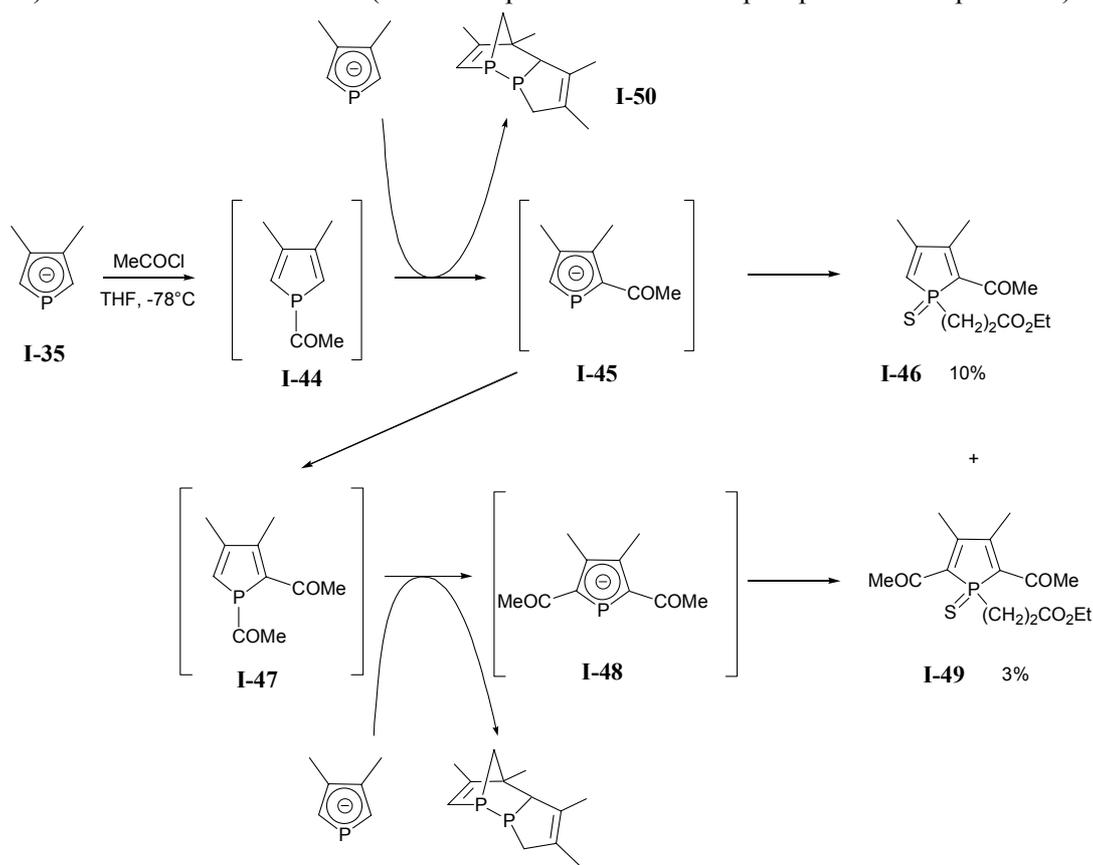


Figure I-14 : Quelques contraintes liées à la basicité des phospholures. Cas particulier des groupements acyles.

Les groupements silylés migrent aussi très facilement, mais, dans ce cas, certaines difficultés peuvent provenir de leur sensibilité aux bases utilisées lors de la déprotonation. Le 1-triméthylsilyl-3,4-diméthylphosphole **I-51** se réarrange à température ambiante. Cependant parallèlement à la déprotonation du phosphole *2H*- donnant le phospholure attendu **I-55**, la désilylation du phosphole *1H*- par le *tert*-butylate de potassium, même à basse température, conduit inévitablement à une proportion importante de phospholure de départ **I-35** (plus de 50 %^[80]).

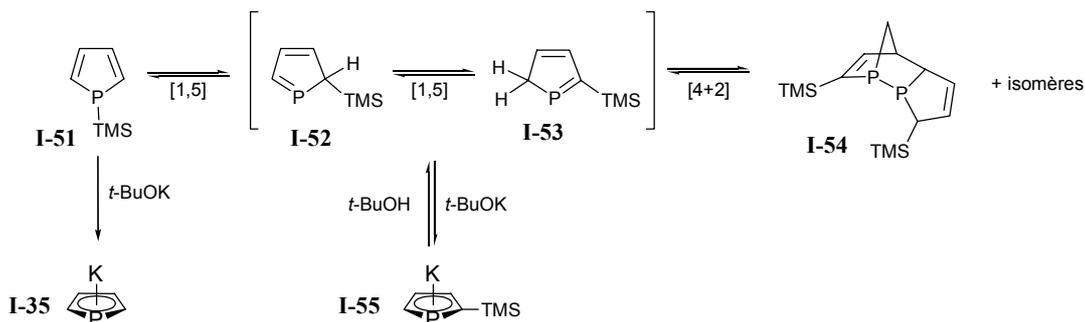


Figure I-15

Les groupements plus encombrants tels que *t*-BuMe₂Si- (TBS) et *i*Pr₃Si- (TiPS) migrent à des températures comparables mais la déprotonation ne provoque pas de désilylation. L'attaque du *tert*-butylate de potassium sur le centre silicium semble limitée par l'accroissement de l'encombrement stérique. Les phospholures **I-57** et **I-59** peuvent ainsi être préparés avec des rendements atteignant

^a Aucun mode opératoire précis n'est cependant décrit.

90%^[73]. Néanmoins, une réactivité nucléophile similaire du *tert*-butylate de potassium sur d'autres groupements fonctionnels pendant le processus de déprotonation (par exemple les esters) devra être prise en compte (cf. Chap 2).

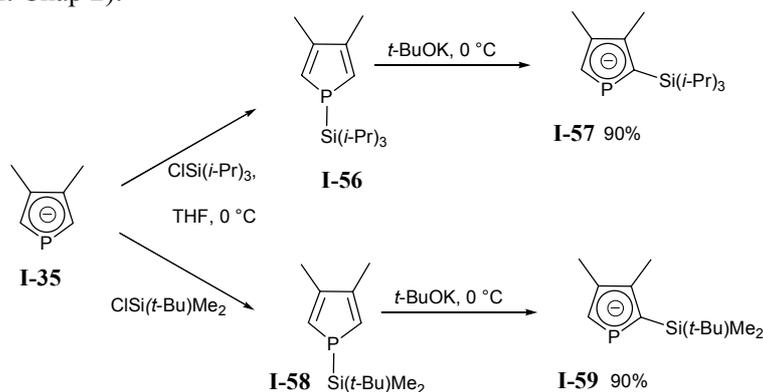


Figure I-16 : Synthèse de 2-silylphospholures

Conclusion

Une fois maîtrisée, la séquence réarrangement sigmatropique-déprotonation est une méthode performante pour fonctionnaliser la position 2 du cycle phospholyle. L'installation d'un substituant bien choisi sur cette position permet de moduler les propriétés électroniques et/ou stériques de l'atome de phosphore. De plus, par cette méthode, des phospholures prochiraux sont facilement accessibles à grande échelle (environ 100 g pour le 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-39**^{a[80]}).

c) Autres méthodes

On peut aussi citer deux autres méthodes de préparations d'anions phospholures, moins employées. La première est une fragmentation du groupe PCH_2CH_2Z ($Z = \text{ester, CN}$) induite par une base. La déprotonation en α du groupe électroattracteur génère un 2-phospholyl-1-métalloéthane **I-61** qui se décompose en anion phospholure et composé éthylénique correspondant. Cette méthode a été employée pour préparer le 3-éthoxycarbonylphospholure de lithium **I-62**^[81] et le 2-bromo-3,4-diméthylphospholure de potassium^[82]. Le substituant 2-carboxyéthyl étant souvent installé par réaction d'un phospholure sur un 3-bromopropanoate d'alkyle, cette démarche peut être vue plutôt comme un moyen de purification de l'anion phospholure.

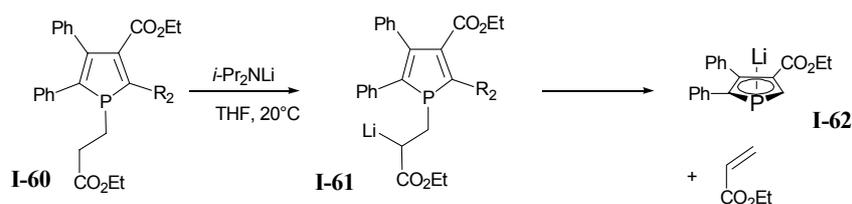


Figure I-17

Enfin, on peut citer l'addition de $M(\text{thf})_4[P(\text{TMS})_2]_2$ ($M = \text{Ca, Sr}$) sur un équivalent de 1,4-diphényl-1,3-butadiyne **I-63**^[83]. Les rendements sont meilleurs que lors de l'addition de Michael de la diphénylphosphine sur les diyynes^[37], ce qui s'explique probablement à nouveau par la force motrice engendrée par l'aromaticité du produit (Figure I-18).

^a avec le matériel de laboratoire habituel.

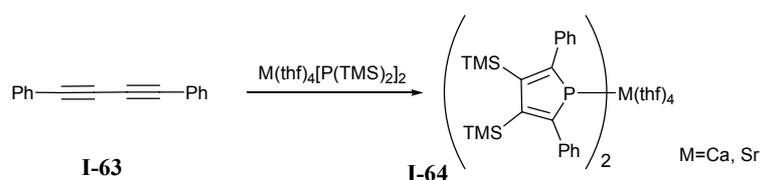


Figure I-18

1.2.2. Propriétés des anions phospholures

L'anion phospholure résulte du remplacement isolobal d'un fragment C-H de l'anion cyclopentadiénure par un atome de phosphore. Les conséquences principales de ce changement sont :

- des modifications géométriques faibles ($r(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.45 \text{ \AA}$, $r(\text{P}\equiv\text{C}) = 1.74 \text{ \AA}$)
- des modifications de polarisation peu marquées^[84] : une analyse des populations de Mulliken montre un système π P=C peu polarisé. Ceci reflète la faible différence d'électronégativité entre le phosphore et le carbone ($\chi_{\text{P}}=2.06$, $\chi_{\text{C}}=2.50$, échelle d'Allred et Rochow)^[85] et l'aptitude du phosphore à être à la fois un σ -donneur et un π -accepteur^[86].

L'énergie de la liaison $E_{(\text{P}=\text{C})} \approx 49 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ^[85] dans $\text{H}_2\text{C}=\text{PH}$ est nettement inférieure à celle d'une double liaison C=C ($E_{(\text{C}=\text{C})} \approx 65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ^[87]).

L'aromaticité de $[\text{PC}_4\text{H}_4]^-$ a été évaluée par les méthodes GIAO^[88], NICS(0)^[89], ASE^[90] sur des structures obtenues par des calculs semi-empiriques de type SINDO1^[91] et par les méthodes MP2^[89] et B3LYP^[92]. L'aromaticité du système perturbé par l'introduction du phosphore est souvent exprimée en pourcentage de celle de l'anion cyclopentadiénure. Selon les méthodes, l'énergie de stabilisation aromatique du phospholure se situe entre 90 et 100 % de celle de l'anion cyclopentadiénure. De ce point de vue les deux anions peuvent être considérés comme des analogues proches. De manière expérimentale l'aromaticité se traduit par une stabilité thermique exceptionnelle du phospholure (pas de dégradation après trois jours de chauffage à 160°C en présence de base forte)^[75].

L'introduction de l'atome de phosphore rompt la dégénérescence des orbitales π . Par ordre d'énergies croissantes, les orbitales frontières sont donc σ_{P} , π_{C} , π_{P} (HO), π_{P}^* (BV)(B3LYP/6-31G*)^[93-95] (et voir Chap.II paragraphe 2.2.3).

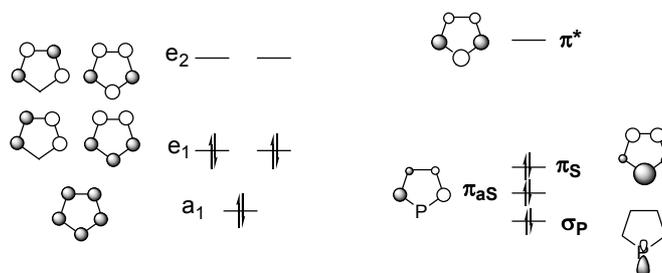


Figure I-19

Une différence majeure entre le cyclopentadiénure et le phospholure est la présence de la paire libre du phosphore qui est orthogonale au système des orbitales π . La HOMO (π_{P}) et la HOMO-2 (σ_{P}) étant localisées sur l'atome de phosphore, les attaques des électrophiles mous devraient être favorisées sur cet atome. En revanche d'après la distribution de charges partielles (Figure I-20), une attaque électrophile sous contrôle de charge devrait se faire sur les carbones en α du phosphore. En pratique, les attaques électrophiles se font sur le phosphore ce qui suggère un contrôle orbitalaire prédominant. Même dans un cas rare (tel que R=H) où le produit de substitution sur le carbone est thermodynamiquement plus stable, le site d'attaque de H^+ reste l'atome de phosphore^[70, 96].

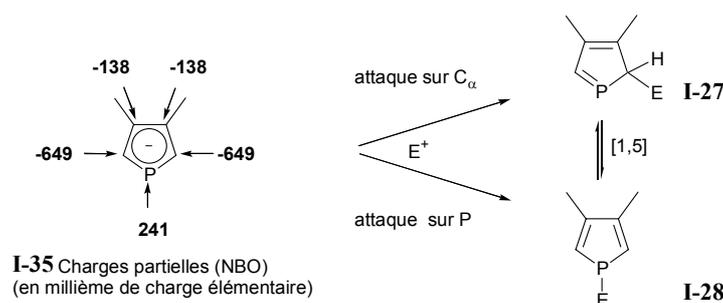


Figure I-20

1.3. Complexes η^5 -phospholyles

1.3.1. Synthèse des complexes η^5 -phospholyles^{[30] [97]}

La construction des complexes η^5 -phospholyle repose sur deux méthodes principales: le clivage direct d'un phosphole ou de dérivés avec un métal de transition (souvent neutre) dans des conditions assez dures ou la coordination d'un anion phospholure sur un précurseur métallique porteur d'un groupement partant.

a) Réaction directe d'un phosphole ou de dérivés

Les phosphacymantrènes, premiers complexes métal de transition η^5 -phospholyle à avoir été isolés par Mathey, sont généralement préparés selon une méthode précédemment décrite pour les arsacymantrènes^[98]. Dans cette méthode, la thermolyse du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole **I-13** en présence de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ conduit au phosphacymantrène **I-66** avec un rendement de 80%^[99-101]. Le premier phosphaférocène **I-72**, a été préparé de façon analogue à partir du 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole en présence de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ^[102]. Dans ces conditions, faisant a priori intervenir des radicaux, le rendement de la synthèse est modeste mais aucun intermédiaire ne doit être isolé. Etant donné la haute température de la réaction, le produit **I-65** résultant d'un réarrangement sigmatropique [1,5] du phosphole **I-13** est aussi observé (cf I-1.2.1.a). Si la réaction est réalisée sous 3 bars de CO, la concentration stationnaire du radical $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^\bullet$ devrait être abaissée ; le réarrangement sigmatropique se produit alors de manière plus complète et le rendement de **I-65** atteint 45%^[103].

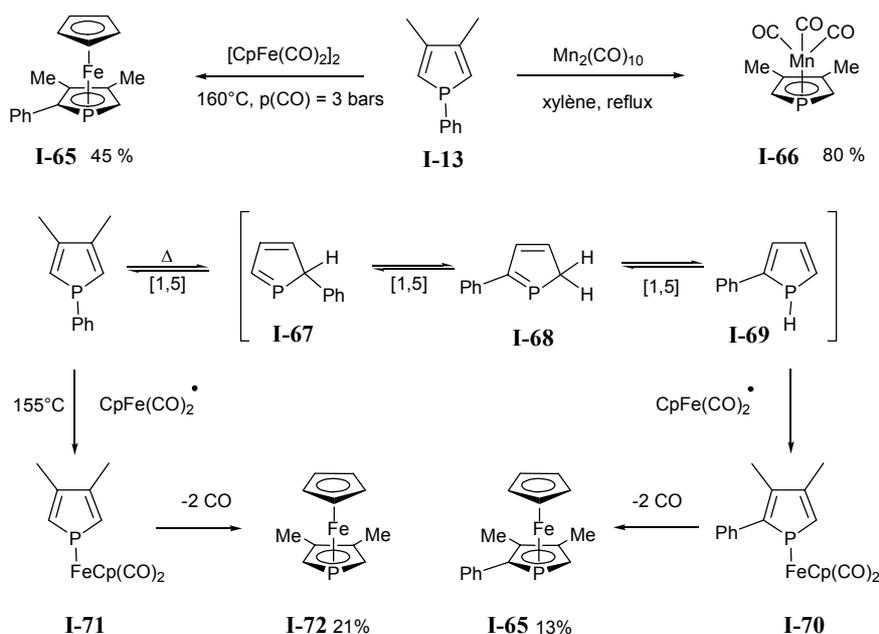


Figure I-21

De nombreux dérivés de phosphaférocènes peuvent être préparés de cette manière à condition que le réarrangement sigmatropique concomitant à la réaction ne pose pas de problème. Cette méthode est bien adaptée pour $M=Fe$ et $M=Mn$ en raison de l'existence de précurseurs métalliques qui donnent facilement des radicaux organométalliques. Une variation utile consiste à thermolyser un 1,1'-biphosphole en présence de réactifs métalliques tels que $Co_2(CO)_8$ ^[104-106] ou $Mo(CO)_6$ ^[107]. Cette méthodologie donne de bons résultats lorsque des groupements encombrants sur les carbones en α empêchent une coordination ultérieure d'un nouveau centre métallique sur le phosphore.

b) Réactions à partir d'un phospholure

Pour un cas idéal, la coordination directe de $[MCpX]_n$ sur un phospholure conduit au phosphamétallocène avec de bons rendements. Par exemple la réaction du phospholure **I-39** avec $[FeCp^*Cl]_n$ mène au phosphaférocène **I-73** avec un rendement isolé de 84%^[108]. De façon analogue, le diphosphaférocène **I-74** est préparé directement par réaction du phospholure **I-35** avec $FeCl_2$ avec un rendement de 70 %^[109].

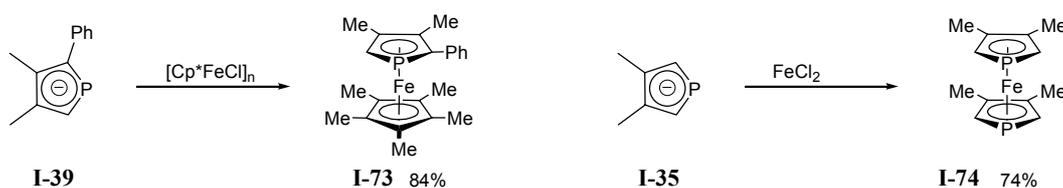


Figure I-22

En revanche lors de la synthèse de complexes η^5 -phospholyles avec de nombreux précurseurs métalliques, les deux autres paramètres suivants sont à prendre en compte :

-le caractère réducteur des phospholures :

La réaction de $TiCl_4$ avec le 3,4-diméthylphospholure de potassium ne mène pas à la formation du dichlorodiphosphatitanocène **I-76**. Le tétrachlorure de titane est réduit et le phospholure oxydé en biphosphole **I-75** (Figure I-23)^[110].

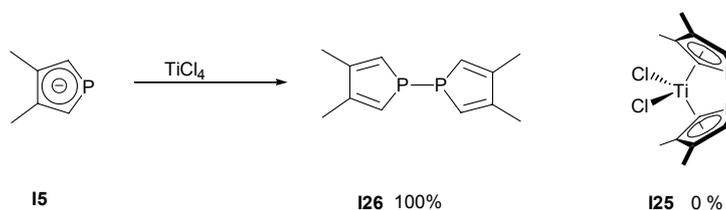


Figure I-23

-la coordination η^1 :

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.2, les orbitales HOMO et HOMO-2 de l'anion phospholure sont centrées sur le phosphore ; la réactivité sur cet atome pourrait ainsi être prédominante avec des électrophiles polarisables tels que des métaux de transition mous. Dans ce cas, un complexe η^1 intermédiaire pourrait évoluer, sous contrôle cinétique, vers des dimères. De tels complexes (**I-78**) sont observés par exemple lors de la réaction de $NiCl_2$ avec le 2,3,4,5-tétraméthylphospholure de potassium **I-77** (Figure I-24)^[93, 111].

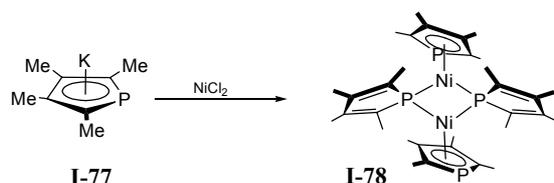


Figure I-24

L'encombrement stérique sur les carbones en α est une solution évidente et efficace pour bloquer la trajectoire menant à l'intermédiaire η^1 et déstabiliser les dimères qui en sont issus. Il favorise un mode de coordination η^5 .

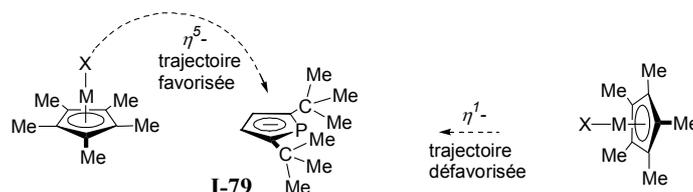


Figure I-25 : Trajectoires envisageables en fonction de l'encombrement

Cette démarche utilisant un anion très encombré a été exploitée avec l'anion 2,5-di-*tert*-butylphospholure **I-79**. Les premiers exemples des monophosphamétallocènes **I-80** à **I-88** où $M = \text{Ru}^{[112]}$, $\text{Rh}^{[97]}/\text{Rh}^{+[113]}$, $\text{Co}^{[114]}/\text{Co}^{+[113]}$, $\text{Ni}/\text{Ni}^{+[93]}$, $\text{Ir}^{+[113]}$ ont été préparés.

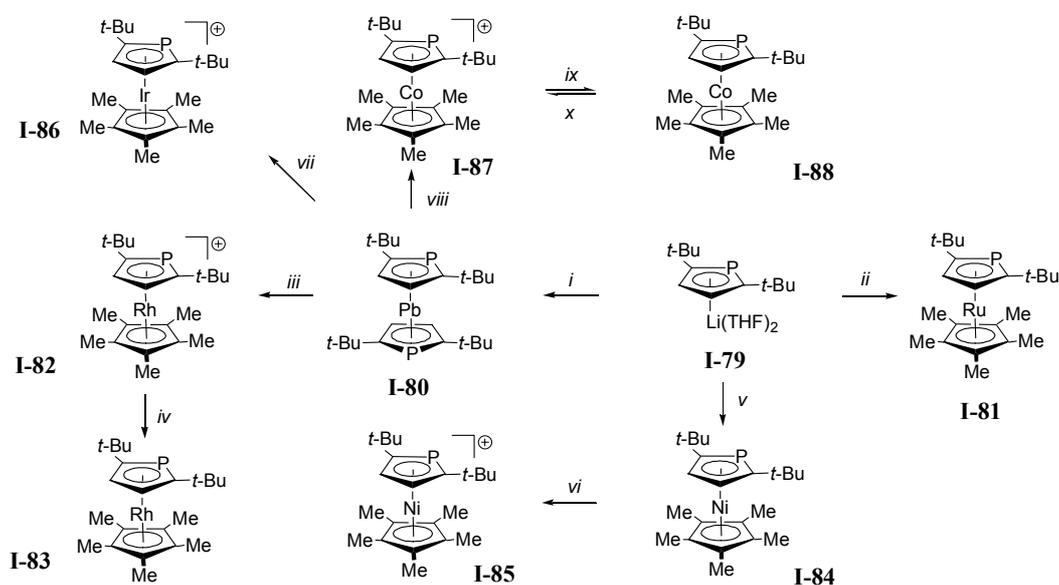


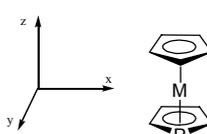
Figure I-26 : i) PbCl_2 ; ii) $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$; iii) $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$; iv) $[\text{CoCp}^*_2]$; v) $[\text{NiCp}^*(\text{acac})]$; vi) AgBF_4 ; vii) $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$; viii) $[\text{CoCp}^*\text{I}_2]_2$; ix) Mg ; x) AgBF_4

1.3.2. Propriétés électroniques des complexes η^5 -phospholyle. Analyse théorique

D'un point de vue orbitalaire, Fenske a montré que les anions phospholure et cyclopentadiénure se lient de façon similaire au fer^[115]. Une étude comparative par spectroscopie Raman de cymantènes et phosphacymantènes^[116] et des données électrochimiques d'une série de phosphaferrrocènes^[117] montrent que dans ces complexes le cycle phospholyle est plus électrophile que le cycle cyclopentadiényle (moins bon π donneur et meilleur π accepteur) et qu'il est lié moins fortement au métal (constante de forces métal/cycle 2.6 mdyne.Å⁻¹ contre 3.2 mdyne.Å⁻¹ dans le cas du phosphacymantène et du cymantène). Ce résultat valable pour des métaux de transition n'est pas transposable pour des éléments du groupe principal (où la composante de rétrodonation $M \rightarrow L$ est limitée). Dans le cas d'un complexe η^5 -phospholyll-gallium, des résultats opposés sont observés^[118].

Des calculs DFT^a indiquent que la HOMO (-5.63 eV) du monophosphaferrrocène est principalement constituée de la d_{xy} métallique (71 %), tandis que la LUMO (-0.73 eV) est composée majoritairement de la d_{xz} (43 %) en combinaison antiliante avec la π_p du phospholyle et de la e_1 du cyclopentadiényle (17 %) (voir Figure I-19 pour une description de ces orbitales)^[95].

^a (B3LYP 6-31+G* pour C, H et P et LANLD2Z pour Fe/Ru)



| Orbitale | Energie (eV) | | Description des orbitales | | |
|----------|--------------|-------|---------------------------|---------------------------------|------|
| | M=Fe | M=Ru | | | |
| Lumo | -0.73 | -0.57 | Métal | dyz* | e1g* |
| Homo | -5.63 | -5.63 | Métal | dxy | e2g" |
| Homo-1 | -5.66 | -5.74 | Métal | dx ² -y ² | e2g' |
| Homo-2 | -6.39 | -5.82 | Métal | dz ² | a1g |
| Homo-3 | -6.66 | -6.36 | Métal | py | e1u' |
| Homo-4 | -6.94 | -6.64 | Métal | px | e1u" |
| Homo-5 | -7.07 | -7.34 | Métal | dyz | e1g' |
| Homo-6 | -7.42 | -8.02 | Métal | dxz | e1g" |
| Homo-7 | -8.00 | -8.30 | Phosphore | 4s + 3s | |

Tableau I-2

La distribution de charges de Mulliken (calculée par la méthode Fenske-Hall) montre un transfert de charge efficace des cycles vers le fer (0.9 électron)^[115]. Les attaques électrophiles auront lieu sur les carbones α porteur d'une charge partielle négative. Ce point a été expliqué en détail par une analyse ELF^[119].


 Figure I-27 : Répartition des charges partielles (millièmes de charge élémentaire)^[95]

La paire libre du phosphore (HOMO-7) a une énergie inférieure de 3.75 eV à celle de la HOMO. Elle a un fort caractère *s* et est très sphérique. Cette propriété pourrait en partie expliquer la coordination souvent observée d'un second centre métallique hors de l'axe principal de la paire libre. Les ligands phosphamétalloènes peuvent ainsi accommoder des géométries de coordination assez flexibles autour du phosphore^[120].

| | Energie de l'orbitale décrivant la "paire libre" (eV) | Caractère <i>s</i> de la "paire libre" |
|---------------------|---|--|
| PPh ₃ | -5.74 | 32 % |
| P(OMe) ₃ | -6.28 | 66% |
| phosphaferrocène | -8.00 | 50% |
| phospharuthénocène | -8.30 | 54% |
| PF ₃ | -8.76 | 66% |

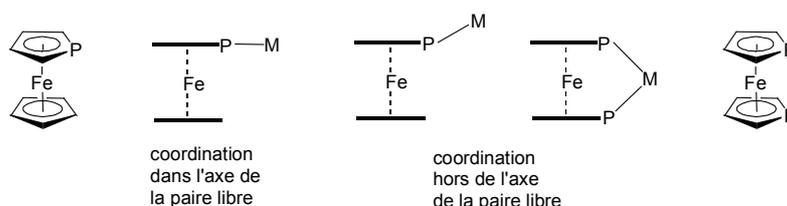
 Tableau 3 : Propriétés de la paire libre de différentes phosphines (B3LYP 6-31+G* pour C, H, O, F, P et LANLD2Z pour Fe/Ru)^[95].


Figure I-28

L'énergie expérimentale d'ionisation de la paire libre est assez élevée : 10.25 eV pour le diphosphaferrocène^[121] et 10.55 eV pour le phosphacymantrène^[122]. Ces valeurs sont à comparer à

7.39 eV pour PPh_3 , 9.91 eV pour PCl_3 et 11.44 eV pour PF_3 ^[123]. Par conséquent, le doublet des complexes η^5 -phospholyle devrait être peu σ -donneur.

Des calculs théoriques simples réalisés en association à ce travail montrent que lorsque le fer est remplacé par le ruthénium, les modifications sont faibles. L'ordre énergétique des orbitales n'est pas modifié, l'orbitale HOMO-7 décrivant la paire libre est plus profonde en énergie de -0.30 eV et la LUMO plus haute de 0.18 eV. Le caractère s du doublet est légèrement supérieur dans le phospharuthénocène (54 % contre 50 % pour la paire libre du phosphaferrrocène)^[95].

1.3.3. Réactivité des complexes η^5 -phospholyles

a) *Vis à vis des nucléophiles*

La métallation (dirigée ou non) des métalloènes^[124] ou des azamétalloènes^[125] est une méthode générale et très efficace qui se trouve souvent à la base de toute l'élaboration ultérieure (Figure I-29).

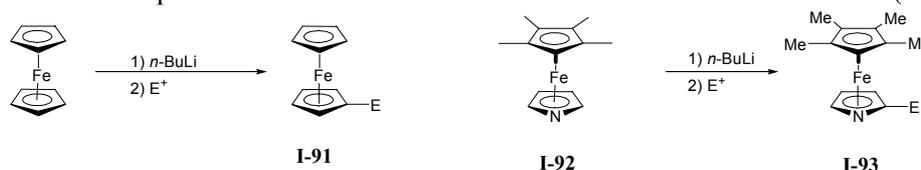


Figure I-29

Une telle méthodologie n'est pas applicable pour les phosphaferrrocènes où un mécanisme suggéré fait intervenir une attaque de *t*-BuLi ou *n*-BuLi sur le phosphore^[126, 127]. Si l'atome de fer est exclu, le plus gros coefficient orbitalaire dans la LUMO est localisée sur le phosphore^[95] ce qui pourrait expliquer ce résultat. Les auteurs observent par ailleurs qu'après le traitement par un électrophile (MeI, BnBr), le phosphaferrrocène de départ est retrouvé en quantité importante. Ceci laisserait penser que les attaques de BuLi seraient incomplètes. Ainsi, dans des conditions appropriées, l'utilisation de bases fortes avec des phosphamétalloènes n'est pas forcément interdite.

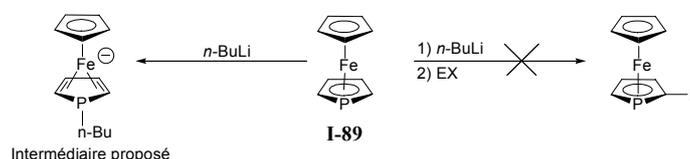


Figure I-30

Dans le cas du phosphacymantrène, où le manganèse est lié à trois ligands CO fortement π -accepteurs, le phosphore présente un caractère suffisamment électrophile pour réagir avec des nucléophiles tels que NaOEt, LiNEt₂ et même NaCN/EtOH^[128]. Dans les mêmes conditions aucune réaction n'est observée avec les phosphaferrrocènes^[129]. A priori, l'énergie légèrement supérieure de la LUMO du phospharuthénocène par rapport au phosphaferrrocène (résultats présentés dans le Tableau I-2) suggérerait une meilleure stabilité vis à vis des bases des phospharuthénocènes que des phosphaferrrocènes.

b) *Vis à vis des électrophiles*

En présence d'un acide fort tel que l'acide triflique, la protonation du phosphaferrrocène se ferait sur le métal (ce qui est cohérent avec une HOMO localisée sur le fer)^[130, 131]. Contrairement aux phosphines classiques, les phosphaferrrocènes ne forment pas d'adduits stables avec $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ car l'élément bore (centre essentiellement acide pur, sans rétrodonation) n'est pas coordonné par la paire libre du phosphore, profonde en énergie et peu directionnelle^[119]. Cependant des adduits de monophospha- et diphosphaferrrocènes avec BF_3 ^[132], BBr_3 ^[133] et GaCl_3 ^[134] sont connus^a.

^a Des calculs récents par Charge Decomposition Analysis (CDA) ont montré que les phosphaferrrocènes sont des ligands moyennement P σ donneurs mais bons π accepteurs^[135, 136].

Cette faible réactivité de la paire libre permet l'élaboration du squelette des phosphamétalloènes par des réactions de substitutions électrophiles aromatiques. Parmi ces dernières on peut citer :

- la *formylation de Vilsmeier* permet de préparer par exemple les phosphaferrrocènes **I-94**^[129] et **I-97**^[137]
- l'*acylation catalysée par AlCl₃* permet de préparer **I-98** (rendement 17%)^[138] (et une amélioration catalysée par l'acide triflique avec un rendement 65%)^[139]
- la *carboxylation par le chloroformiate d'éthyle* permet de synthétiser le diphosphaferrrocène porteur d'un groupement ester **I-102**^[140]
- la *carboxylation par CO₂* permet de synthétiser l'acide **I-101**^[141]
- l'*acétoacétylation catalysée par BF₃.Et₂O ou AlCl₃* permettant de préparer **I-100**^[142]
- la *trifluoroacétylation en présence d'un acide de Lewis* qui donne le dérivé **I-96** avec un rendement remarquable de 93 %^[143].

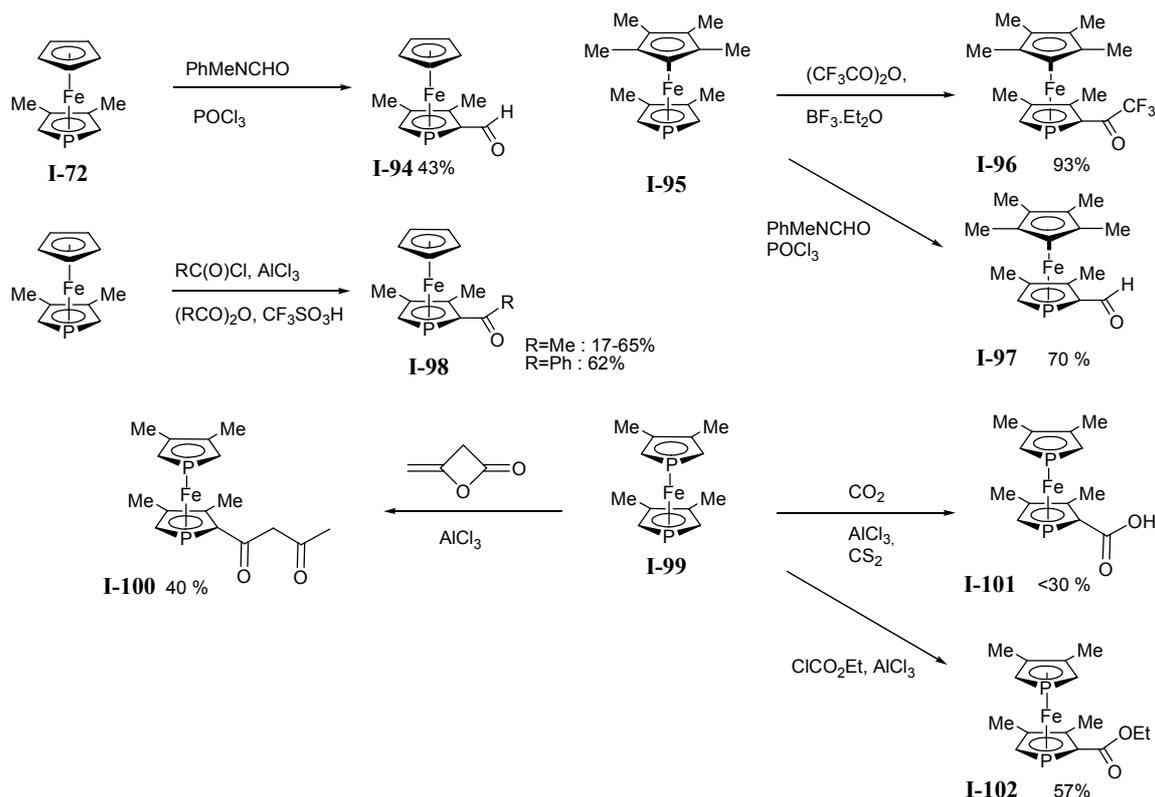


Figure I-31

Ces différentes réactions fournissent un excellent moyen de fonctionnalisation des phosphamétalloènes classiques (neutres à 18 électrons). La réactivité électrophile des phosphaferrrocènes et diphosphaferrrocènes semble élevée, si l'on considère par exemple la carboxylation du phosphaferrrocène par le chloroformiate d'éthyle (qui semble inconnue pour le ferrocène^[140]) ou le rendement excellent de la trifluoroacétylation.

1.3.4. Synthèse de complexes η^5 -phospholyl énantiopurs

Différents stéréodescripteurs ont été utilisés pour décrire la configuration de la chiralité planaire. Dans cet exposé nous retiendrons les recommandations de l'IUPAC. Pour un phosphamétalloène les configurations seront notées R_{Mc} et S_{Mc} ^a. Dans les chapitres suivants, mis à part les complexes explicitement notés (*rac*), tous les phosphamétalloènes considérés sont par défaut énantiopurs.

a) Introduction

La principale méthode pour préparer des ferrocènes énantiopurs 1,2-disubstitués, qui est utilisée depuis le début des années 1970, repose sur une lithiation diastéréosélective de l'amine d'Ugi **I-106**^[144].

^a Pour un phospharuthénocène ceci donnera donc S_{Rc} et R_{Rc} , pour un phosphaferrrocène R_{Fc} et S_{Fc} etc^[26].

Grâce à cette méthode, des centaines de squelettes ont été préparés et utilisés comme ligands pour la catalyse asymétrique^[145]. Parmi les méthodes récentes de lithiations énantio- et diastéréosélectives (utilisant notamment des fonctions chirales orthodirectrices temporaires telle que acétals^[146, 147], oxazolines^[148-151], amines chirales^[152]) on peut citer une approche performante de préparation de ferrocènes énantiopurs 1,2-disubstitués **I-105** utilisant un sulfoxyde chiral^[124].

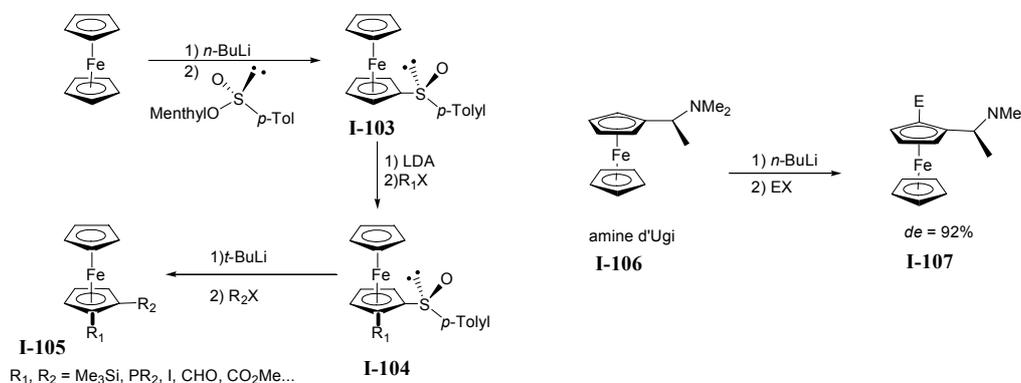


Figure I-32 : Fonctionnalisation du ferrocène

La situation diffère pour les monohétérométallocènes puisque l'introduction d'un seul substituant sur l'hétérocycle suffit à rendre la molécule chirale (cf Figure I-5). Pour accéder à des complexes non racémiques comportant cette chiralité planaire les quatre approches suivantes semblent en théorie envisageables :

- 1) le dédoublement d'un mélange racémique,
- 2) la séparation de diastéréomères si un des composants du monohétérométallocène est porteur d'une fonction énantiopure,
- 3) la complexation sélective d'un fragment métallique de type $[\text{MCpL}^*]$ (L^* étant énantiopur) sur une des deux faces prochirales de l'hétérocycle substitué,
- 4) l'introduction diastéréosélective d'un substituant sur un des carbones de l'hétérométallocène,

Alors que la méthode 4 et ses variations sont fréquemment utilisées pour résoudre la chiralité des métallocènes (voir ci dessus), les hétérométallocènes énantiorenrichis sont quasiment tous préparés par les méthodes de dédoublement 1 ou 2^[153].

b) Séparation par HPLC chirale

Le dédoublement du diphosphaferrocène **I-108**^[154] et du phosphaferrrocène alcool **I-109**^[137] est réalisé au moyen d'une chromatographie HPLC chirale semipréparative avec une excellente séparation (Chiralcel OD-H, $R_{t1} = 10$ min, $R_{t2} = 12$ min pour **I-109**). L'augmentation d'échelle semble néanmoins difficile^a. A priori la séparation de diastéréomères semble préférable.

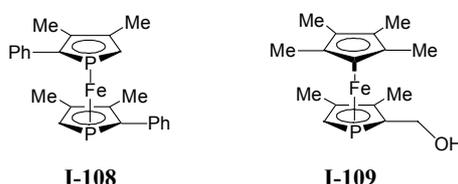


Figure I-33

^a Pour le 3,3',4,4'-tétraméthyl-2,2'-diphényl-1,1'-diphosphaferrocène **I-108** : 14 mg par injection sur une colonne de 1 cm de diamètre.

c) Séparation de complexes porteurs d'une fonction acide carboxylique (ou dérivée de):

Les énantiomères du monoacide du 1,1'-diphosphaferrocène **I-101** ont été séparés par cristallisation des sels de (+)-brucine^[155] ou de (*S*)- α -phényléthylamine^{a[156]}. Un autre moyen consiste à préparer les diastéréomères des phosphaferrrocène-oxazoline **I-111a**, **I-111b** et **I-112a**, **I-112b** et de les séparer par chromatographie sur colonne de silice^{b[143]}. Ces phosphaferrrocènes oxazolines sont intrinsèquement utiles en tant que ligands mais le motif oxazoline pourrait aussi servir de base à une élaboration ultérieure. Une telle méthodologie a été utilisée dans le cas du squelette ferrocène^[157].

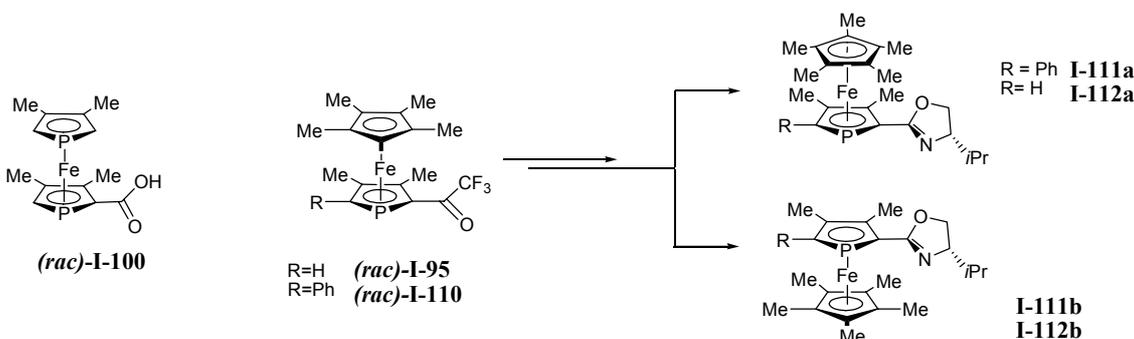


Figure I-34

d) Séparation de complexes porteurs d'une fonction aldéhyde :

Deux aminaux diastéréomères **I-114a** et **I-114b** sont formés par réaction du phosphaferrrocène carboxaldéhyde racémique **I-94** avec le 1,2-bis(méthylamino)cyclohexane énantiopur. Une séparation par chromatographie sur gel de silice suivie d'une hydrolyse conduit aux aldéhydes énantiopurs^{c[158]}. De façon analogue, les acétals du phosphacymantrène formés par réaction de l'aldéhyde **I-113** avec le (*R,R*)-(+)-1,2-diphényl-1,2-éthanediol ont été séparés par chromatographie^{d[159]}. Si la séparation des dérivés aldéhydes semble assez générale, la fonction aldéhyde, elle-même, pourrait être difficile à installer sur des complexes η^5 -phospholyles métalliques si $M \neq \text{Fe}$. Par exemple, le phosphacymantrène parent étant trop peu réactif, seul le phosphacymantrène aldéhyde modifié **I-113** est disponible (substitution d'un CO par un PPh_3). Ce dernier point limite la portée de cette méthode.

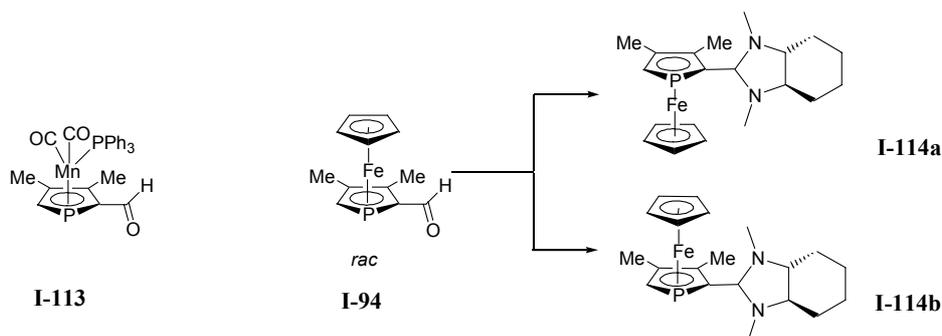


Figure I-35

^a le pouvoir de séparation semble modéré : 150 mg de produit séparés avec une colonne de 40 cm de haut pour 2 cm de large (rendement de la séparation : 87 %).

^b La séparation est cependant délicate : $rf_1 = 0.5$ et $rf_2 = 0.45$ et les oxazolines sont parfois sensibles lors des étapes de purification sur colonnes de chromatographies.

^c L'auxiliaire chiral peut être recyclé.

^d Le rendement global de la préparation de ce phosphacymantrène aldéhyde modifié (un CO substitué par un PPh_3) est faible (au mieux 25 %).

e) Utilisation d'un phosphore porteur de fonctions énantio-pures

On peut enfin citer une approche assez différente consistant à préparer le phosphole énantio-pur **I-115** et le phosphore énantio-pur **I-116**. Ces derniers sont ensuite convertis en phosphaférocène **I-117** ou en phosphacymantrène **I-119**^[40], soit en diphospharuthénocène **I-118**^[160].

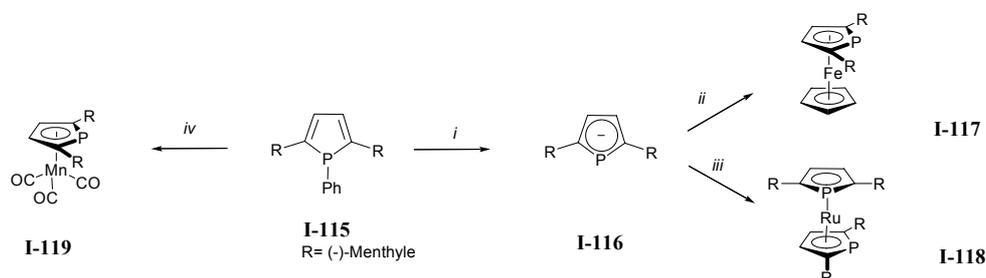


Figure I-36 : *i*) Li, THF ; *ii*) [FeCp(η^6 -mesitylene)] ; *iii*) [RuCl₂(COD)]_n ; *iv*) Mn₂(CO)₁₀, xylène, reflux.

Le bilan de ces différentes méthodes montre donc que l'accès aux phosphamétalloènes énantio-purs est possible soit à petite échelle (HPLC) soit à des étapes déjà avancées de fonctionnalisation. Une nouvelle méthode, plus générale, plus précoce dans la synthèse et sans limitation d'échelle serait donc assez utile.

2. Applications catalytiques du phosphore sp^2

Contrairement à leurs analogues incorporant un ou des atomes de phosphore dans l'état d'hybridation sp^3 , les ligands contenant un atome de phosphore sp^2 sont beaucoup moins répandus. Une revue récente décrit en détail les derniers développements des ligands comportant au moins un atome de phosphore sp^2 ^[120]. Dans cette partie, un résumé des résultats obtenus en catalyse racémique est d'abord présenté afin d'illustrer des usages possibles de nouveaux ligands donneurs mixtes contenant un ou des atomes de phosphore sp^2 pour la catalyse asymétrique.

2.1. Phosphaalcènes

Les phosphaalcènes peuvent être stabilisés cinétiquement et thermodynamiquement par encombrement stérique autour du phosphore (cf. Introduction). Ce n'est pas pour autant une condition forcément bénéfique à leur utilisation en catalyse : ils sont parfois trop encombrés pour être utilisables. Cependant, une série de ligands basés sur le squelette rigide 3,4-diphosphinidène cyclobutène 1,2-disubstitué **I-120** (DPCB-Y, Figure I-37) a donné de bons résultats en catalyse. L'encombrement et le pouvoir coordinant relativement faible des atomes de phosphore sp^2 semble ici compensé par une structure rigide. L'ensemble permet alors de fixer le ligand fermement sur des métaux, même pour ceux au degré d'oxydation II. L'utilisation de ces ligands a été passée en revue récemment^[161].

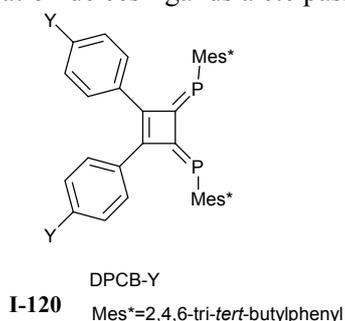


Figure I-37

2.1.1 Substitution sur des alcools allyliques

La réaction de "Tsuji-Trost"^[162, 163] est une méthode générale pour créer des liaisons C-C, C-O et C-N en partant d'alcools allyliques. En règle générale, le faible pouvoir nucléofuge du groupement OH

nécessite son activation par transformation en carboxylates, carbonates ou phosphates allyliques avant la réaction. Une méthode utilisant les alcools comme substrats est donc intéressante du point de vue de l'économie d'atomes. Des complexes cationiques de Pd(II)/ligands DPCB-Y de type **I-124** permettent l'allylation de l'aniline avec différents alcools allyliques en quelques heures à température ambiante (2 à 10 h selon les substrats). L'allylation de méthylènes activés (CH_2YZ , avec $\text{Y}, \text{Z}=\text{COMe}, \text{CO}_2\text{Et}$) requiert une température de 50°C et des temps un peu plus longs (de 3 à 10 h). Avec les alcools allyliques non racémiques testés, la pureté optique est maintenue. Selon les auteurs, l'activité catalytique élevée proviendrait du caractère fortement π accepteur du DPCB. Un intermédiaire palladium hydrure, dont le rôle a été proposé après des expériences stœchiométriques, serait en équilibre avec deux intermédiaires Pd(II) et Pd(0). L'intermédiaire Pd(0) (**I-123**) conduisant au produit serait stabilisé par rapport à l'intermédiaire Pd(II) (**I-122**) grâce aux propriétés acceptrices du ligand^[164].

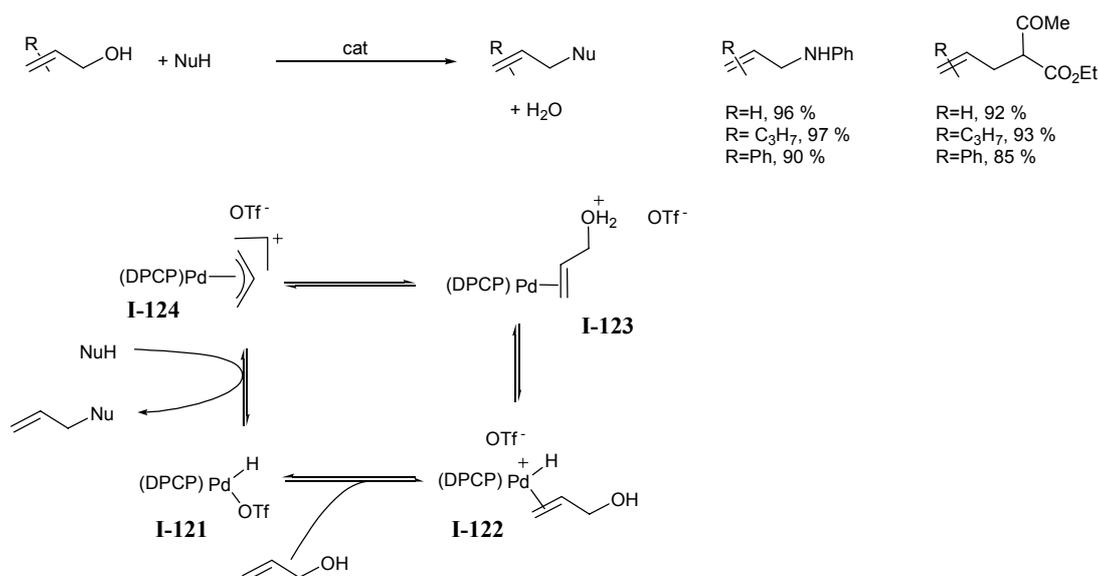


Figure I-38

2.1.2. Déprotection sélective d'éther allyliques

La réactivité inhabituelle de complexes de Pd(II) avec **I-120** vis à vis des groupements allyles a été mise à profit pour la déallylation d'éthers allyliques. De nombreux substrats fonctionnalisés ont pu être déprotégés et ce procédé est sélectif notamment vis à vis d'autres fonctions protectrices telles que TBDMS, THP, MOM. Cette réaction peut donc être utile en synthèse. Pour les substrats aromatiques la réaction peut se faire dans des conditions plus douces (30°C). Une activité remarquable est obtenue lors de la déprotection d'allyloxycarbonyles (30°C , <1 min, $[\text{cat}]=0.1$ mol%)^[165].

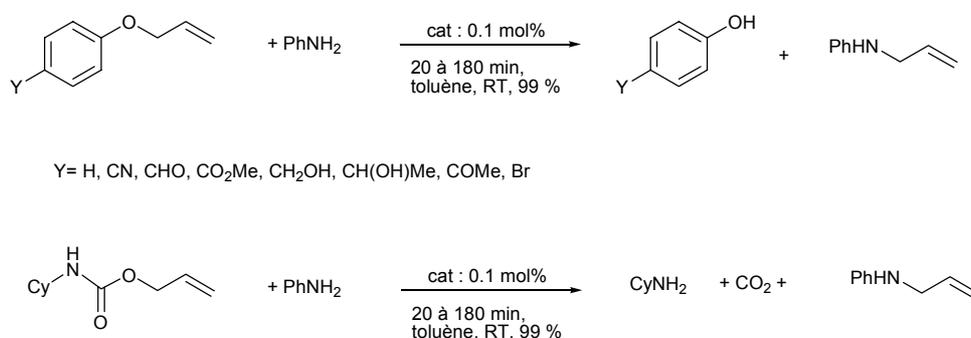


Figure I-39

2.1.3. Hydroamination de diènes-1,3

L'addition d'amines sur des alcènes ou des diènes se fait généralement à température élevée et donne des mélanges d'isomères^[166]. Un complexe de DPCB **I-125** catalyse cette réaction avec des amines primaires à température ambiante en 5h. Les auteurs suggèrent que le caractère fortement π accepteur du ligand pourrait accroître l'électrophilie des intermédiaires Pd(II) vis à vis de l'attaque nucléophile de l'amine^[167].

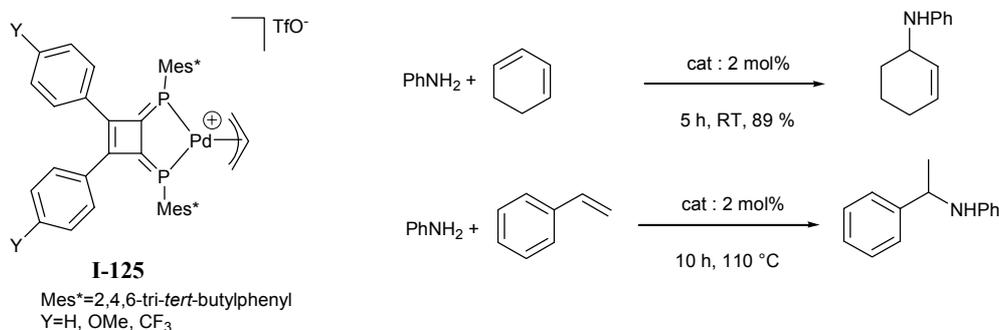


Figure I-40

2.1.4 Autres réactions

Un complexe de palladium **I-126**, catalyse la polymérisation de l'éthylène à 70°C dans le chlorobenzène avec une activité de 123 kg.h⁻¹.(molcat)⁻¹ sous une pression de 9.8 bars. Ce catalyseur a une stabilité thermique élevée (100°C sans décomposition dans les conditions catalytiques)^[168]. Différents complexes cationiques de palladium ligands mixtes **I-128** et **I-129**, ont aussi été testés pour la même réaction^[169]. Des complexes de Ni(II)diphosphabutadiènes **I-127** sont aussi stables jusqu'à 160°C^[170].

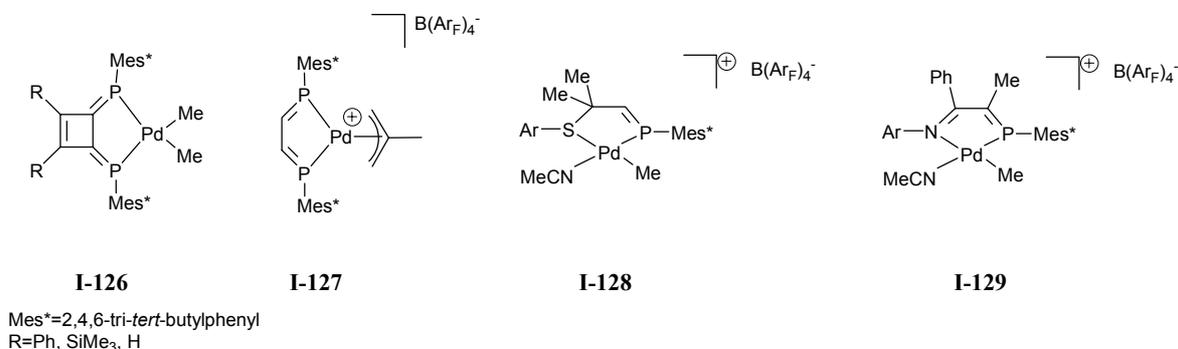


Figure I-41

On peut enfin citer trois autres applications du ligand DPCB (Figure I-42) :

- la transformation d'une cétone en éther d'énol silylé en présence de HSiMe₂Ph à 50 °C catalysée par le complexe cationique de platine **I-130**^[171].
- l'amination de bromures d'aryles catalysée par le complexe de palladium **I-125**^[172] ou par l'iodure de cuivre en présence de **I-131**^[173] ;
- le couplage de Stille de bromures d'aryles par un complexe Pd/**I-131**^[174].

^a cependant, dans une amélioration récente apportée par Hartwig l'addition d'arylamines sur différents diènes 1,3 se fait en 24h à température ambiante avec un système [Pd(PPh₃)₂] (2 mol%)/ CF₃CO₂H (10 mol %)^[166].

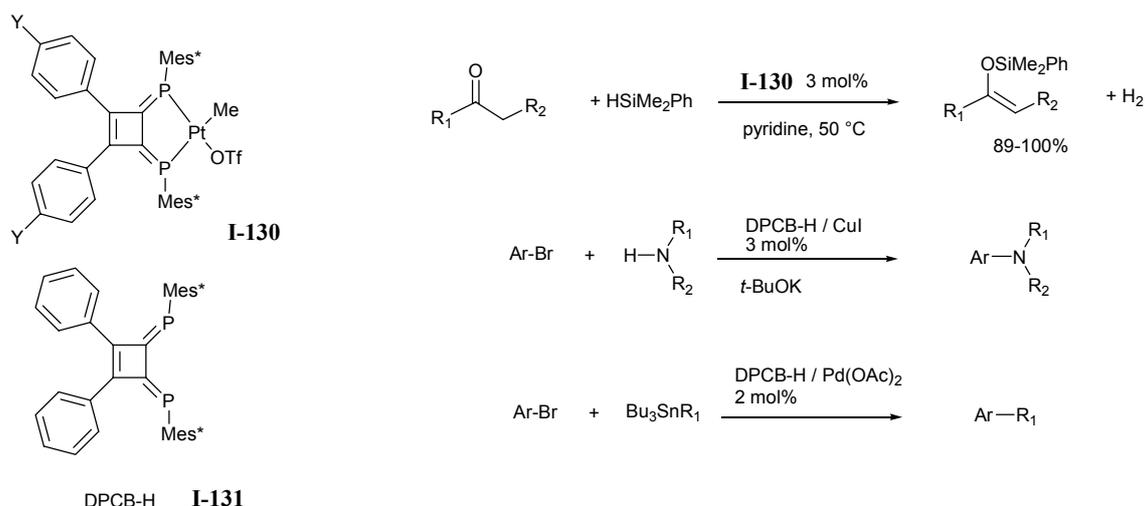


Figure I-42

2.2 Phosphinines

Pour augmenter la stabilité d'un composé comportant un phosphore sp^2 , une alternative à l'encombrement stérique est l'incorporation du phosphore dans un hétérocycle aromatique. Une première solution est l'utilisation de phosphinines.

La catalyse est rendue possible comme le montre l'exemple de Breit avec l'hydroformylation par un pré-catalyseur de phosphinine/rhodium^[175]. La réactivité de la liaison P=C reste cependant problématique. Dans certaines conditions catalytiques, les complexes de phosphinine avec les centres Rh(I), Pd(II), Pt(II) ne sont pas stables et subissent des additions nucléophiles ce qui limite l'utilisation de ces ligands^{[176] [177]}.


 I-132
phosphinine

Un des moyens les plus évidents pour éliminer cette instabilité consiste à incorporer l'atome de phosphore sp^2 dans un hétérocycle aromatique à cinq chaînons. Ce domaine a été développé en profondeur avec l'utilisation de complexes du type métal η^5 -phospholyle.

2.3. Complexes η^5 -phospholyles

Les mono- et diphosphamétallocènes ont connu une certaine renaissance à la fin des années 1990 avec les premiers exemples de leur utilisation comme ligands en catalyse non asymétrique (ouverture d'époxydes^[178], polymérisation du propylène^[179], hydroformylation^[180], couplage de Suzuki^[181]).

Le concept de l'utilisation d'hétérocycles et en particulier d'hétérocycles phosphorés incorporés dans une structure à chiralité planaire a été utilisé de manière presque simultanée par Fu^[182] et Ganter^[183]. Dans un premier temps, les applications en catalyse racémique seront présentées. Enfin les applications en énantiosélection seront détaillées principalement au travers des résultats de Fu, Ganter et Hayashi dans ce domaine.

2.3.1. Diphosphaferrocènes

Le bis(octaethylidiphosphaferrocène)Pd(0) **I-133** est un complexe donnant des TON jusqu'à $9,8 \cdot 10^5$ pour le couplage de Suzuki entre l'acide phénylboronique et la 4-bromoacétophénone. Il semble que le ligand ait un comportement hémilabile en raison des liaisons P-Pd assez faibles^[181]. Le dimère **I-134** catalyse la réaction de borylation de Miyaura entre le pinacolborane et des iodures d'aryles avec des TON compris entre 2600 et 2900. Ces complexes ont aussi été testés dans la réaction d'hydroformylation du styrène mais les performances restent modestes par rapport aux meilleurs systèmes^[184].

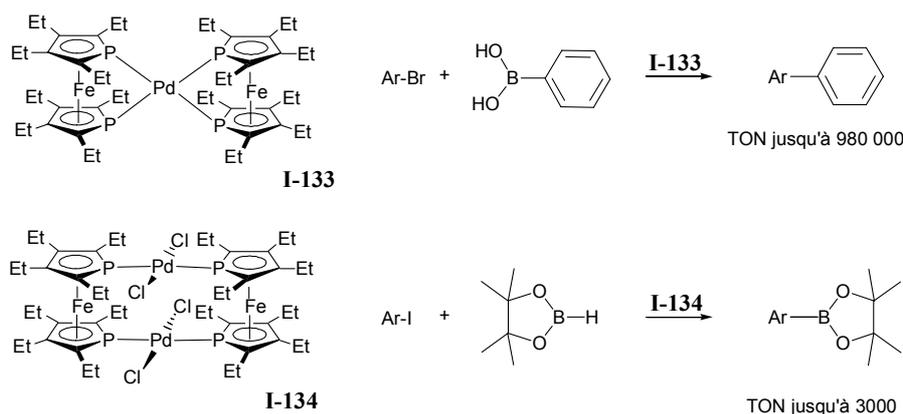


Figure I-43

2.3.2. Phosphacymantrènes

L'hydroformylation du *oct-1-ène* avec le ligand **I-135** et le précurseur $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ avec un rapport Rh/ligand/*oct-1-ène* de 1/20/16667 à 90 °C sous 10 bars de CO/H_2 se fait avec 100 % de rendement en 4 h. Les fortes conversions observées, qui sont associées à des sélectivités en aldéhyde relativement faibles (73 %), sont caractéristiques de catalyseurs au rhodium sans phosphine^[79].

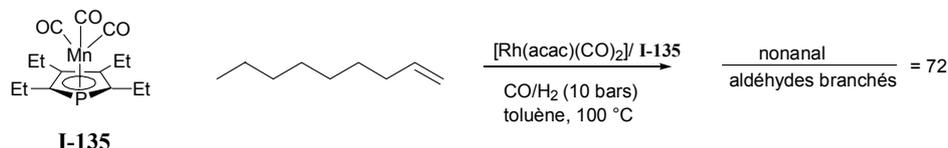


Figure I-44

Enfin les phosphacymantrènes énantio-purs **I-136** et **I-137**^[185] (Figure I-44) ont été testés dans des complexes de Pd(II) pour la réaction de substitution allylique du malonate de sodium sur le 1,3-diphénylallyl acétate. Les excès énantiomériques observés de 10-20 %^[120] sont faibles comparés aux résultats obtenus avec le phosphaférocène phosphine **I-148** ($ee=99\%$, Figure I-49).

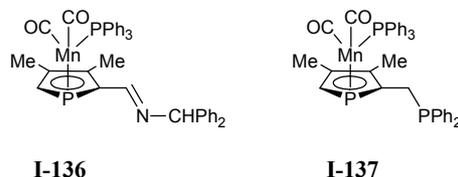


Figure I-45

2.3.3. Diphosphazirconocènes

Les phospholures pouvant être considérés comme des cyclopentadiénures perturbés, il n'est pas surprenant que des phosphamétalloènes aient trouvé des applications en catalyse de polymérisation. Cependant la présence de la paire libre constitue un inconvénient important car la présence d'un excès de cocatalyseur tel que $[\text{MeAlO}]_n$ se coordinant sur ce site bloque partiellement l'activité du catalyseur. Cet effet peut être contourné en encombrant les positions α du cycle phospholyle. En polymérisation du propène, le complexe **I-138** en présence de $[\text{MeAlO}]_n$, à 45°C sous une pression de 600 kPa montre une activité de 170 kg de polypropylène par gramme de Zr et par heure^[179]. En copolymérisation éthylène/hexène **I-139** en présence de MAO sous une pression de 700 kPa des activités de 5 à 42 kg de polymère par mmol de Zr et par heure sont observées^[186]. Enfin, l'octaméthyl-diphosphazirconocène catalyse l'ouverture de différents époxydes en présence de TMSCl ^[187].



Figure I-46

2.3.4. Phosphaferrocènes

Les premiers résultats avec ces complexes concernent leur utilisation comme ligands en catalyse racémique (ouverture d'époxydes^[178]). Cependant le domaine le plus important pour ces ligands est la catalyse asymétrique.

a) Phosphaferrocènes-phosphines

i) Hydrogénation de dérivés d'acides déhydroaminés

Peu après la préparation du premier phosphaferrocène énantio pur^[158], le phosphaferrocène-phosphine **I-140** a été testé comme ligand pour la réaction d'hydrogénation de dérivés d'acides déhydroaminés par un complexe cationique de rhodium. Avec des conversions totales, les excès énantiomériques varient de 79 à 96 %. Cette réaction qui est souvent utilisée comme premier test a démontré que le squelette phosphaferrocène pouvait induire de très bonnes énantiosélectivités et était résistant aux conditions d'hydrogénation^[137]. Les ligands **I-141** à **I-144** où le Cp* a été remplacé par un Cp donnent des inductions de l'ordre de 15-20 %. La comparaison des deux séries de résultats met en évidence l'influence importante de l'encombrement^[153].

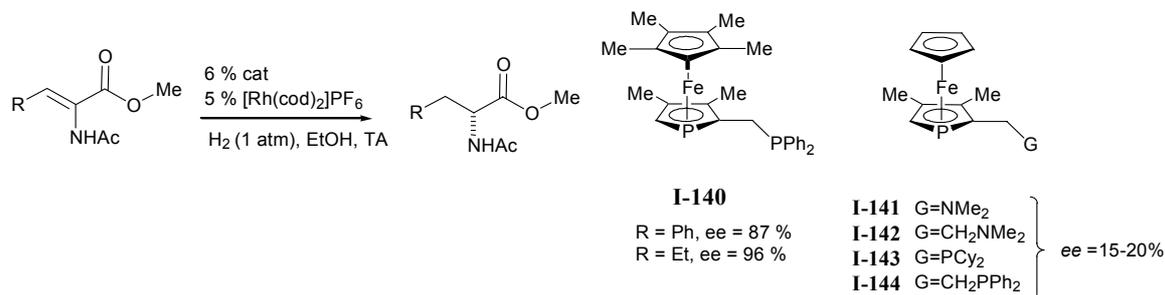


Figure I-47

ii) Isomérisation d'alcools allyliques

L'isomérisation des alcools allyliques par un complexe de rhodium cationique avec les ligands **I-140** et **I-145** est un des résultats les plus marquants en ce qui concerne la catalyse asymétrique avec des phosphaferrocènes^[188]. Après optimisation^a, le système se révèle être assez tolérant à différents types de substrats avec des moyennes d'excès énantiomériques allant de 52 % pour le géranol à 92 % dans le meilleur des cas. A l'inverse de la migration des amines allyliques qui a été décrite en détail^{[11]^b}, la compréhension du mécanisme de l'isomérisation des alcools allyliques reste incomplète. Néanmoins, des expériences de deutériation permettent d'écarter certains intermédiaires et indiquent que le complexe catalytique active préférentiellement un des hydrogènes énantiotopiques portés par le carbone C1^[189].

^a en remplaçant le groupement diphenylphosphino par un di-*o*-tolylphosphino et en utilisant directement comme pré-catalyseur le complexe [(diphosphine)RhCOD]BF₄ plutôt que le précurseur [diphosphineRh(solvant)₂]BF₄

^b et références 2, 9, 27, 45 et 46 de ce chapitre.

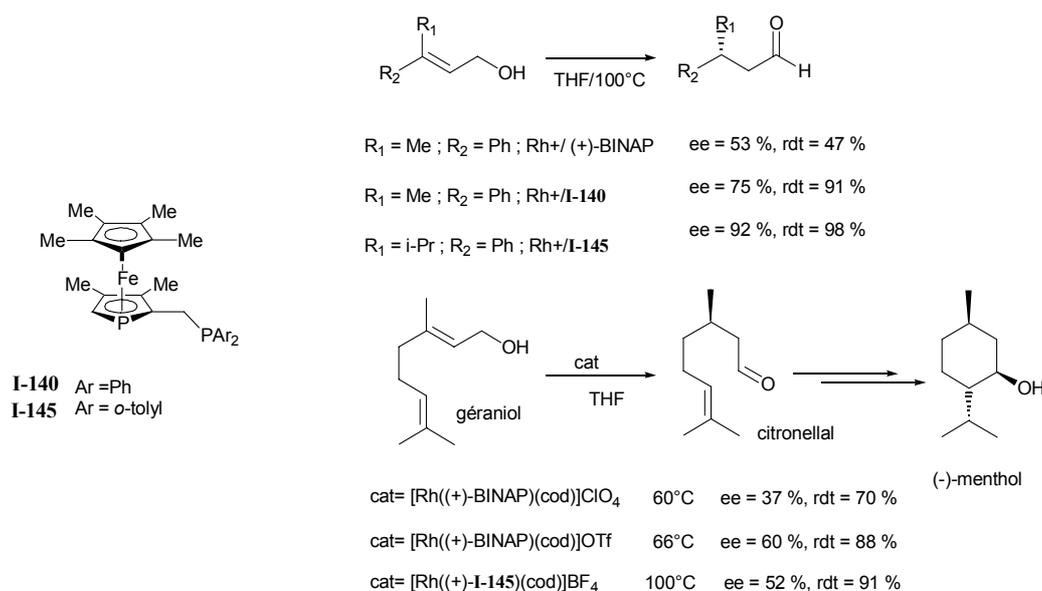


Figure I-48

Mis à part pour le géranol où une optimisation récente a permis d'atteindre un *ee* de 60%^[12], le système basé sur le phosphaferrrocène reste à l'heure actuelle le plus performant pour l'isomérisation des alcools allyliques.

b) Complexes de palladium-phosphaferrrocènes : Alkylation allylique

Trois types de ligands phosphaferrrocènes aux structures très différentes ont été testés pour l'alkylation du 1,3-diphénylallyl acétate par le diméthylmalonate de potassium. Les ligands **I-141** à **I-144** (Figure I-47) simples et peu encombrés ont donné des inductions inférieures à 20 %. Le ligand bis(phosphaferrrocène)ferrocène **I-147**, plus performant, a donné un rendement de 78 % et un excès de 79 %^[190]. Les phosphaferrrocènes oxazolines **I-112** et **I-146**, porteurs d'un Cp* selon l'appariement ou le non-appariement formels entre les deux stéréocentres ont donné des rendements de 70 à 94 % et des excès de 68 à 82 %^[143]. De manière surprenante, alors que les ligands phosphine-oxazolines (PHOX **I-150**) ont donné d'excellents résultats pour cette réaction, la chiralité planaire du phosphaferrrocène est l'élément de stéréocontrôle dominant alors que c'est l'oxazoline pour des ligands ferrocène-PHOX tels que **I-151**^[191-193] (Figure I-50).

Dans des conditions optimisées, le ligand **I-148** a donné un rendement de 99% et une sélectivité quasi parfaite avec un *ee* de 99%. Pour ce ligand, différents modes de coordination sont possibles selon le ratio métal/ligand et les meilleurs résultats ont été obtenus avec le complexe **I-149**. Un défaut de métal conduit à un mode de coordination non chélatant par les deux phosphines. Les excès chutent alors jusqu'à 77 % lorsque le ratio métal/ligand est de 1/8^[194].

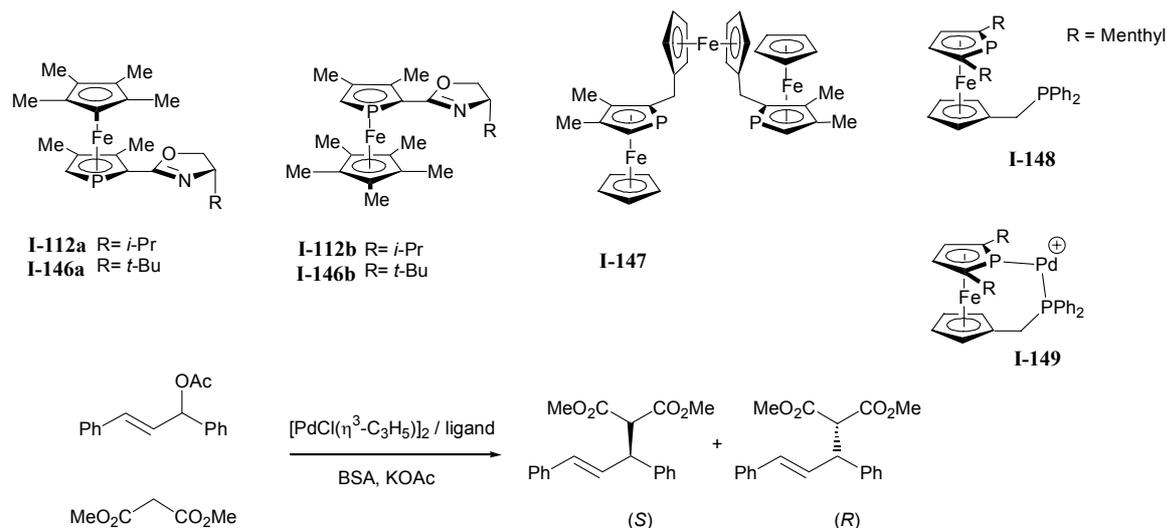


Figure I-49

| | ligand | rdt (%) | ee (%) | Configuration |
|---|----------------------|---------|--------|---------------|
| 1 | I-112a | 94 | 79 | (<i>S</i>) |
| 2 | I-146a | 92 | 82 | (<i>S</i>) |
| 3 | I-112b | 80 | 68 | (<i>R</i>) |
| 4 | I-146b | 70 | 73 | (<i>R</i>) |
| 5 | I-154 | 78 | 79 | (<i>R</i>) |
| 6 | I-157 | 99 | 99 | (<i>R</i>) |
| 7 | I-141 à I-144 | - | <20 % | - |

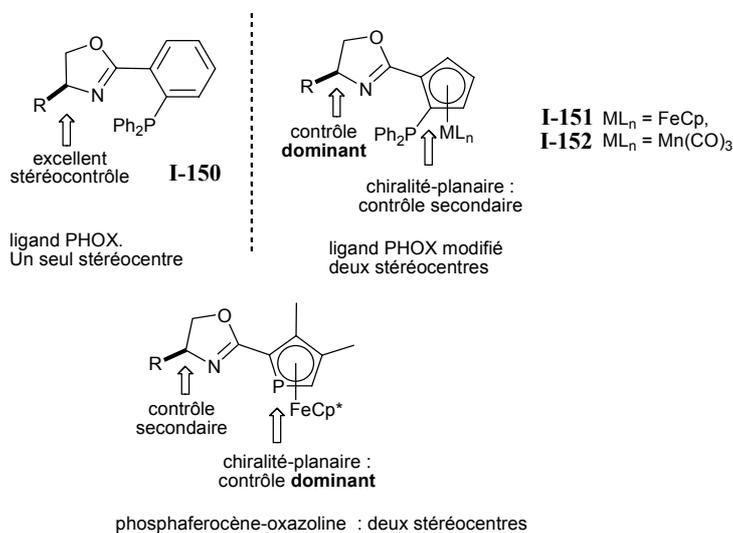


Figure I-50

c) Complexes de cuivre

Alors que, pour l'exemple précédent de catalyse du palladium par des ligands phosphaférocène-oxazoline, le centre de stéréocontrôle dominant était le phosphaférocène, dans les exemples suivants de catalyse au cuivre, l'oxazoline semble être l'élément dominant. Les complexes de Cu(I) et de phosphaférocène-oxazoline ont été testés dans trois réactions intéressantes pour la synthèse organique.

i) Addition 1,4 du diéthyl zinc sur des énones conjuguées acycliques^[108]

Pour cette transformation donnant des conversions de 74 à 89 %, les excès énantiomériques vont de 61 à 90 % avec des substrats allant des énones β -alkyles aux chalcones. L'oxazoline est le centre stéréogène dominant. Néanmoins, la position 5 du cycle phospholyle permet d'améliorer l'excès énantiomérique de 62 à 79 % en passant de H (**I-112b**) à Ph (**I-153**). L'utilisation de différents amino-alcools génère une gamme de ligands utilisables pour des substrats variés.

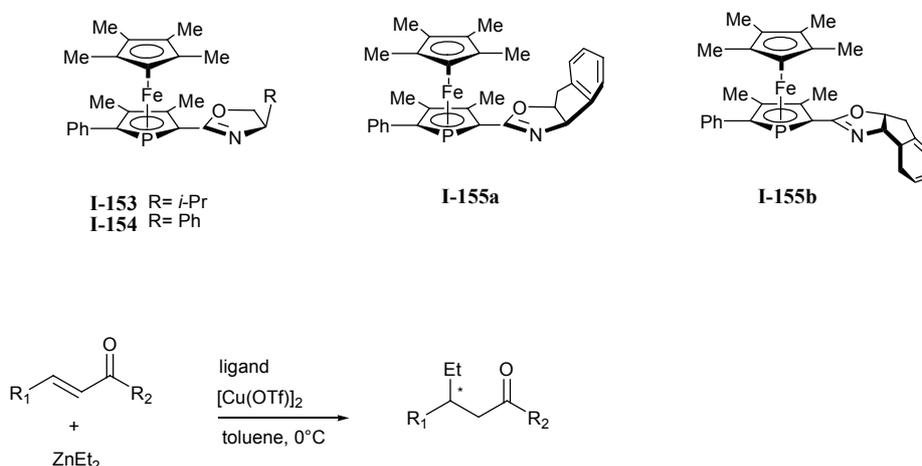


Figure I-51

| | R ₁ | R ₂ | ligand | rdt (%) | ee (%) |
|---|----------------|----------------|---------------|---------|--------|
| 1 | Ph | Ph | I-112a | - | 34 |
| 2 | Ph | Ph | I-112b | - | 62 |
| 3 | Ph | Ph | I-153 | - | 79 |
| 4 | Ph | Ph | I-154 | - | 71 |
| 5 | Ph | Ph | I-155a | 82 | 87 |
| 6 | Fc | Ph | I-154 | 89 | 90 |
| 7 | Cy | Ph | I-155b | 74 | 84 |
| 8 | Ph | Me | I-154 | 79 | 81 |

Tableau 4

ii) Formation de β -lactames par la réaction de Kinugasa^{a[195]}

Le couplage intramoléculaire d'un alcyne avec une nitroène est catalysé par le cuivre en version racémique. Avec un phosphaferrrocène oxazoline comme ligand, une série de β -lactames **I-157a** à **I-157e** est préparée avec des rendements de 46 à 74 % et des excès énantiomériques de 85 à 91 %. Pour ces réactions de formation de β -lactames bicycliques, le système phosphaferrrocène/oxazoline est plus performant en termes de rendements et de sélectivités qu'un catalyseur à base de bisoxazoline ou de bisazaferrocène. Le piégeage d'un intermédiaire réactionnel de cette réaction par un iodure d'allyle génère un troisième stéréocentre sur le carbone quaternaire en α de la fonction carbonyle (produit **I-157e**). Au cours de cette réaction, deux cycles et trois centres chiraux sont créés avec un excès énantiomérique global de 90 % pour un rendement allant jusqu'à 70 %. Pour cette catalyse au cuivre, le centre dominant le contrôle de l'énantiosélection est à nouveau l'oxazoline et non le phosphaferrrocène.

^a De nombreuses synthèses stéréosélectives de β -lactames commencent par des précurseurs non racémiques, et les procédés catalytiques utilisant des substrats achiraux souffrent soit de restrictions sur la gamme de substrats possibles soit de faibles énantiosélections. Un premier système bis azaferrocène tolérant différents schémas de substitutions a été mis au point en 2002^[195].

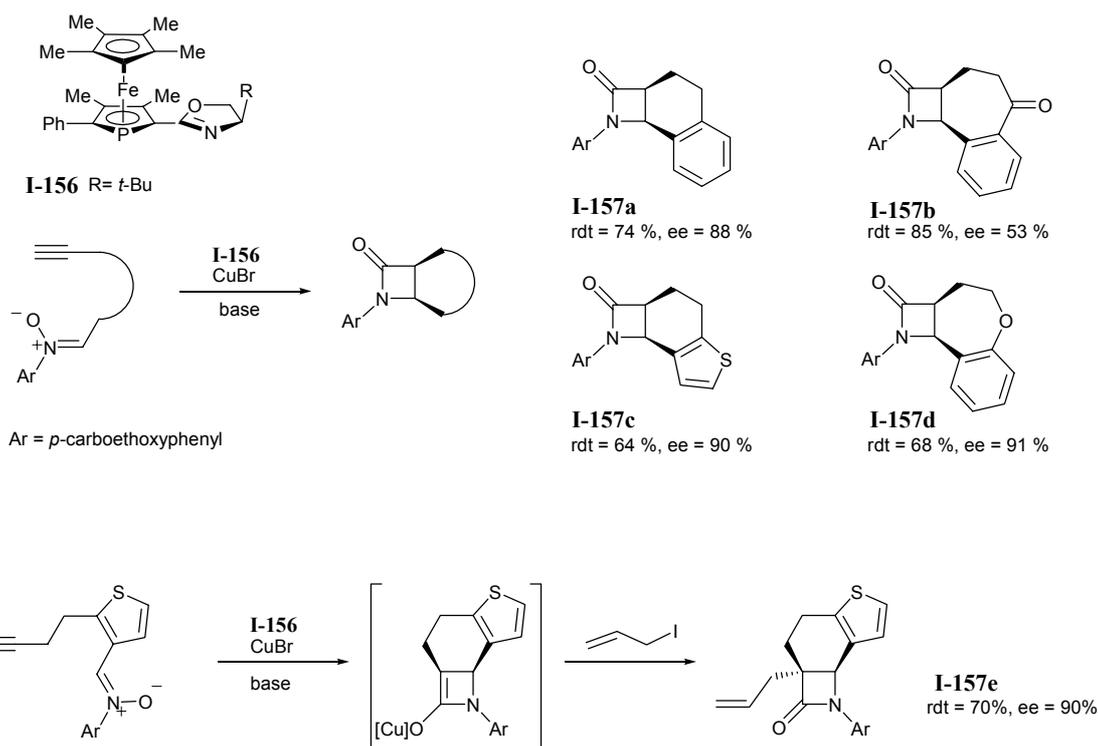


Figure I-52

 iii) Synthèse de pyrazolidinones bicycliques par cycloaddition [3+2]^[196]

Le système $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phosphaferrocène-oxazoline})]$ catalyse le couplage dipolaire [1,3] d'un alcyne terminal activé avec une azométhine imine **I-158** pour donner une pyrazolidinone **I-159**. Les phosphoferrocènes oxazolines donnent de meilleurs résultats que des ligands **I-7** et **I-9** essayés. Le spectre des fonctions tolérées pour la partie imine est large (R=aromatique, alkyle, alcènes). Si des modifications sont apportées sur le cycle pyrazolidinone les excès énantiomériques peuvent être augmentés jusqu'à 98 % (rendement 99%).

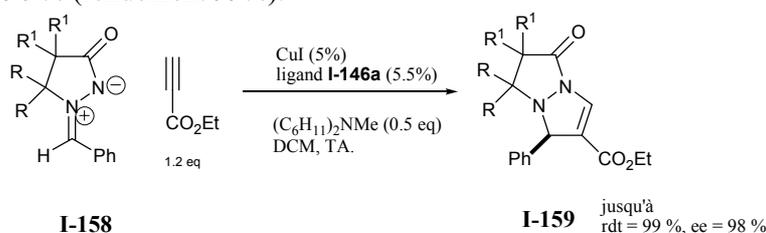


Figure I-53

Plus récemment, un dédoublement cinétique des azométhine imines racémiques en position 5, qui servent comme substrat à la transformation précédente, a été décrite avec le ligand **I-160**^[197]. Une dizaine de dipôles ont été testés et des facteurs de sélectivités^a jusqu'à 96 avec des excellents excès énantiomériques de 99 % pour plusieurs substrats ont été obtenus. Les dipôles non transformés ainsi énantiorenrichis peuvent être engagés dans des séries de réactions pour construire de nouvelles pyrazolidinones mono-et bicycliques énantiopures.

^a facteur de sélectivité : $s = [\text{constante de vitesse de disparition de l'énantiomère "rapide"}] / [\text{constante de vitesse de disparition de l'énantiomère "lent"}]$

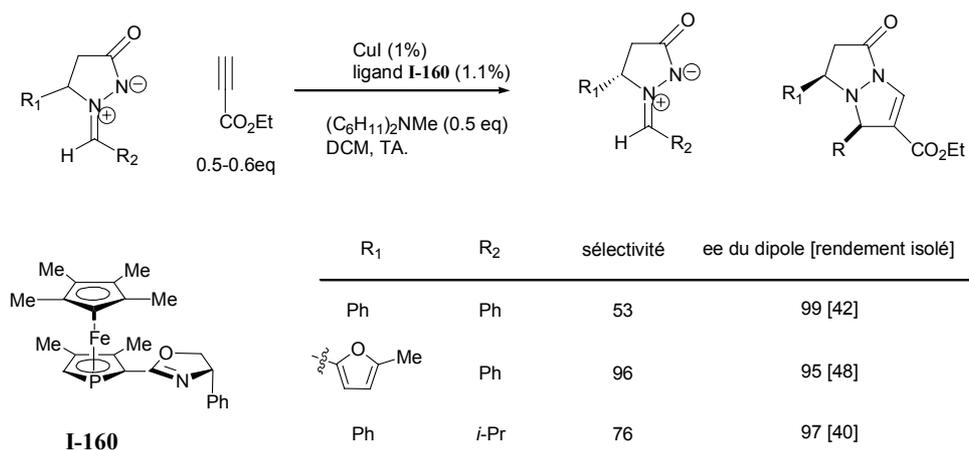


Figure I-54

3) Présentation du sujet

Ce travail concerne la synthèse, l'élaboration et l'évaluation de nouveaux ligands à base de phosphamétalloènes. L'importance de la modularité dans des ligands pour la catalyse a été soulignée en introduction ; un des intérêts des hétérométalloènes est de pouvoir moduler au plus près les propriétés stériques et électroniques du ligand en modifiant les différents composants du squelette. Le schéma de substitution de l'hétérocycle, le métal central ou le schéma de substitution du cyclopentadiényle sont tous modulables (Figure I-5).

Les travaux de Forissier ont suggéré l'étendue possible des phosphamétalloènes (avec $M \neq \text{Fe}$)^[198]. Néanmoins le schéma de substitution 2,5-di-*tert*-butyl de l'anion phospholure, employé pour des raisons synthétiques, est assez restrictif : par conséquent aucune fonctionnalisation ultérieure n'est possible. L'objectif général de ce projet était de développer un accès à une large gamme de phosphamétalloènes fonctionnels. Nous avons choisi de nous concentrer sur la série des phospharuthénocènes pour les raisons suivantes :

1) les problèmes posés par la synthèse des phospharuthénocènes sont typiques de ceux rencontrés pour d'autres phosphamétalloènes de métaux de transitions tardifs. La série $M=\text{Ru}$ est un bon modèle, et la stabilité des phospharuthénocènes est remarquable notamment vis à vis de l'air, de l'eau et de la silice. Ces avantages sont appréciables lors des premières phases de développement d'un nouveau système (cf réf.^[112]).

2) ils ressemblent aux phosphaferrrocènes dont l'intérêt en catalyse asymétrique a été démontré (paragraphe I.2). Dans le cas des métalloènes, des comparaisons de ligands ont été effectuées et le changement de métal fer en ruthénium peut être ou non bénéfique à la stabilité, à l'activité et à l'énantiosélectivité^[199]. Les quelques exemples ci-dessous illustrent le caractère difficilement prévisible de l'effet de changement du métal central.

Pour la cyclisation asymétrique (Figure I-55), l'accroissement de la valeur de l'angle de chélation en passant de Fe à Ru est favorable à l'excès énantiomérique^[199, 200].

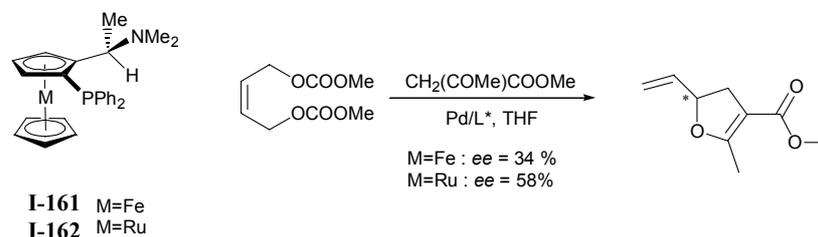


Figure I-55

Pour l'alkylation allylique avec le ligand Josiphos **I-1**, dans le cas du ruthénocène **I-163** les excès sont moins bons que pour le ferrocène. En revanche l'activité est améliorée^[200].

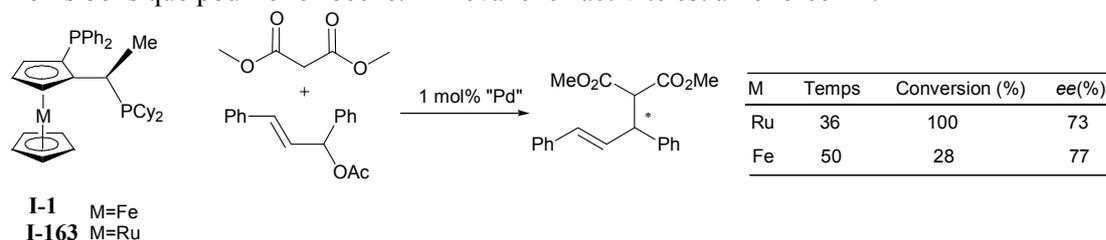


Figure I-56

Enfin, pour cette réaction d'ouverture d'azalactones (Figure I-56), le ligand **I-165** (M=Ru) agit 2.7 fois plus rapidement que **I-164** (M=Fe) tout en permettant d'accroître très légèrement l'énantiosélectivité^[201].

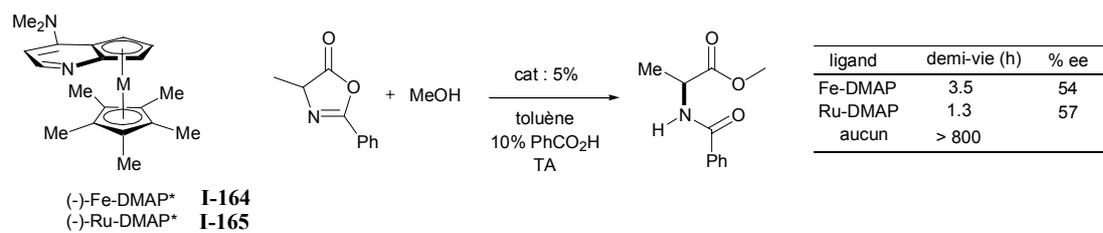


Figure I-57

Si le choix des ligands autour du métal central a un impact considérable (remplacement de Cp par Cp* par exemple), ces études montrent que le métal du sandwich a lui aussi une importance non négligeable. Le cas des phosphamétallocène semble particulièrement prometteur : la liaison directe M-P devrait permettre un réglage fin des propriétés du ligand en fonction du métal central.

4) Bibliographie de l'introduction

- [1] A. M. Rouhi, *Chemical & Engineering News* **2003**, 81, 45.
- [2] A. M. Rouhi, *Chemical & Engineering News* **2004**, 82, 47.
- [3] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, 299, 1691.
- [4] R. Noyori, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 2008.
- [5] M. J. Burk, *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 363.
- [6] H. B. Kagan, *La lettre de l'Académie des sciences* **2003**, 11.
- [7] O. Delacroix, J. A. Gladysz, *Chemical Communications* **2003**, 665.
- [8] G. Helmchen, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 576, 203.
- [9] R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 650, 1.
- [10] R. Uma, C. Crevisy, R. Gree, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 27.
- [11] S. Akutagawa, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, **1999**, pp. 1461.
- [12] C. Chapuis, M. Barthe, J. Y. D. Laumer, *Helvetica Chimica Acta* **2001**, 84, 230.
- [13] I. C. Lennon, C. J. Pilkington, *Synthesis-Stuttgart* **2003**, 1639.
- [14] J. M. Hawkins, T. J. N. Watson, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, 3224.
- [15] M. J. Burk, F. Bienewald, S. Challenger, A. Derrick, J. A. Ramsden, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 3290.
- [16] M. Bulliard, B. Laboue, J. Lastennet, S. Roussiase, *Organic Process Research & Development* **2001**, 5, 438.
- [17] H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 3.
- [18] T. Sturm, W. Weissensteiner, F. Spindler, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345, 160.
- [19] F. Spindler, C. Malan, M. Lotz, M. Kesselgruber, U. Pittelkow, A. Rivas-Nass, O. Briel, H. U. Blaser, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, 15, 2299.
- [20] N. W. Boaz, S. D. Debenham, E. B. Mackenzie, S. E. Large, *Organic Letters* **2002**, 4, 2421.
- [21] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 4062.
- [22] H. U. Blaser, R. Hanreich, H. Schneider, F. Spindler, B. Steinacher, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions* (Eds.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley, Weinheim, **2004**, pp. 55.
- [23] L. Weber, J. Krumberg, H. G. Stammler, B. Neumann, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2478.
- [24] L. Weber, M. Meyer, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2003**, 22, 5063.
- [25] P. Rosa, C. Gouverd, G. Bernardinelli, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4883.
- [26] J. Richer, *Compendium de Terminologie Chimique. Recommendations IUPAC.*, Tec et Doc, **1999**.
- [27] C. Duval, R. Duval, Tech. & Doc., **1978**, p. 236.
- [28] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, **2000**.
- [29] L. D. Quin, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Elsevier Science ed. (Ed.: F. Mathey), Pergamon, **2001**.
- [30] F. Mathey, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 1.
- [31] L. D. Quin, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 2*, Pergamon ed. (Ed.: C. W. Bird), Pergamon Press, Elsevier Science, **1996**, p. 757.
- [32] L. D. Quin, S. E. Belmont, F. Mathey, C. Charrier, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1986**, 629.
- [33] F. Mathey, *Chemical Reviews* **1988**, 88, 429.
- [34] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983.
- [35] T. P. Kee, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Ed.: F. Mathey), Pergamon, **2001**.

- [36] F. Mathey, *Chemical Reviews* **1988**, 88, 429.
- [37] G. Markl, R. Potthast, *Angewandte Chemie-International Edition* **1967**, 6, 86.
- [38] A. S. Hay, *Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27, 3320.
- [39] G. Eglinton, W. McCrae, in *Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. 4* (Eds.: R. A. Raphael, E. C. Taylor, H. Wynberg), Wiley, New York, **1963**, pp. 225.
- [40] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, 20, 1014.
- [41] R. B. King, P. N. Kapoor, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 4158.
- [42] D. Carmichael, *unpublished results* **1993**.
- [43] J. A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis-Stuttgart* **1983**, 128.
- [44] V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 9087.
- [45] D. Chemin, G. Linstrumelle, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5335.
- [46] L. Blanco, H. E. Helson, M. Hirthammer, H. Mestdagh, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1987**, 26, 1246.
- [47] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205.
- [48] E. Negishi, *Dalton Transactions* **2005**, 827.
- [49] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880.
- [50] J. Hydrio, M. Gouygou, F. Dallemer, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 595, 261.
- [51] F. Buzin, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2001**.
- [52] S. M. Al-Taweel, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1997**, 130, 203.
- [53] F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chemical Communications* **2002**, 1646.
- [54] S. Yamaguchi, R. Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 10060.
- [55] C. Hay, C. Fave, M. Hissler, J. Rault-Berthelot, R. Reau, *Organic Letters* **2003**, 5, 3467.
- [56] M. Hissler, C. Lescop, R. Reau, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 1186.
- [57] M. Hissler, C. Lescop, R. Reau, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 2482.
- [58] F. Mathey, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1994**, 87, 139.
- [59] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, 294 ed., **1998**.
- [60] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, **1996**.
- [61] F. Mathey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 475, 25.
- [62] F. Nief, *résultats non publiés*.
- [63] S. Holand, M. Jeanjean, F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, 36, 98.
- [64] F. Mathey, *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 954.
- [65] W. P. Oziminski, J. C. Dobrowolski, *Chemical Physics* **2005**, 313, 123.
- [66] S. M. Bachrach, L. Perriott, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59, 3394.
- [67] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *Journal of Organic Chemistry* **1982**, 47, 2376.
- [68] J. Barluenga, F. Lopez, F. Palacios, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1986**, 1574.
- [69] M. Clochard, J. Grundy, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organic Letters* **2005**, ASAP Article DOI: 10.1021/ol051816d.
- [70] C. Charrier, H. Bonnard, G. Delauzon, F. Mathey, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 6871.
- [71] P. Toullec, F. Mathey, *Synlett* **2001**, 1977.
- [72] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, 5, 1413.
- [73] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chemical Communications* **2002**, 2976.
- [74] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1993**, 130, 843.
- [75] S. Holand, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Organometallics* **1998**, 17, 2996.
- [76] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 4595.
- [77] L. S. Sunderlin, D. Panu, D. B. Puranik, A. J. Ashe, R. R. Squires, *Organometallics* **1994**, 13, 4732.
- [78] G. Frison, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2001**, 20, 5513.

- [79] P. Toullec, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2002**.
- [80] N. Seeboth, *Rapport de DEA (Ecole Polytechnique), Palaiseau* **2002**.
- [81] A. E. Ferao, B. Deschamps, F. Mathey, *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1993**, *130*, 695.
- [82] E. Deschamps, F. Mathey, *Chemistry-a European Journal* **2005**, ASAP article DOI: 10.1002/chem.200500459.
- [83] M. Westerhausen, M. H. Digerer, H. Noth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3207.
- [84] W. W. Schoeller, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1985**, 334.
- [85] P. V. Schleyer, D. Kost, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2105.
- [86] J. Waluk, H. P. Klein, A. J. Ashe, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804.
- [87] Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York ed., **1976**.
- [88] D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9638.
- [89] P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *Journal Of The American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317.
- [90] B. Goldfuss, P. V. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics* **1996**, *15*, 1755.
- [91] E. J. P. Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694.
- [92] A. Dransfeld, L. Nyulaszi, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413.
- [93] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chemistry-a European Journal* **2005**, ASAP.
- [94] P. Le Floch, *résultats non publiés*.
- [95] Y. Cabon, D. Carmichael, *résultats non publiés*.
- [96] G. Delauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *Tetrahedron Letters* **1982**, *23*, 511.
- [97] D. Carmichael, F. Mathey, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry I, Vol. 220* (Ed.: J.-P. Majoral), Springer, **2002**, pp. 27.
- [98] E. W. Abel, I. W. Nowell, A. G. J. Modinos, C. Towers, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1973**, 258.
- [99] F. Mathey, *Tetrahedron Letters* **1976**, 4155.
- [100] F. Mercier, F. Mathey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *263*, 55.
- [101] F. Mathey, in *Organometallic Syntheses, Vol. 3* (Eds.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, **1986**, pp. 256.
- [102] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3537.
- [103] F. Mercier, S. Holand, F. Mathey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *316*, 271.
- [104] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *231*, 361.
- [105] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* **1983**, *2*, 1234.
- [106] A. J. M. Caffyn, D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1997**, *16*, 2049.
- [107] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 2459.
- [108] R. Shintani, G. C. Fu, *Organic Letters* **2002**, *4*, 3699.
- [109] F. Mathey, G. de Lauzon, in *Organometallic Syntheses, Vol. 3* (Eds.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, **1986**, pp. 259.
- [110] F. Nief, F. Mathey, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1988**, 770.
- [111] T. Arliguie, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *524*, 293.
- [112] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1167.
- [113] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **2000**, *19*, 954.
- [114] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 2567.
- [115] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008.
- [116] O. Poizat, C. Sourisseau, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *213*, 461.
- [117] P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303.

- [118] A. Schnepf, G. Stosser, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 1646.
- [119] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 5653.
- [120] P. Le Floch, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, in press.
- [121] C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, G. De Lauzon, F. Mathey, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 560.
- [122] C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 725.
- [123] P. B. Dias, M. E. M. Depiedade, J. A. M. Simoes, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, *135*, 737.
- [124] O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 3511.
- [125] J. G. Hansen, M. Johannsen, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *68*, 1266.
- [126] B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3252.
- [127] B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, L. Ricard, *Organometallics* **1982**, *1*, 312.
- [128] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 5748.
- [129] G. Delauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 994.
- [130] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *118*, 135.
- [131] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *119*, 1.
- [132] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *119*, 165.
- [133] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2049.
- [134] X. Sava, M. Melaimi, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 1378.
- [135] P. Rosa, X. Sava, N. Mézailles, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2002**, *177*, 1529.
- [136] X. Sava, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1233.
- [137] S. Qiao, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 4168.
- [138] F. Mathey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *139*, 77.
- [139] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *112*, 167.
- [140] G. de Lauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouveau Journal de Chimie* **1980**, *4*, 683.
- [141] A. Klys, J. Zakrzewski, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *642*, 143.
- [142] D. Plazuk, A. Klys, J. Zakrzewski, A. Rybarczyk-Pirek, T. A. Olszak, *Organometallics* **2001**, *20*, 4448.
- [143] R. Shintani, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Organic Letters* **2000**, *2*, 3695.
- [144] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 5389.
- [145] A. Togni, T. Hayashi, Eds., *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH : Weinheim, New York, **1995**.
- [146] O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 6733.
- [147] O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 5835.
- [148] T. Sammakia, H. A. Latham, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 6002.
- [149] C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74.
- [150] Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79.
- [151] T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 10.
- [152] C. Ganter, T. Wagner, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 1157.
- [153] C. Ganter, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3541.
- [154] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *Organometallics* **1998**, *17*, 773.
- [155] A. Klys, J. Zakrzewski, A. Rybarczyk-Pirek, T. A. Olszak, *Tetrahedron-Asymmetry* **2001**, *12*, 533.
- [156] A. Klys, R. B. Nazarski, J. Zakrzewski, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *627*, 135.

- [157] T. E. Pickett, F. X. Roca, C. J. Richards, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 2592.
- [158] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, 8, 2607.
- [159] B. Deschamps, *résultats non publiés*.
- [160] M. Ogasawara, T. Nagano, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, 21, 3062.
- [161] F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7, 747.
- [162] J. Tsuji, Takahashi, H., M. Morikawa, *Tetrahedron Letters* **1965**, 4387.
- [163] B. M. Trost, T. J. Fullerton, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 292.
- [164] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10968.
- [165] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 4482.
- [166] O. Lober, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 4366.
- [167] T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 4501.
- [168] S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 4512.
- [169] A. Daugulis, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2002**, 21, 5935.
- [170] A. Ionkin, W. Marshall, *Chemical Communications* **2003**, 710.
- [171] F. Ozawa, S. Yamamoto, S. Kawagishi, M. Hiraoka, S. Ikeda, T. Minami, S. Ito, M. Yoshifuji, *Chemistry Letters* **2001**, 972.
- [172] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 6504.
- [173] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Chemical Communications* **2004**, 1994.
- [174] A. S. Gajare, R. S. Jensen, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Synlett* **2005**, 144.
- [175] B. Breit, *Chemical Communications* **1996**, 2071.
- [176] B. Schmid, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Mathey, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 4693.
- [177] B. Schmid, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Mathey, *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 5117.
- [178] C. E. Garrett, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 4534.
- [179] E. J. M. de Boer, I. J. Gilmore, F. M. Korndorffer, A. D. Horton, A. van der Linden, B. W. Royan, B. J. Ruisch, L. Schoon, R. W. Shaw, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1998**, 128, 155.
- [180] W. Ahlers, T. Mackewitz, M. Roeper, F. Mathey, C. Ganter, B. Breit, BASF Ger Offen DE19 921 730, **2000**.
- [181] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, 19, 4899.
- [182] J. C. Ruble, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 7230.
- [183] C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsbockel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, 16, 2862.
- [184] X. Sava, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2000**.
- [185] B. Deschamps, F. Mathey, *Heteroatom Chemistry* **2005**, 16, 458.
- [186] S. Bellemin-Laponnaz, M. M. C. Lo, T. H. Peterson, J. M. Allen, G. C. Fu, *Organometallics* **2001**, 20, 3453.
- [187] L. S. Wang, T. K. Hollis, *Organic Letters* **2003**, 5, 2543.
- [188] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9870.
- [189] K. Tanaka, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8177.
- [190] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, 18, 5444.
- [191] S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509.
- [192] P. Vonmatt, A. Pfaltz, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, 32, 566.
- [193] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, 1769.
- [194] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, 20, 3913.
- [195] M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 4572.
- [196] R. Shintani, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 10778.
- [197] A. Suarez, C. W. Downey, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 11244.
- [198] K. Forissier, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2002**.

- [199] T. Hayashi, A. Ohno, S. J. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4221.
- [200] H. C. L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Martelletti, J. Spencer, I. Steiner, A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 1614.
- [201] C. E. Garrett, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 7479.

Chapitre II : Synthèse et propriétés des phospharuthénocènes ester de menthyle et des composés apparentés

1. Rappel bibliographique

1.1. Accès synthétique aux phosphamétallocènes centrés sur un métal de transition "tardif" différent du fer

Les phosphamétallocènes sont connus depuis la fin des années 1970, mais, malgré les complexes η^5 de phospholyle avec 35 éléments de la classification périodique publiés en 2003^[1], les facteurs gouvernant la coordination des anions phospholures aux métaux de transition "mous" sont restés longtemps mal compris. Si la découverte du ruthénocène a immédiatement suivi la découverte du ferrocène^[2, 3], le premier monophospharuthénocène **I-81**^[4] n'a pu être préparé que 17 ans après le premier phosphaférocène. Seul le dérivé 2,5-di-*tert*-butyl phospharuthénocène **I-81** avait été décrit au début de ce projet ; lorsque les positions α du cycle étaient non encombrées les tentatives de préparation des phospharuthénocènes avaient échoué^[4].

En 2002, le défi de l'utilisation des phospharuthénocènes comme ligands consistait à résoudre cette incompatibilité apparente entre l'encombrement nécessaire des positions 2 et 5 par des *t*-Bu et la fonctionnalisation ultérieure rendue pratiquement impossible par leur présence.

Une étude de l'influence de l'encombrement sur l'issue de la réaction d'un phospholure avec le précurseur $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ a été entreprise en série monophospharuthénocène^[5]. Elle a mis en évidence une augmentation du rendement de la réaction de coordination η^5 avec l'augmentation de la pression stérique (Figure II-1). Dans le cas du 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-39** où des traces du phospharuthénocène souhaité **II-2** sont observées (rendement inférieur à 5%), les produits majoritaires (90%) sont deux complexes en rapport 1:1 dont le déplacement ^{31}P ($\delta = 201$ et 203 ppm) est dans la zone attendue pour un phosphore pontant une liaison métal-métal^[6]. Des cristaux ont pu être obtenus mettant en évidence la structure dimérique **II-1** résultant de la coordination μ^2 - η^1 plutôt que η^5 .

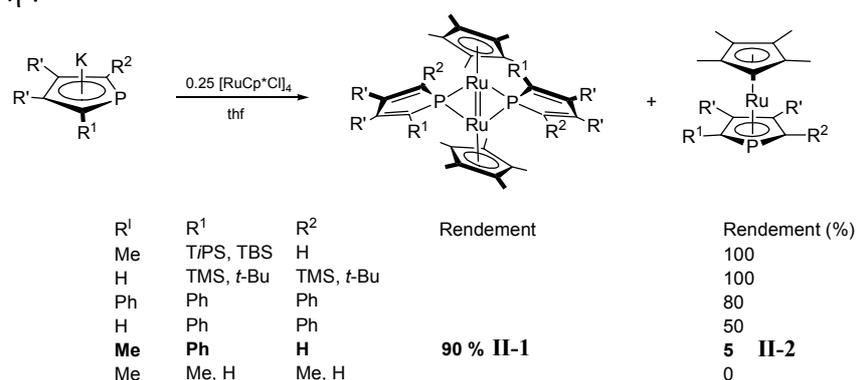


Figure II-1

La thermolyse de ces dimères très peu solubles conduit essentiellement à leur dégradation ; néanmoins le phospharuthénocène **II-2** se forme aussi à l'état de traces (quelques pourcents d'après le spectre ^{31}P), le dimère semblait être le produit cinétique plutôt que thermodynamique. Des calculs récents sur le modèle où le phényle et les méthyles ont été remplacés par des hydrogènes a renforcé cette hypothèse. D'après le calcul le dimère est

moins stable que le phospharuthénocène, l'enthalpie de la réaction étant de $-127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure II-2)(B3LYP/ 6-31G* pour C, H et P et LANL2DZ pour Ru)^[7].

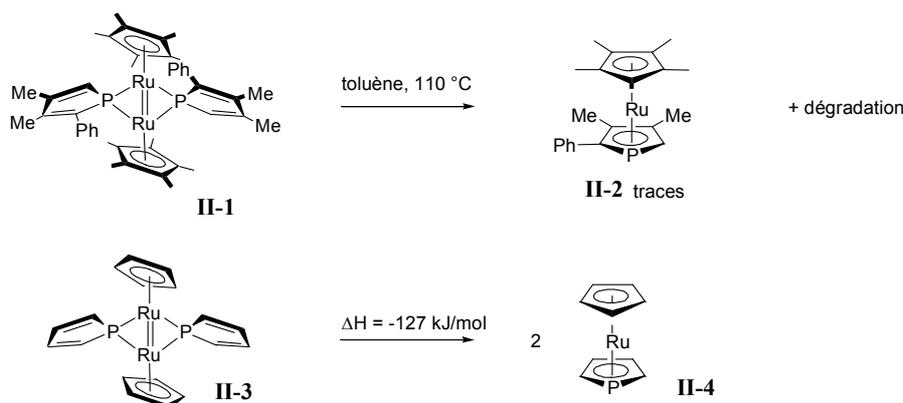


Figure II-2

Comme pour les phospharuthénocènes, pour les diphospharuthénocènes, Hayashi *et coll.* ont montré que la protection stérique de l'atome de phosphore est un paramètre crucial. Lors de la réaction directe du 2,5-di(-)-menthylphospholure de lithium **I-116** avec $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$ le rendement est de 69 % alors qu'avec le 2,5-dicyclohexylphospholure de lithium **II-5** il chute à 4%^[8].

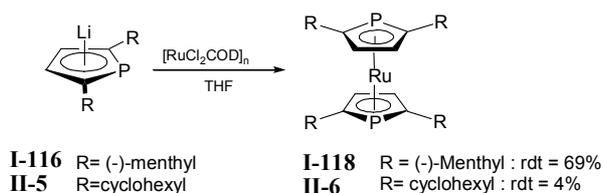


Figure II-3

Parmi les nombreuses méthodes envisageables pour contourner le blocage des positions 2 et 5 au cours de la synthèse de phospharuthénocènes deux démarches ont été explorées dans un travail précédent^[5]. Ces dernières sont décrites ci dessous.

1.2. Groupement encombrant et fonctionnalisable

Une première approche très simple a consisté à utiliser un groupement encombrant fonctionnalisable. Le groupement 2-méthoxynapht-1-yl a été choisi parce que c'est un aromatique encombré, préfonctionnalisé par le groupement méthoxy et car le phospholure encombré **II-9** serait obtenu par réarrangement sigmatropique-déprotonation du phosphole **II-8** (cf Chap I.1.2). On pouvait alors envisager la préparation d'un analogue du ligand MeO-MOP **II-7**, très performant en hydrosilylation^[9]. Les synthèses du phosphole **II-8**, du phospholure **II-9** et du phospharuthénocène (*rac*)-**II-10** ont été mises au point. Le phospharuthénocène se présente sous forme de deux rotamères en échange relativement rapide.

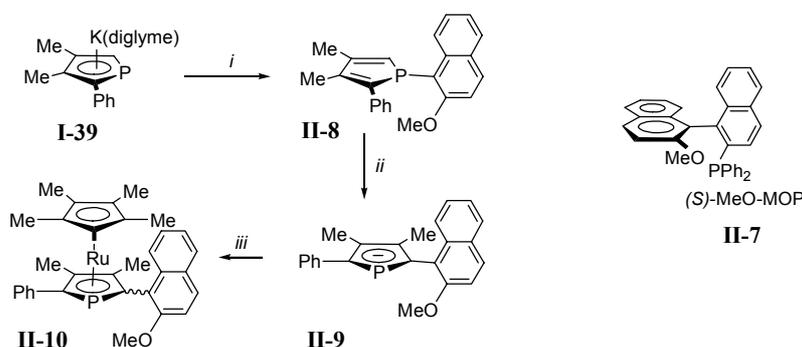


Figure II-4 : *i*) 1-iodo-2-méthoxynaphtalène, *t*-BuOK, 100°C ; *ii*) 160°C, *t*-BuOK ; *iii*) [RuCp*Cl]₄

La coordination de (*rac*)-**II-10** avec [PtCl₂PEt₃]₂ a été étudiée. Dans le cas des complexes *cis* **II-12** l'échange entre les deux rotamères est nettement ralenti par rapport à l'échange dans le ligand libre (demi-vie de l'ordre de la semaine contre la seconde sans coordination). Aucune coordination du platine avec le groupement méthoxy n'est observée et cette plus grande stabilité résulte apparemment de simples contraintes stériques.

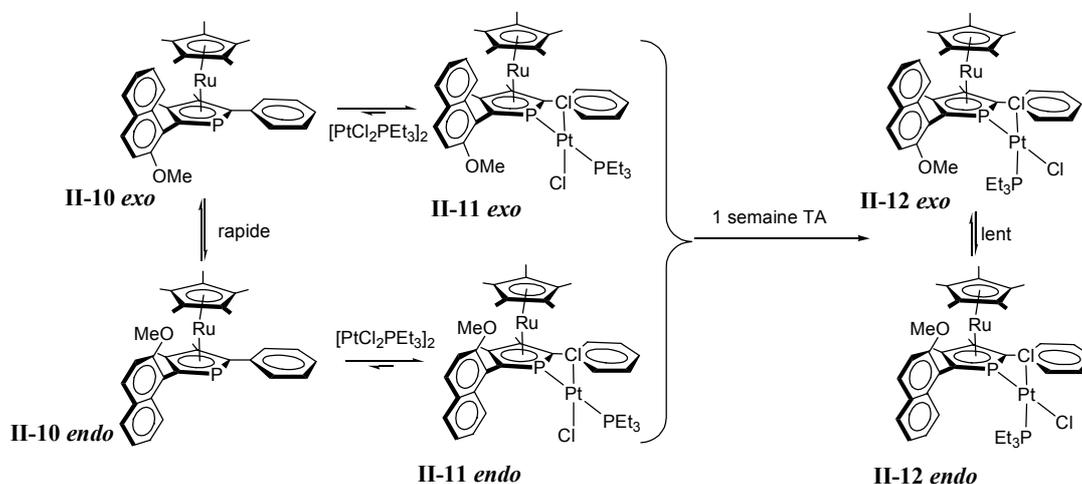


Figure II-5

1.3. Protection stérique réversible

Bien que l'approche précédente permette la fonctionnalisation du phospharuthénocène, elle est toujours liée à l'utilisation d'un groupement volumineux (2-méthoxynapht-1-yle) et une approche permettant d'installer une fonction non encombrée était souhaitable. Aussi, dans un précédent travail nous avons mis au point une méthode de protection réversible permettant une préparation "one pot" des phospharuthénocènes non encombrés H₂PRc **II-2** et **II-17**^[5]. Des groupements silylés encombrants comme *TiPS* ou *TBS* sont utilisés comme source temporaire d'encombrement stérique. Les 1-silylphospholes **I-56** et **II-13** sont préparés par réaction du phospholure **I-35** ou **I-39** avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle ou le chlorure de *triisopropylsilyle*. Une fois formés, ces 1-silylphospholes **I-56** et **II-13** se réarrangent spontanément à 0°C et la déprotonation par le *tert*-butylate de potassium donne accès aux phospholures **I-57** et **II-14** avec des groupements encombrants sur les carbones en α. La coordination du centre métallique [RuCp*Cl]₄ se fait avec un rendement de 80 à 90 %. L'étape clef de protodésilylation^[10] qui mène aux phospharuthénocènes non encombrés est quantitative.

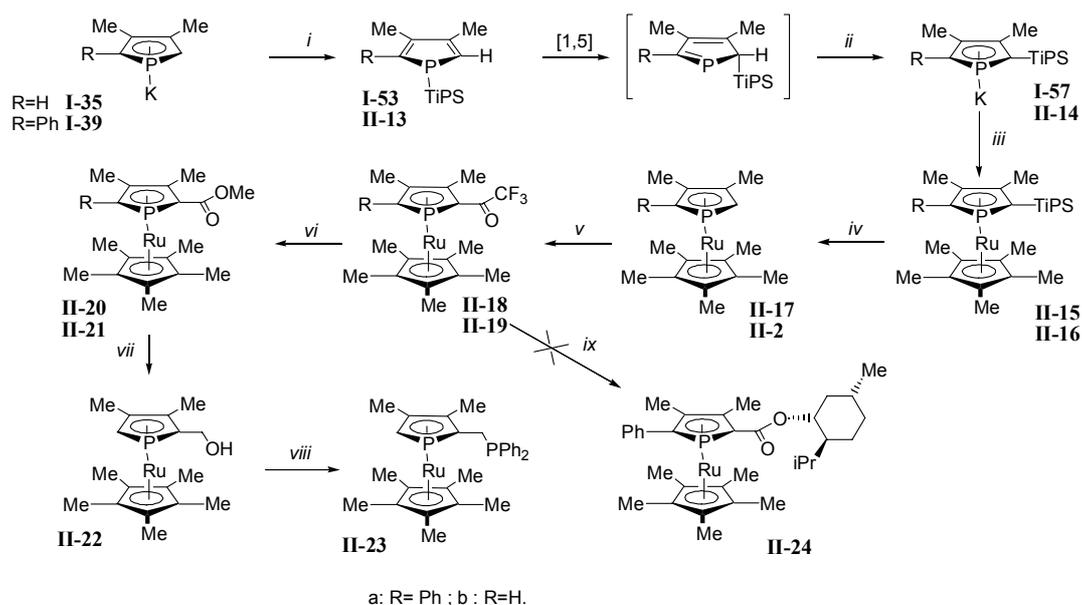


Figure II-6 : *i*) TiPSCl, THF, 0°C, 5 min, 90%; *ii*) t-BuOK, THF, 0°C, 5 min, 90%; *iii*) 0.25[RuCp*Cl]₄, THF, 10 min, 80%; *iv*) H⁺, DCM, 10min, 100%; *v*) (CF₃CO)₂O, BF₃.Et₂O, DCM, TA, 2h, 70 %; *vi*) NaOMe, THF, -78 °C à TA, 30 min, 95%; *vii*) LiAlH₄, THF, TA, 10 min, 95%; *viii*) MsOH, DCM-MeOH, 30 s puis HPPH₂, TA, 20 min, 75%; *ix* : (-)-NaOMenthyl, THF

Par la suite, des étapes d'élaboration fonctionnelle ont permis de préparer le premier phospharuthénocène phosphine racémique (*rac*)-II-23 en 7 étapes à partir de I-35 avec un rendement global de 25%^[11]. Alors que la réaction avec le méthylate (*vii*) donne l'ester de méthyle (*rac*)-II-21 attendu, la réaction avec le (-)-menthylate beaucoup plus encombré ne permet pas d'isoler l'ester de menthyle II-24 correspondant^a.

1.4. Conclusion

La démarche présentée permet la synthèse de phospharuthénocènes sans contraintes irréversibles sur l'encombrement des carbones en α du phosphore (positions intéressantes pour moduler les propriétés de la sphère de coordination du métal lié au phosphore). Elle est cependant assez longue, sans compter une éventuelle étape de résolution des énantiomères qu'il faudrait ajouter pour préparer des ligands pour la catalyse asymétrique. De plus elle semble peu générale : la désilylation et la substitution électrophile aromatique sont des étapes qui pourraient échouer avec d'autres centres métalliques (Co⁺ par exemple).

Une approche nouvelle, plus courte, prenant en compte depuis le début la nécessaire résolution de la chiralité planaire était donc souhaitable.

2. Résultats

2.1. Introduction

A priori, lors de la formation des dimères II-27, la coordination η^1 non souhaitée provient de l'attaque cinétique de la HOMO (localisée sur le phosphore) sur le centre métallique. Une seconde coordination du produit "métallaphosphole" I-25 sur le précurseur [RuCp*Cl]₄, suivie de l'arrivée d'un dernier phospholure conduirait au dimère (Figure II-7). Ce schéma explique le double rôle que joue l'encombrement en limitant l'attaque sur la paire libre et en exerçant une pression stérique sur les groupements Cp* dans un dimère éventuellement formé. Une seconde solution alternative à l'encombrement stérique pourrait être basée sur une perturbation électronique du cycle phospholure. Pour défavoriser la coordination η^1 , une

^a d'après la RMN ³¹P la réaction semble s'arrêter à l'addition du menthylate sans qu'il n'y ait d'élimination du groupe CF₃.

diminution de la charge et du coefficient sur le phosphore dans la HOMO devrait limiter la réactivité de cet atome. On pourrait alors espérer éviter la formation de dimères au profit de la coordination η^5 .

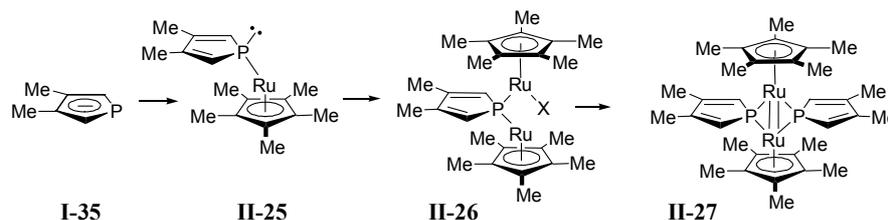


Figure II-7 : Chemin réactionnel schématisé expliquant la formation de dimères lors de l'interaction d'un phospholure et de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4^a$

Idéalement, le groupement devant réaliser cette perturbation électronique répondrait aux critères suivants :

- 1) Il serait "évolutif". En effet, un groupement non modifiable qui ne réaliserait qu'une perturbation électronique, aussi efficace soit-elle, apporterait peu d'avantages par rapport à la méthode de protection réversible par les groupements silylés encombrants. On serait ramené à une situation identique à celles des phosphamétallocènes porteurs de groupement *t*-Bu en positions 2 et 5 (cf Chap 1 paragraphe 1.3),
- 2) Il serait porteur d'une fonction énantiopure ; ceci est souhaitable pour résoudre la chiralité par séparation de deux diastéréomères,
- 3) Il serait facilement installé sur l'anion phospholure. Comme nous l'avons vu dans l'introduction (I.1.2.1.b.), la séquence réarrangement sigmatropique /déprotonation est bien adaptée pour préparer un phospholure dissymétrique. Un groupement pouvant subir un réarrangement sigmatropique est donc recherché.

Les fonctions ester, acyles, cyano, *etc.*^b semblent a priori candidates. Les difficultés liées à la préparation des 1-acyl-phospholures (cf I.1.2.1.b) ont rapidement écarté les acyles. La fonction CN ne donne pas d'avantage clair pour la résolution de la chiralité par rapport à la méthode de l'encombrement réversible par les fonctions silylées. L'ester combine l'avantage d'une fonction qui migre proprement^[12] avec de nombreuses méthodes de modification possibles.

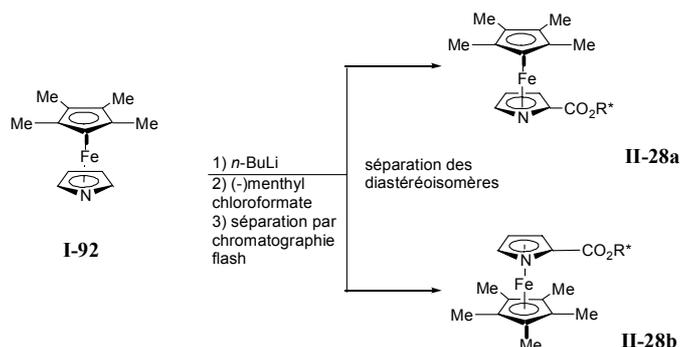


Figure II-8

Une approche élaborée pourrait associer la fonction ester et la résolution de la chiralité planaire. Le résidu (-)-menthyle a prouvé son efficacité dans la résolution de diastéréomères de dérivés métallocènes^[13, 14] et azamétallocènes^[15] (Figure II-8) et le chloroformiate de menthyle est disponible commercialement sous ses deux antipodes optiques. Ceci laisse la

^a cette proposition est de toute manière simplifiée étant donné que $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ est peu soluble et que le degré d'oligomérisation précis de " $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]$ " n'est pas défini.

^b une fonction sulfoxyde pourrait aussi convenir. Voir la note ζ de fin de chapitre.

possibilité de préparer l'un ou l'autre des énantiomères du phospholure-ester^a. Par ailleurs, l'encombrement stérique supplémentaire apporté par le menthyle (par rapport au méthyle par exemple) devrait encore favoriser le mode de coordination η^5 . La cible de cette démarche était donc **II-31** dont la préparation devrait se faire selon la séquence décrite Figure II-9^[12].

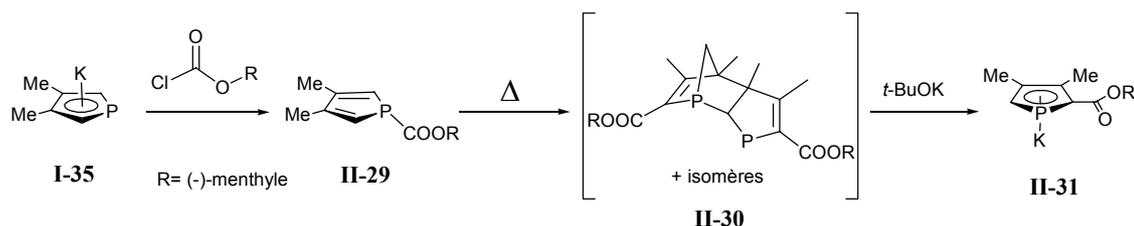


Figure II-9

2.2. 2-[carboxy(-)-menthyl]phospholures de potassium

2.2.1. Synthèse

Les phospholures **II-31**, **II-33**, **II-36** et **II-37** sont préparés en deux étapes à partir du 3,4-diméthylphospholure de potassium **I-35** ou du 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-39**. **I-35** est lui-même préparé et isolé en deux étapes à partir du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole avec 82 % de rendement après cristallisation dans le THF^b. **I-39** est synthétisé avec 95 % de rendement à partir du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole par réarrangement sigmatropique/déprotonation à 160°C dans le diglyme en présence de *tert*-butylate de potassium. Ces deux précurseurs, préparés à l'échelle de 50-100 g, se présentent sous la forme de solides blancs sensibles à l'air.

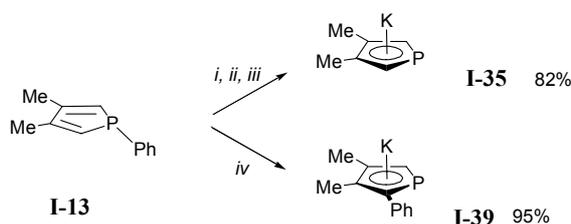


Figure II-10 : *i*) Li, 6 h ; *ii*) BrCH₂CH₂Br ; *iii*) K, THF, reflux, 6 h ; *iv*) 160°, *t*-BuOK, 12 h

Les phospholures **I-39** et **I-35** réagissent respectivement à 0°C avec le chloroformate de méthyle et de (-)-menthyle pour donner les phospholes **II-29**, **II-32**, **II-34** et **II-35**. Ces produits ne sont pas isolés mais directement chauffés environ 5 heures à 50 °C pour engendrer le réarrangement sigmatropique.

^a à l'échelle du laboratoire le prix du (+)-menthyl chloroformate [7635-54-3] est environ le double du (-)-menthylchloroformate [14602-86-9].

^b Il pourrait être préparé en une seule étape par clivage direct par le potassium comme pour le 2,3,4,5-tetraméthylphospholure de potassium^[16] mais la méthode en deux étapes n'utilise qu'un faible excès de potassium (1.2 eq. contre 2 eq.) et a donc été préférée à grande échelle (0.12 mol)

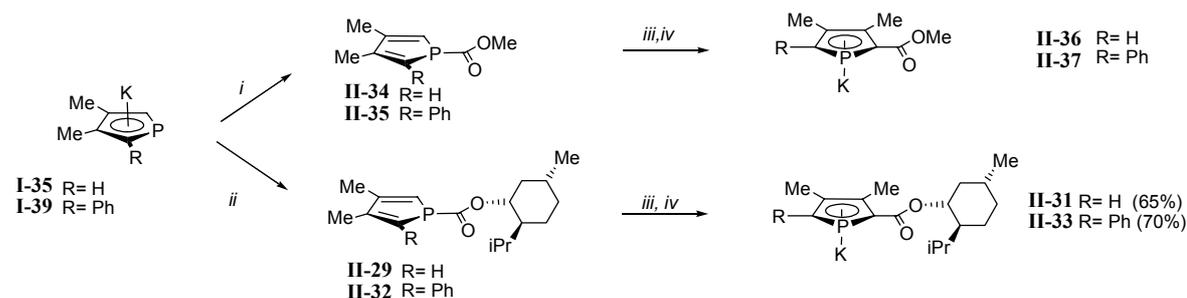


Figure II-11 : *i*) ClCOOMe ; *ii*) ClCOO(-)-menthyle ; *iii*) 50°C, THF, 4-5 h ; *iv*) *t*-BuOK, 0°C, 30 min.

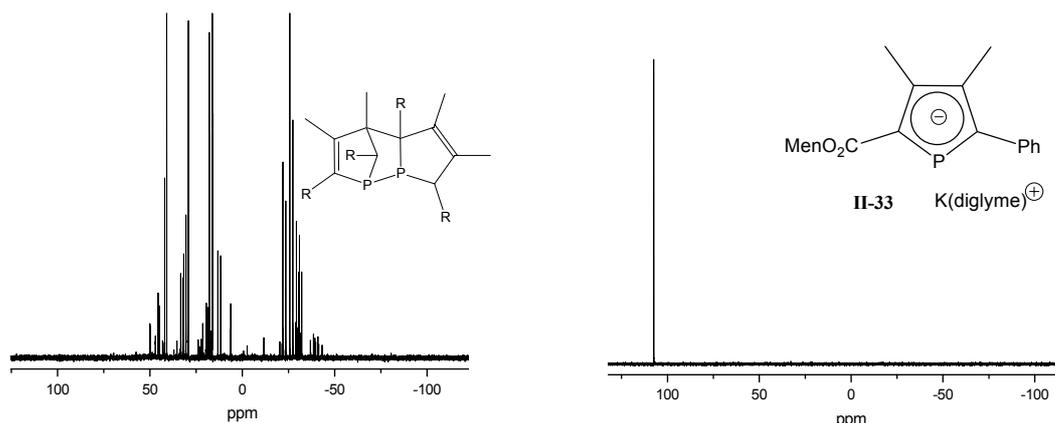


Figure II-12 : A gauche : spectre des dimères [4+2] issus du réarrangement sigmatropique de **II-32**; à droite, après déprotonation : spectre de **II-33**.

En raison des nombreux diastéréomères le spectre ^{31}P des dimères issus du shift est particulièrement complexe (une analyse détaillée de la structure n'a pas été réalisée). La déprotonation par le *tert*-butylate de potassium est effectuée lorsque le shift est terminé pour éviter la formation de produits secondaires^a. Après précipitation et lavage au pentane, les 2-[carboxy(-)-menthyl]phospholures de potassium **II-31** et **II-33** sont isolés sous forme solide avec des rendements de 65 à 70 %.

Pour tenter de comprendre l'effet de la fonction ester sur le phospholure, nous avons comparé quelques-unes de leurs propriétés avec des phospholures plus classiques.

2.2.2. Etude structurale d'un [carboxy(-)-menthyl]phospholure. Comparaison avec un phospholure simple.

Idéalement, pour comparer les paramètres géométriques expérimentaux et théoriques, une structure d'un phospholure "nu", non lié à un cation et sans solvant est souhaitable. Comme il n'existait pas de structure d'anion phospholure non lié à un cation solvaté, et que la structure du phospholure **I-39** liée au potassium était déjà connue^[5], ce même phospholure a été cristallisé en présence du cryptant Kryptofix 2,2,2[®] et la structure a été analysée par diffraction des rayons X. Grâce à cette structure, il est possible de montrer que les modifications structurales liées à la solvation sont assez faible et le niveau de calcul DFT adéquat a pu être validé. Par la suite, l'étude de l'influence de l'ester a été réalisée sur des structures RX de phospholures liés au potassium et solvatés par le diglyme. Ceux-ci sont naturellement plus représentatifs de la molécule réelle en solution.

^a D'après le déplacement RMN ^{31}P , le produit secondaire majoritaire ($\delta(^{31}\text{P}) = 121$ ppm contre 107 ppm pour **II-33**) pourrait correspondre au phospholure ester de *tert*-butyle. Lorsque le *tert*-butylate est ajouté à 0°C, la réaction est beaucoup plus sélective.

a) Structure de l'anion 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium non coordonné et non solvaté

Le phospholure **I-39** a été cristallisé à -40°C dans un mélange pentane/THF en présence du cryptant Kryptofix 2,2,2[®]. La structure observée est ionique et ne montre pas d'interaction évidente entre le cation K^+ et l'anion monomérique. Une structure similaire est trouvée dans le cas du cyclopentadiénure parent^[17]. Par la suite lorsqu'il sera fait référence aux paramètres géométriques de **I-39**, seule la moyenne des valeurs sera considérée. Dans le phospholure non coordonné, les liaisons P-C(1) et P-C(4) ne sont plus courtes que d'environ 0.2% (soit de l'ordre de l'erreur systématique) par rapport au phospholure lié au potassium. Les liaisons C(1)-C(2) et C(3)-C(4) sont plus courtes de 0.9% et 1.3% tandis que la liaison C(2)-C(3) augmente de 0.7 % en passant de l'anion non coordonné à l'anion coordonné.

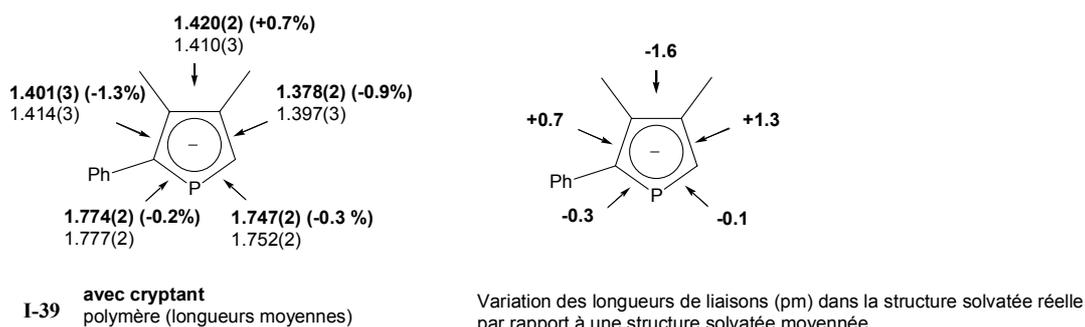
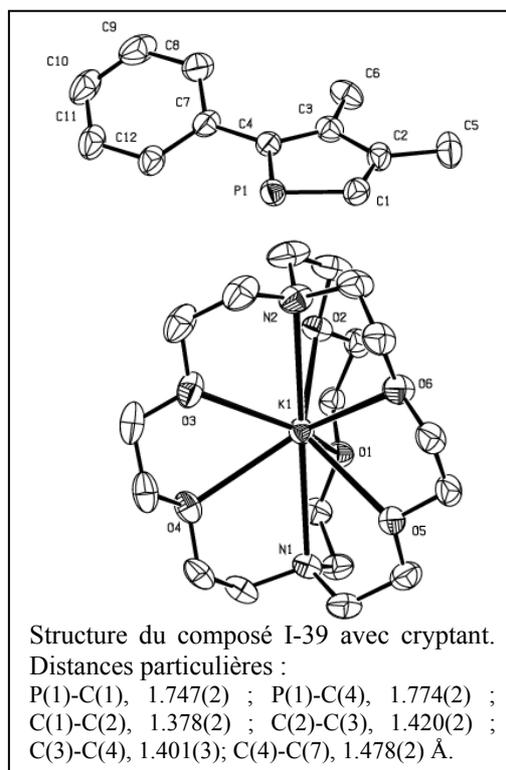


Figure II-13 : Longueurs de liaisons (Å)



Si l'on considère la variation de longueur de liaison en passant de la structure cryptée à la structure coordonnée, une augmentation moyenne de 0.6 pm sur les 5 liaisons du cycle est observée. Ceci pourrait être expliqué si l'on suppose qu'une partie de la densité électronique du cycle participe aux liaisons η^5 -potassium-phospholyle. Si l'on prend en compte les variations individuelles par rapport à cette variation moyenne, la densité électronique perdue

pour assurer la solvatisation est principalement concentrée sur la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}^a$. Cette observation est cohérente avec une plus grande perte de densité électronique dans l'orbitale (π_{as}) plutôt que dans la (π_s).

b) Influence de l'ester sur les paramètres structuraux

Des monocristaux de l'anion **II-33** porteur sur la position 2 d'un groupement ester de menthyle ont été préparés par cristallisation lente dans une solution d'hexane saturée et analysés par diffraction des rayons X. Pour effectuer la meilleure comparaison possible avec **I-39**, le phospholure **II-33** a aussi été cristallisé en présence de diglyme. Au final, mis à part l'ester, tous les autres paramètres de composition sont identiques. Les deux composés ont pour formule $C_{36}H_{50}G_2K_2O_6P_2$ (avec G=ester ou H).

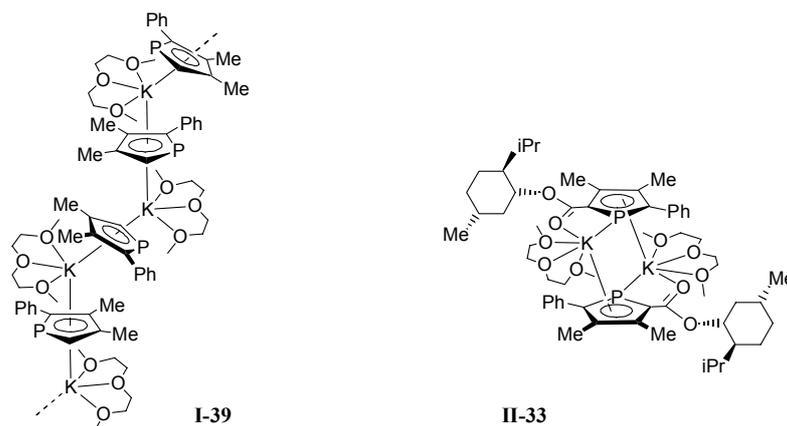


Figure II-14 : Représentation schématique des phospholures solvatés **I-39** et **II-33**.

La structure de **I-39** non cryptée déterminée auparavant est polymérique. Le motif de base comprend deux phospholures chacun coordonnés à un potassium solvaté par un diglyme. Ce type de structure est aussi rencontrée pour les anions cyclopentadiénures. L'angle $K(2)-K(1)-K(2a)$ qui est assez sensible à la pression stérique^[18] vaut 133° contre 138° dans le polymère de cyclopentadiénure de potassium^[17].

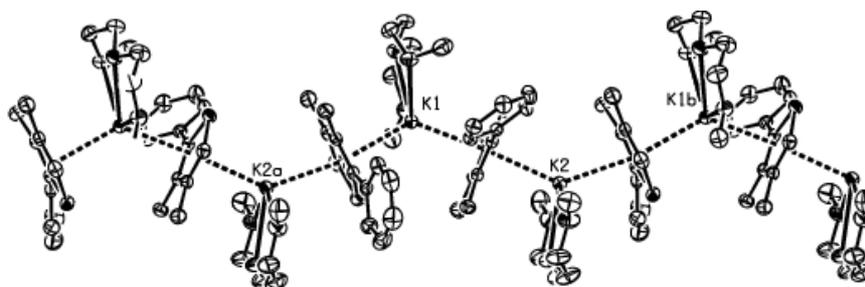
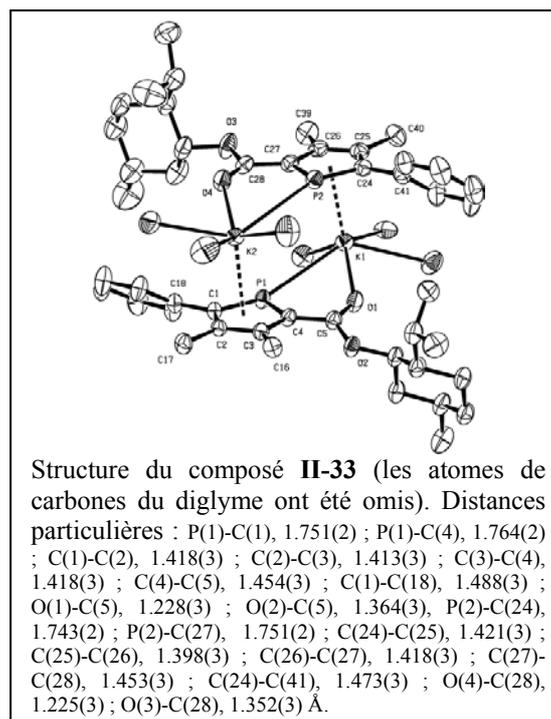
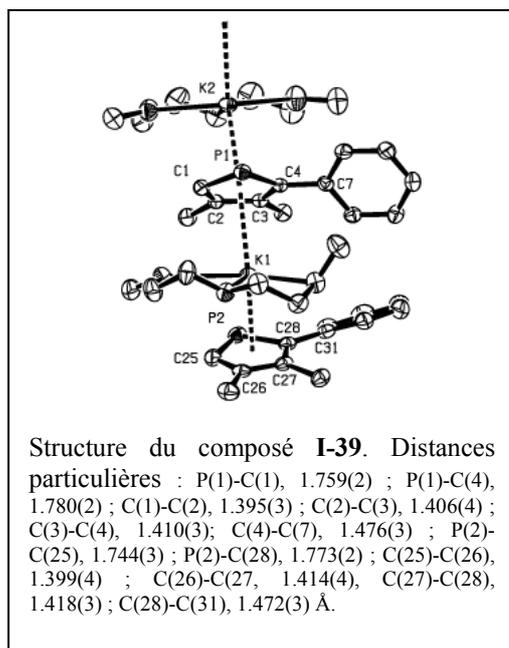


Figure II-15 : Structure polymérique de **I-39** non cryptée.

La présence de l'ester de menthyle sur le carbone en α du phosphore est associée à une structure dimérique pour **II-33**, qui diffère de la structure polymérique de **I-39**. Chaque phospholure dans **II-33** est lié à un atome de potassium de manière η^5 . Il est aussi lié directement à l'autre atome de potassium par l'oxygène du carbonyle et la paire libre. Cette chélation par le phosphore et par le groupement CO_2R devrait améliorer la solvatisation du potassium et pourrait expliquer la structure dimérique. De telles structures avaient aussi été observées pour :

-le 1-(diphénylphosphino)cyclopentadiénure de sodium **II-38** où le sodium est solvaté par un DME, un phosphore et le cyclopentadiényle^[19].

^a une certaine prudence est de rigueur sachant que les variations de longueur ne sont pas toutes supérieures à 3σ .



Tous ces paramètres pris ensembles sont cohérents avec une contribution importante de la forme mésomère de **II-33** représentée sur la Figure II-17. De même, le fort pouvoir coordonnant de l'ester s'explique aussi par une délocalisation sensible de la densité électronique du phospholure vers la fonction carbonyle de l'ester.

2.2.3. Etude théorique^[7]

a) Introduction

Pour essayer de mieux comprendre ces données cristallographiques, des calculs DFT ont été réalisés pour modéliser les structures de **I-39** et **II-33**. Nous avons utilisé deux fonctionnelles (B3LYP^[24-26] et B3PW91^[24]) et trois bases (6-31G*, 6-311++G* et la base LANL1DZ associée^[27] au pseudo potentiel, complétée par des fonctions de polarisation d). Pour simplifier le calcul, le contre cation alcalin solvaté n'a pas été pris en compte ; les géométries calculées correspondent donc à un anion isolé dans le vide. De plus le groupement menthyle a été substitué par un méthyle pour alléger le calcul. Les minima trouvés ont été caractérisés par un calcul de fréquences afin de confirmer la nature du point stationnaire. Un accord satisfaisant avec les données expérimentales a été obtenu avec la fonctionnelle B3PW91 et la base 6-31G*. Avec cette combinaison, les différences de longueurs de liaisons entre expérience et calcul sont inférieures à 0.86 %.

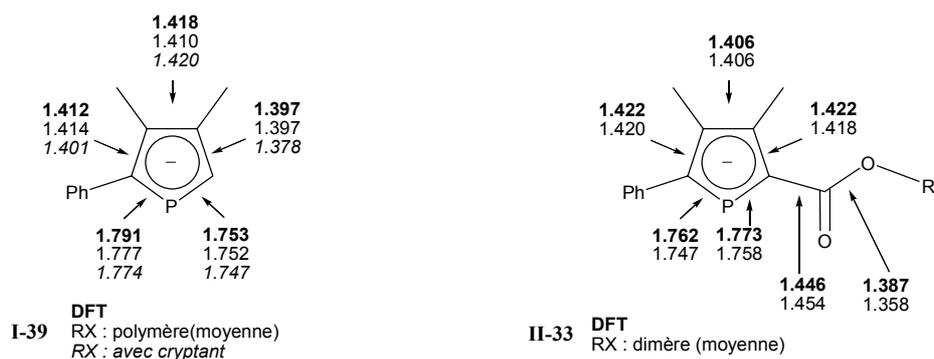


Figure II-18 : Longueurs de liaison (Å). Comparaison des structures expérimentales (texte normal) et calculées (en gras)

Dans la discussion qui suit, nous nous sommes principalement intéressés aux niveaux énergétiques relatifs des orbitales et aux densités de probabilités électroniques au sein de chacun des phospholures. Pour faciliter ces comparaisons, l'énergie de la HOMO dans chaque molécule a été prise pour référence à 0 eV. Afin de présenter une explication plus claire des facteurs influençant la coordination η^5 - plutôt que η^1 -, la densité de probabilité pour un atome donné est exprimée en pourcentage de la densité globale sur les cinq atomes du cycle en ne prenant pas en compte les substituants.

b) Résultats

L'ordre énergétique des orbitales moléculaires n'est pas modifié par l'introduction de l'ester mais l'énergie de la HOMO est abaissée de 0.57 eV. Les principaux résultats sont les suivants pour chacune des orbitales, HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 des deux phospholures

HOMO $\pi_{(s)}$: Niveaux d'énergie arbitrairement mis à 0 pour **I-39** et **II-33**.

La densité électronique localisée sur l'ensemble des 5 atomes du cycle ne diminue que faiblement (-0.72%) en ajoutant la fonction ester sur le phospholure de départ. Cependant, une redistribution importante s'opère : une diminution de la densité localisée sur P (-3.66 % du total sur le cycle) au profit des carbones β (+2.32 % du total de la densité sur les cinq atomes du cycle) et des carbones α (+1.32 % du total) est observée.

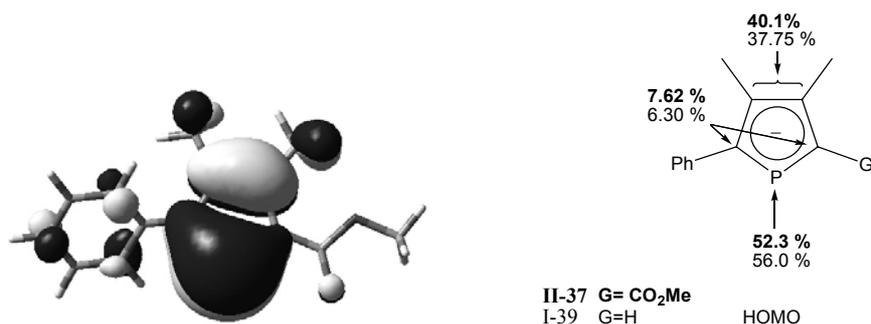


Figure II-19 : A gauche, dessin de la **HOMO** sur tous les atomes de l'ester [PC₄(CO₂Me)Me₂H]. A droite comparaison de la densité de probabilité électronique sur les cinq atomes du cycle [PC₄GMe₂H]. En gras G=ester, en police normale G=H.

HOMO -1 $\pi_{(as)}$: **I-39** : -462 meV ; **II-37** = -517 meV

Globalement le pourcentage de densité électronique localisée sur le cycle diminue de 4.69 % en ajoutant l'ester. La densité électronique est redistribuée au profit des carbones α (+3.40 % du total) ce qui entraîne une légère perte de 1.39 % (du total) sur le phosphore.

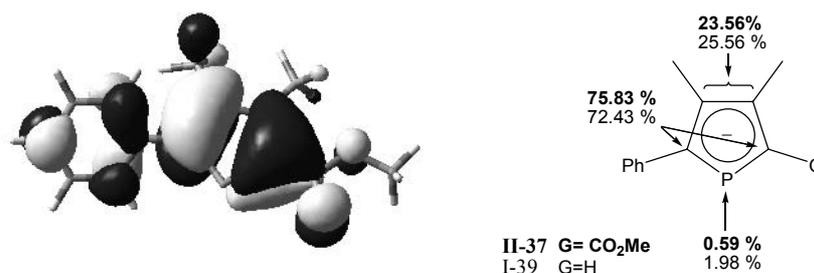


Figure II-20 : A gauche, dessin de la **HOMO -1** sur tous les atomes de l'ester [PC₄(CO₂Me)Me₂H]. A droite comparaison de la densité de probabilité électronique sur les cinq atomes du cycle [PC₄GMe₂H]. En gras G=ester, en police normale G=H.

HOMO -2 $\sigma_{(P)}$: **I-39** : -1.904 eV ; **II-37** : -1.768 eV

Pour cette orbitale, assez basse en énergie, le pourcentage de densité électronique localisée sur le cycle diminue de 4.37 % en ajoutant l'ester. En revanche cette fois ci alors que le phosphore n'est quasiment pas touché, la diminution s'effectue sur les atomes de carbones, principalement les C _{β} (-3.86 % du total localisé sur les cinq atomes du cycle).

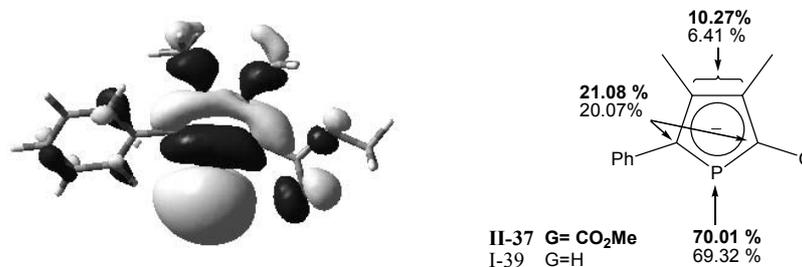


Figure II-21 : A gauche, dessin de la **HOMO -2** sur tous les atomes de l'ester [PC₄(CO₂Me)Me₂H]. A droite comparaison de la densité de probabilité électronique sur les cinq atomes du cycle [PC₄GMe₂H]. En gras G=ester, en police normale G=H.

Quatre atomes du cycle portent des charges partielles plus positives après rajout du groupement ester (Figure II-22). Ce résultat est assez attendu compte tenu du fait que l'ester est un substituant électroattracteur. La charge partielle déjà positive sur l'atome de phosphore augmente de +0.155 *e* alors que les variations des charges partielles sur les autres atomes sont plus limitées. Alors qu'il y a globalement un transfert de charge négative vers l'ester, l'effet le plus important est à nouveau concentré sur le phosphore.

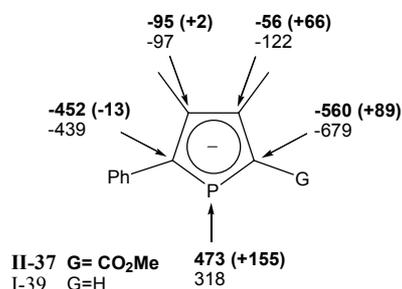


Figure II-22 : Charges partielles NBO (millièmes de charge élémentaire)

Bien que cette étude concerne l'effet de l'ester sur le phosphore, la présence d'un phényle n'est pas négligeable d'après les observations expérimentales (RMN ³¹P et ¹³C). Son effet a donc été modélisé. Pour cela les structures des anions 3,4-diméthylphospholure **I-35** et 2-phényl-3,4-diméthylphospholure **I-39** ont été calculées.

L'ordre énergétique des orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 n'est pas modifié par l'introduction d'un phényle dans ces composés. Les principaux résultats sont les suivants :

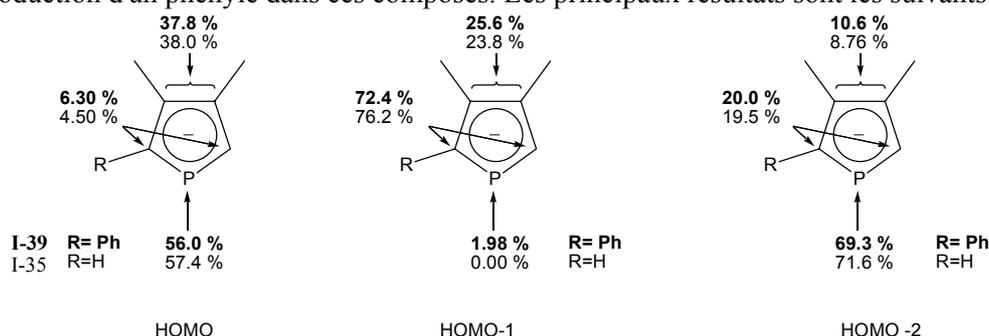


Figure II-23 : Comparaison de la densité de probabilité électronique sur les cinq atomes du cycle. En gras R=Ph (**I-39**) ; police normale R=H (**I-35**),

HOMO : Niveau énergétiques mis à 0 eV.

Globalement le pourcentage de densité électronique localisée sur le cycle diminue de 2.23 % en ajoutant le phényle. La densité électronique est redistribuée au profit des carbones α (+1.80 %) entraînant une légère perte de 0.39 % sur le phosphore.

HOMO-1 : **I-35** : -0.626 ; **I-39** -0.462 eV

Globalement le pourcentage de densité électronique localisée sur le cycle diminue de 6.61 %. La densité électronique est redistribuée au profit des carbones β (+1.80 %) et du phosphore (+1.98 %) entraînant une perte de 3.8 % sur les carbones α .

HOMO-2 : **I-35** : -1.959 eV ; **I-39** -1.904 eV

A nouveau pour cette orbitale, le pourcentage global de densité électronique diminue faiblement de 0.68%. La perte de densité sur le phosphore (-2.3 %) se redistribue préférentiellement sur les carbones β (+1.8%).

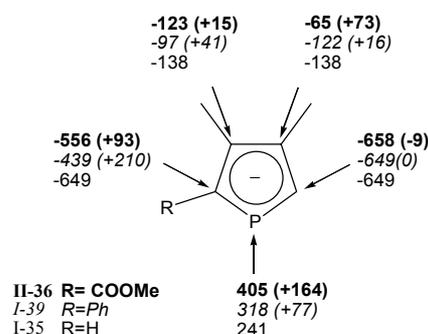


Figure II-24 : Effets comparés d'un phényle et d'un ester sur les charges partielles NBO (en millièmes de charge élémentaire)

Pour l'atome de phosphore l'augmentation de charge partielle due au phényle (+0.077 e) est environ égale à la moitié de celle induite par l'ester (+0.164 e). Globalement, pour les charges partielles sur cet atome, les effets du phényle et de l'ester sont cumulatifs.

L'analyse théorique des répartitions de densité électroniques dans les orbitales lors de l'ajout du phényle semble moins nette que lors de l'ajout d'un ester. Pour les orbitales HOMO et HOMO-2 la tendance est bien une redistribution de densité du phosphore vers les atomes de carbone. En revanche pour l'orbitale HOMO-1, dont l'énergie augmente en ajoutant un phényle, la densité électronique sur le phosphore augmente aux dépens des carbones en α de cet atome. L'effet positif sur les charges partielles est plus limité que dans le cas de l'ajout d'un groupement ester.

Conclusion

Ces résultats indiquent que l'ester modifie de façon significative la répartition électronique du cycle phospholyle, notamment en diminuant la charge et le coefficient orbitalaire sur le phosphore. Bien que la trajectoire d'approche d'un métal de transition n'ait pas été modélisée, il semble ainsi légitime d'affirmer que placer un groupement fortement électroattracteur sur le phospholure pourrait induire une trajectoire d'approche du fragment métal de transition plus favorable à la coordination η^5 que dans le cas du phospholure parent. A la différence de l'ester, il semble peu probable qu'un groupement phényle seul puisse avoir une influence électronique significative sur la trajectoire réactionnelle.

2.2.4. Propriétés chimiques des 2-[carboxy-(–)-menthyl] phospholures de potassium. Effet du groupement ester.

L'addition d'un excès d'eau sur une solution du phospholure **II-33** dans le THF entraîne une dégradation relativement lente (50 % en 5 min) alors qu'elle est immédiate lorsque de l'eau est ajoutée sur le 3,4-diméthylphospholure de potassium **I-35**. A l'état solide, **II-33** reste sensible à l'air mais à l'état cristallin la stabilité atteint quelques minutes à l'air ; la dégradation devient perceptible après environ 10 min (arrêtes des cristaux moins nettes). La RMN ^{31}P de ces cristaux montre alors 15% de dégradation ($\delta\{^{31}\text{P}\}=33.0$ ppm contre 107 ppm pour **II-33**).

L'ajout du cryptant Kryptofix-222[®] sur une solution de 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-39** et sur une solution de **II-33** provoque respectivement des écarts de déplacements chimiques en RMN ^{31}P de + 4.9 ppm et +7.3 ppm. L'effet plus important pour l'ester suggère une plus forte association de ce dernier avec le cation potassique par rapport à l'anion non substitué. Cette constatation est donc en accord avec les structures observées dimérique pour **II-33** et polymérique pour **I-39**.

Alors que le polymère de 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-39** est assez peu soluble dans le THF, l'ester de menthyle rend l'anion **II-33** correspondant plus soluble. L'ajout de cryptant augmente encore la solubilité.

Spectres RMN.

La présence de l'ester en position α provoque un déblindage du signal ^{31}P d'environ 30 ppm pour les deux phospholures **II-31** et **II-33**^[28]. On peut noter par comparaison que la présence d'un phényle en position α provoque lui aussi un déblindage du signal ^{31}P d'environ 10 ppm. Ce rapport (de manière fortuite ou non) reflète l'effet des substituants sur la charge partielle sur le phosphore (2.2.3.b).

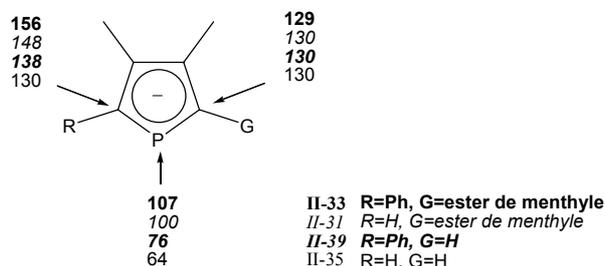
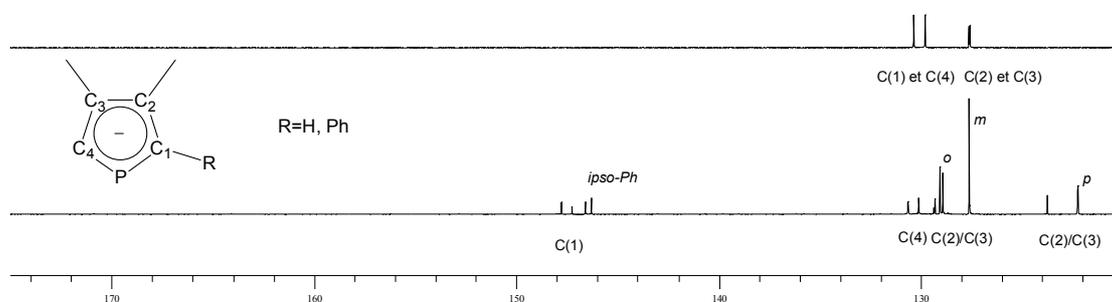
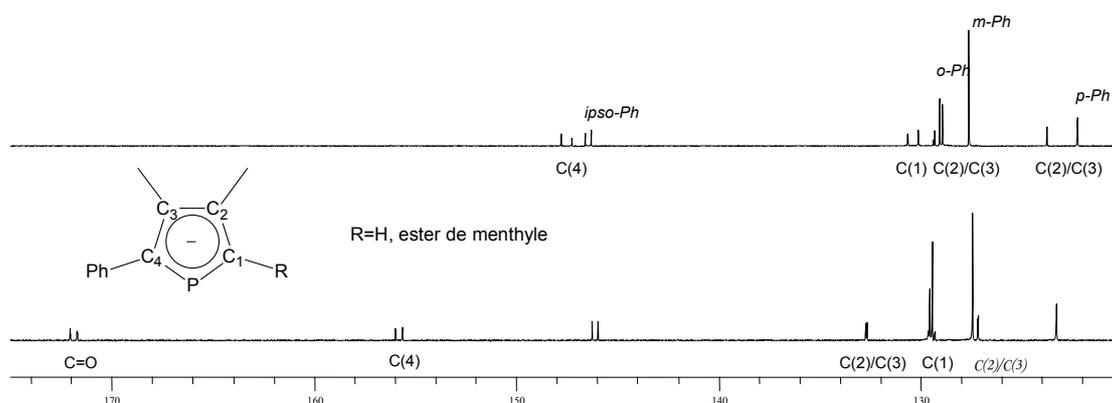
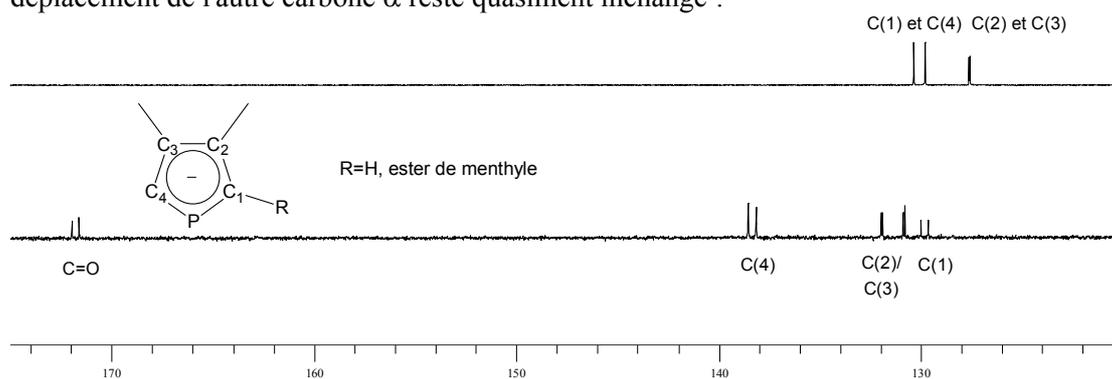


Figure II-25 : Déplacements chimiques ^{13}C et ^{31}P en fonction du schéma de substitution (ppm)

Les déplacements chimiques des protons et des carbones ont été attribués par des expériences de corrélation 2D ^{13}C - ^1H courte et longue distance. La comparaison des trois séries de spectres permet d'estimer les effets liés à l'ester et les effets liés au phényle. Le déblindage le plus important est observé pour le carbone porteur du phényle. Pour le dérivé 2-ester-5-Ph le carbone 5 est déblindé de 26 ppm par rapport au dérivé parent **I-35** et ces 26 ppm

se décomposent grossièrement en 18 ppm dûs au phényle et 8 ppm dûs à l'ester. Le déplacement de l'autre carbone α reste quasiment inchangé^ξ.



2.3. Synthèse et structures de 2-ester-phospharuthénocènes

D'un point de vue fondamental, pour évaluer l'effet lié à l'ester sans qu'il soit combiné avec l'encombrement, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la chimie de coordination des phospholures porteurs d'un groupement ester de méthyle en position 2. D'autre part cela permettait de mettre au point les conditions réactionnelles et de purification des phospharuthénocènes sur un dérivé simple^a. Le 2-ester phospharuthénocène II-20 formé par la réaction de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ avec le phospholure II-36 est utile car c'est un intermédiaire tardif dans la synthèse du phospharuthénocène phosphine II-23 (Figure II-6). Une fois les

^ξ les spectres de corrélation longue distance 2D ^1H - ^{13}C n'ont pas permis de différencier avec certitude les signaux des carbones β .

^a pas de formations de diastéréomères ce qui simplifie le suivi par RMN.

premières mises au point effectuées, l'approche plus élaborée associant ester et résolution de la chiralité planaire a été développée.

a) Etudes préliminaires de la synthèse de 2-ester-phospharuthénocènes

Au cours d'expériences préliminaires, la réaction des 2-carboxy-méthyl-3,4-diméthyl-5-R-phospholure de potassium **I-36** et **I-37** avec $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ permet d'isoler les 2-ester phospharuthénocènes **II-20** (R=H) et **II-21** (R=Ph) avec des rendement respectifs de 31 % et 37 %. Ces valeurs sont respectivement à comparer avec 0 % et <5 % pour les phospholure **I-35** et **I-39** sans ester. Bien qu'encourageants, ces rendements restent modérés. On peut avancer deux explications : *i*) cette synthèse "one pot" part d'un phospholure non isolé^a et *ii*) une dégradation est possible sur le gel de silice lors de la purification par colonne de chromatographie^b. Néanmoins l'utilisation de l'ester comme groupement électronique perturbateur est ici validé comme une alternative à l'encombrement stérique pour la synthèse des phospharuthénocènes.

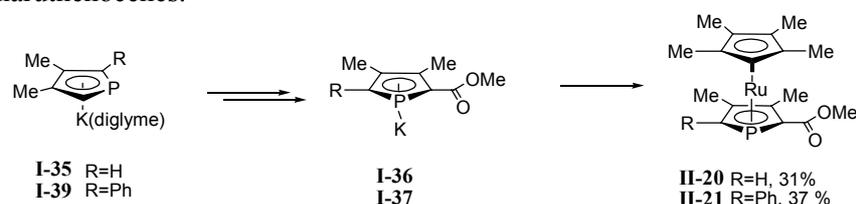


Figure II-29

Après ces premiers résultats, les 2-carboxy-(–)-menthyl-3,4-diméthyl-5-R-phospholure de potassium **II-31** et **II-33**, énantiopurs et plus encombrés, ont été utilisés. Avec le phospholure **II-33**, les premiers résultats de coordination de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ étaient très satisfaisants : après purification le rendement en **II-24** atteignait environ 80 % (mélange de diastéréomères). Des espèces dont le déplacement chimique en RMN ^{31}P correspond à des dimères ($\delta(^{31}\text{P}) = 206.6$ et 204.3 ppm), sont parfois observées lorsque la concentration est élevée. Le rendement semble meilleur que pour l'ester de méthyle **II-21**, ce que l'on pourrait expliquer pour au moins deux raisons :

-le phospholure ester de menthyle **II-33** est beaucoup plus encombré que le phospholure ester de méthyle **II-37** et la formation de dimères devrait être encore défavorisée par l'utilisation de **II-33**.

-**II-33** est ici isolé alors que la synthèse du phospharuthénocène ester de méthyle **II-21** se faisait sans purification du phospholure **II-37**.

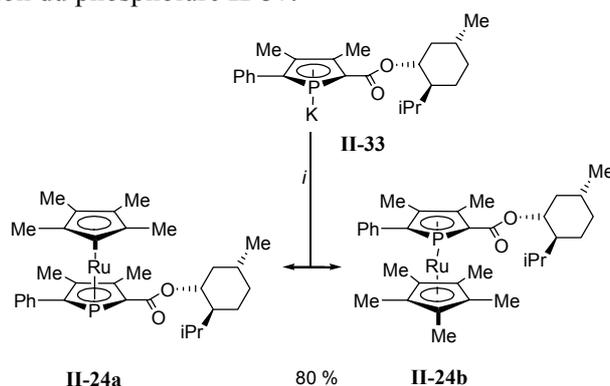


Figure II-30 : *i*) $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$, THF, TA

^a le phospholure est alors contaminé par différentes impuretés (d'après la RMN ^{31}P).

^b le rendement en ^{31}P semble >80%.

b) Optimisation de la synthèse du phospharuthénocène ester II-24

Les essais précédents suggérant le potentiel pour la préparation de grandes quantités de phospharuthénocène II-24, une optimisation a été réalisée pour rendre la réaction bien reproductible avec de bons rendements.

A priori les complexes η^5 sont les espèces obtenues sous contrôle thermodynamique^a. L'augmentation de la température devrait diminuer la durée de vie du monomère η^1 de type **II-25** avant sa transformation en produit η^5 et donc augmenter le rendement. Effectivement, ce dernier est amélioré en travaillant à une température de 50-55°C. La dilution, qui diminue la probabilité de formation des dimères (réaction où deux centres Ru doivent intervenir), est aussi favorable. De même, pour conserver une concentration minimale en $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ dans le mélange réactionnel, ce dernier est ajouté sur le phospholure dilué et non l'inverse.

En ajoutant lentement (1h), un léger défaut de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (0.99 eq.^b) sur la solution de phospholure, à 50°C, avec des concentrations initiales des réactifs de l'ordre de 5 mmol/L, la réaction est quasi quantitative par RMN ^{31}P . Le rendement isolé après purification atteint 93 % (par rapport à $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$) à l'échelle de 25 g dans un réacteur de 3L. Le rendement global à partir de $[\text{RuCl}_3, x\text{H}_2\text{O}]$ (42% Ru) est alors de 70 %. Dans ces conditions l'excès diastéréomérique est de 33% en faveur du diastéréomère **II-24b** de configuration (R_{Rc}).

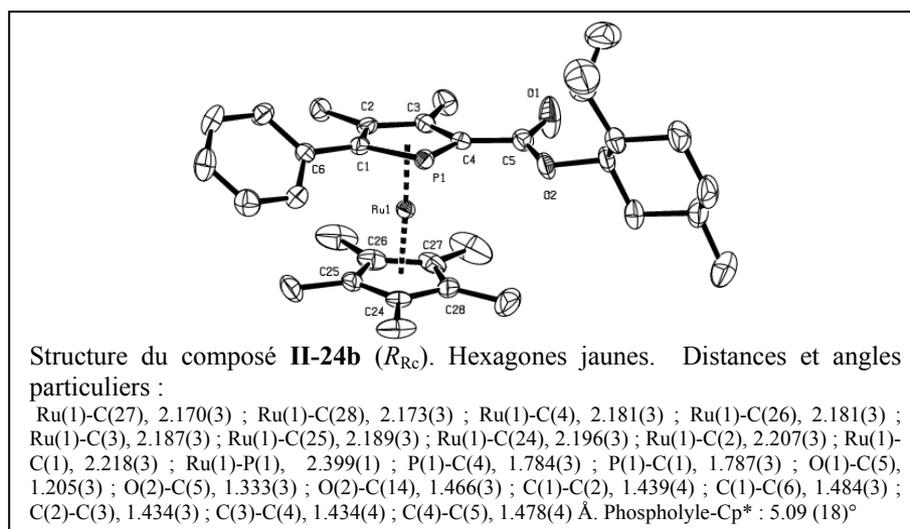
c) Séparation des diastéréomères II-24a et II-24b

Une chromatographie sur alumine neutre avec un mélange pentane/dichlorométhane 8/2 permet une séparation complète des diastéréomères de **II-24**. A plus grosse échelle la cristallisation est de loin préférable. Avec une concentration de 1.85 mol/L dans un mélange méthanol/éther 55/45, la recristallisation par lent refroidissement (entre le reflux et la température ambiante) avec ajout de germes de cristaux du diastéréomère de configuration (R_{Rc}) permet d'obtenir en une seule fois 23 % de ce diastéréomère pur sous forme de cristaux hexagonaux jaune pâles. La configuration absolue de la chiralité planaire de ces cristaux a été déterminée par diffraction des rayons X. Des cristallisations successives permettent ensuite d'améliorer le rendement et de cristalliser le diastéréomère (S_{Rc})-**II-24a** sous forme d'aiguilles jaune pâle.

Le diastéréomère **II-24a** cristallise préférentiellement lorsque le *de* de la solution s'est inversé pour atteindre une valeur d'environ 35 % en faveur du (S_{Rc}). Le rendement après cinq cristallisations successives est en pratique de 55% pour le diastéréomère (R_{Rc})-**II-24b** et 20 % pour le diastéréomère (S_{Rc})-**II-24a** (Figure II-31).

^a démontré par le calcul pour le dimère où tous les groupes fonctionnels ont été remplacés par des hydrogènes (cf Chap I).

^b pour éviter toute coordination du phospharuthénocène formé sur un éventuel excès de précurseur.



2.4. Généralisation

a) 5-H-phospharuthénocène II-43

L'intérêt de ce dérivé est lié à la présence de l'hydrogène sur un des carbones en α du phosphore. Ceci permet d'envisager *in fine* une seconde fonctionnalisation pour donner, par exemple, un phospharuthénocène bifonctionnel énantio pur^a. Sans optimisation pour augmenter l'échelle, le rendement isolé de **II-43** (R=H) est de 78 % à l'échelle du gramme (Figure II-31). De manière générale, les rendements des phospharuthénocènes 5-H sont souvent inférieurs à ceux des analogues 5-Ph. Au chapitre II, nous avons remarqué que l'effet électronique du groupement phényle n'est pas négligeable. On pourrait donc imaginer que pour les dérivés porteurs d'un phényle et d'un ester, la formation des dimères soit encore plus défavorisée que pour les dérivés porteurs d'une seule fonction ester. Expérimentalement, il s'avère, de plus, que les dérivés porteurs d'un groupement phényle sont en général plus cristallins et plus faciles à manipuler^b.

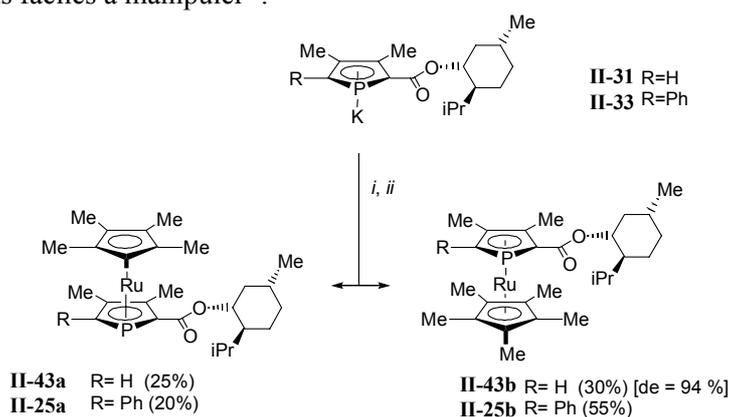


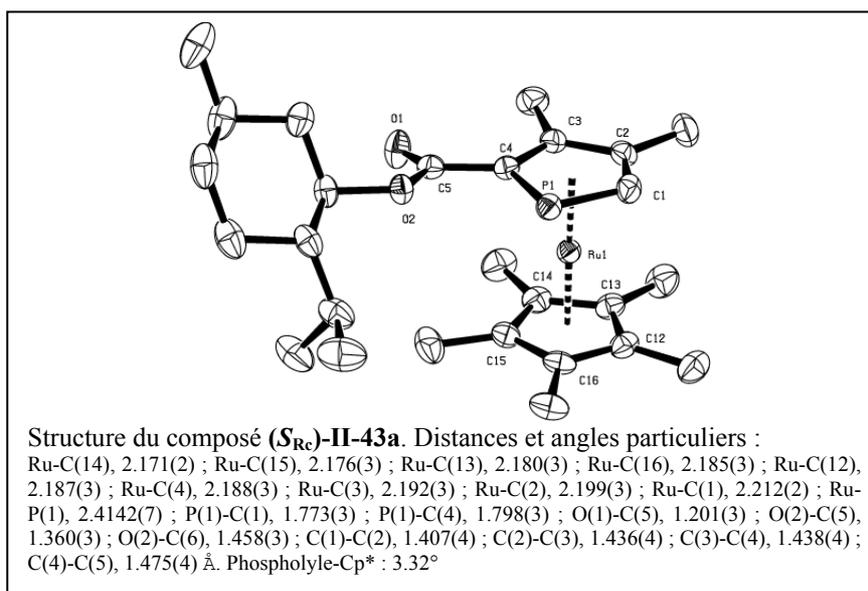
Figure II-31 : i) $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$; ii) cristallisation

La séparation des diastéréomères **II-43a** et **II-43b** se fait à nouveau par cristallisation dans un mélange MeOH/Et₂O. Le diastéréomère **II-43a** de configuration (S_{Rc}), qui cristallise en premier, est obtenu pur. Après avoir appauvri les eaux mères par cristallisations successives

^a D'autre par il présente un intérêt pratique car, par son couplage avec le phosphore ce proton en position 5 constitue une sonde pour la RMN ³¹P de grande valeur. Il est souvent une preuve supplémentaire décisive pour identifier rapidement des espèces réactionnelles.

^b par exemple ils sont moins sensibles à l'utilisation de solvants non dégazés et non distillés.

en diastéréomère (S_{Rc}), le diastéréomère (R_{Rc})-**II-43b**, beaucoup plus soluble, n'est obtenu à -40°C dans le méthanol qu'avec un $de= 94\%$.



La structure des monocristaux du diastéréomère qui cristallise en premier dans un mélange méthanol/éther a été obtenue par diffraction des rayons X. Elle a permis d'attribuer la configuration absolue (S_{Rc}) au diastéréomère **II-43a**.

b) Phosphaferrocènes^[29]

Les phosphaferrocènes **II-44** analogues du composé **II-24** ont été obtenus par réaction du même phospholure **II-33** sur une solution de $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]_n$ dans le THF (Figure II-32)^[29]. La formation de dimère n'étant pas observée avec les phosphaferrocènes, l'ensemble de la réaction se fait à température ambiante et à une concentration plus élevée que dans le cas où $M=\text{Ru}$. Alors que l'excès diastéréomérique était de 33 % en faveur du diastéréomère (R_{Rc}) pour le phospharuthénocène, il est de 18 % en faveur du diastéréomère (S_{Fc}) pour le phosphaferrocène correspondant dans les mêmes conditions. Une séparation par cristallisation peut être effectuée, ce qui est important pour les phosphaferrocènes car ces derniers sont moins stables sur colonne de chromatographie que leurs analogues phospharuthénocènes. Des conditions identiques à celles utilisées pour les phospharuthénocènes permettent d'obtenir des cristaux rouges hexagonaux du diastéréomère (R_{Fc})-**II-44b** qui, comme dans le cas du phospharuthénocène cristallise le premier.

Des cristallisations successives donnent des rendements de 40-45% pour le complexe (S_{Fc})-**II-44a** et 30 % pour le complexe (R_{Fc})-**II-44b**.

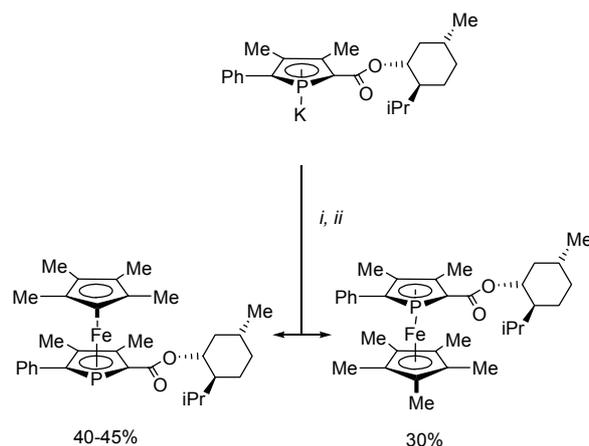
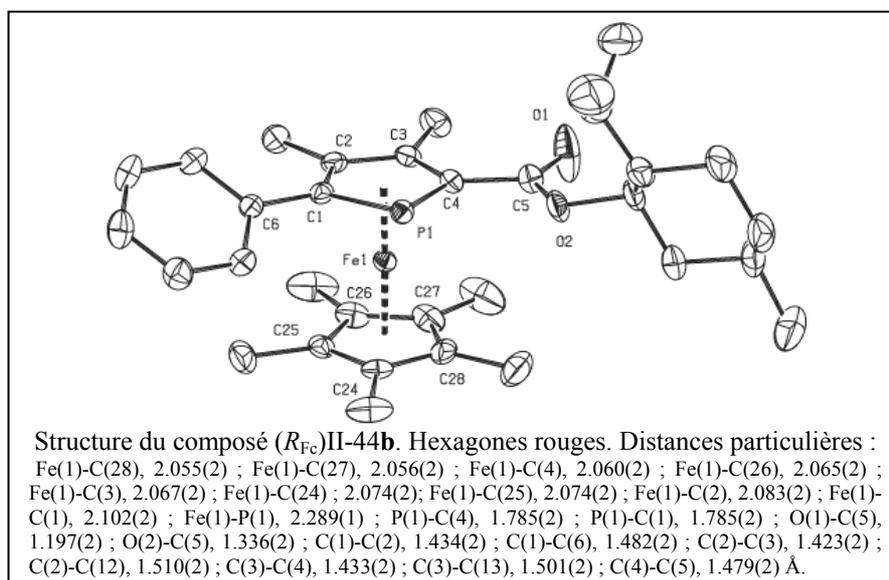


Figure II-32 : i) $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]_n$; ii) cristallisation

Des monocristaux des deux diastéréomères ont été obtenus dans un mélange méthanol/éther.



Mis à part l'augmentation de distance inter cycles de 8.6 % due à l'accroissement du rayon atomique en passant de Fe vers Ru, la superposition des structures montre une grande ressemblance notamment dans l'orientation du groupement menthyle^a. On peut noter que pour ces deux diastéréomères de configuration (R_{Mc}), le groupement isopropyle du menthyle pointe du côté opposé au fragment MCp^* ce qui pourrait protéger la fonction carbonyle d'une attaque par une trajectoire *exo* au phosphamétallocène.

^a (R_{Ru}) et (R_{Fc}) cristallisent dans une maille orthorhombique P21/c avec des paramètres de maille très proches tels que $a_{(\text{Fc})}=0.986$
 $a_{(\text{Ru})}$, $b_{(\text{Fc})}=0.988$ $b_{(\text{Ru})}$, $c_{(\text{Fc})}=1.003$ $c_{(\text{Ru})}$.

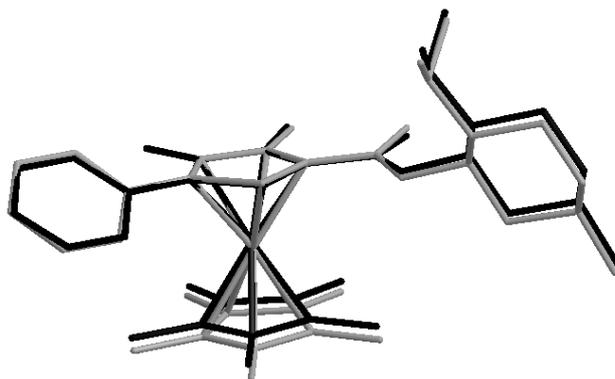
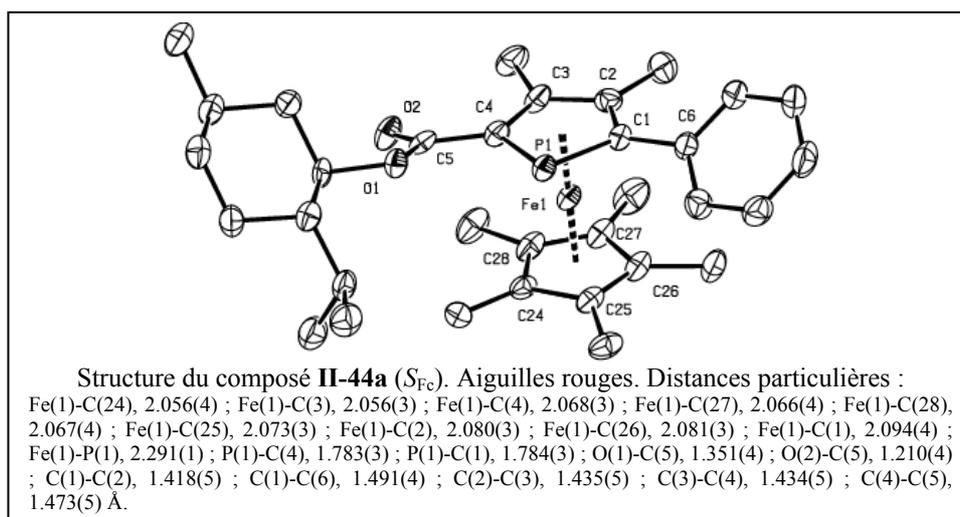


Figure II-33 : Superposition des structures RX de **II-44b** (M=Fe : noir) et **II-25b** (M=Ru : gris)

L'autre diastéréomère (S_{Mc})-**II-44a** a été analysé par diffraction des rayons X uniquement dans le cas du fer. Néanmoins les deux analogues phosphaferrrocène et phospharuthénocène ont des comportements voisins lors de la cristallisation et les monocristaux se présentent tous les deux sous forme d'aiguilles. Il y a deux molécules (de même configuration absolue) dans l'unité asymétrique. Dans la figure ci dessous une seule est représentée par soucis de clarté. Les distances indiquées correspondent donc aux moyennes entre les deux molécules. On peut remarquer que pour ce diastéréomère de configuration (S_{Fc}), le groupement isopropyle a une position *endo* par rapport au fragment MCp*.



Les phosphaferrrocènes et phospharuthénocènes présentent des analogies chimiques et géométriques très marquées qui pourraient expliquer l'efficacité de la résolution pour deux centres métalliques différents. Comme première étape pour évaluer l'utilité de l'ester de menthyle sur une gamme plus étendue de centres métalliques, nous avons cherché à résoudre les diastéréomères de 5-phosphacymantrène esters.

c) Phosphacymantrènes **II-47**

La réaction du phospholure **II-33** avec le précurseur $Mn(CO)_5Br$ dans le THF (Figure II-34) s'accompagne d'un dégagement gazeux pour donner d'après la RMN ^{31}P une espèce intermédiaire (^{31}P δ = 23 ppm) dont la structure reste inconnue^[30]. Le reflux dans le toluène permet ensuite d'obtenir le phosphacymantrène attendu avec un rendement de 85% sous forme d'un mélange des deux diastéréomères **II-47**. Ces conditions sont beaucoup plus douces que pour la préparation d'autres phosphacymantrènes, probablement en raison d'un affaiblissement de la liaison Mn-CO causé par un phospholure plus pauvre en électrons^[31, 32].

Une précipitation dans le méthanol permet d'obtenir le diastéréomère (S_{Cym})-II-47a pur qui cristallise dans ce solvant sous forme de grosses aiguilles jaunes. Parmi les différents complexes η^5 -[2-carboxy(-)-menthyl-3,4-diméthyl-5-R-phospholyle]-M (R=H, Ph ; M= Ru, Fe, Mn) que nous avons préparés, le phosphacymantrène II-47 est celui qui possède la plus forte différence de solubilité entre les deux diastéréomères. Celui de configuration (R_{Cym}), en raison de sa solubilité à froid (-40°C) dans l'hexane, le méthanol, le toluène, l'éther, le dichlorométhane n'a pas pu être obtenu sous forme cristalline diastéréopure. La diffraction des rayons X sur des monocristaux de (S_{Cym})-II-47a a permis de déterminer la configuration absolue.

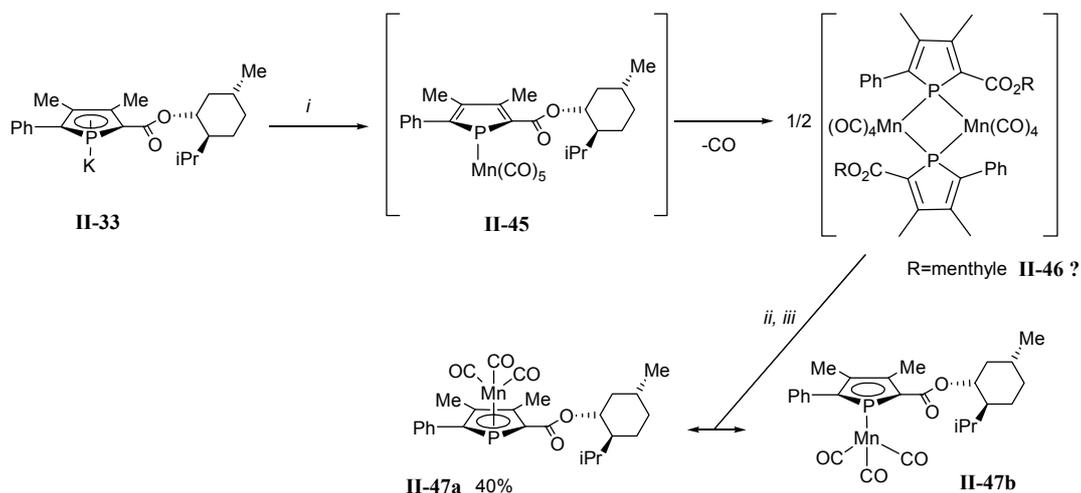
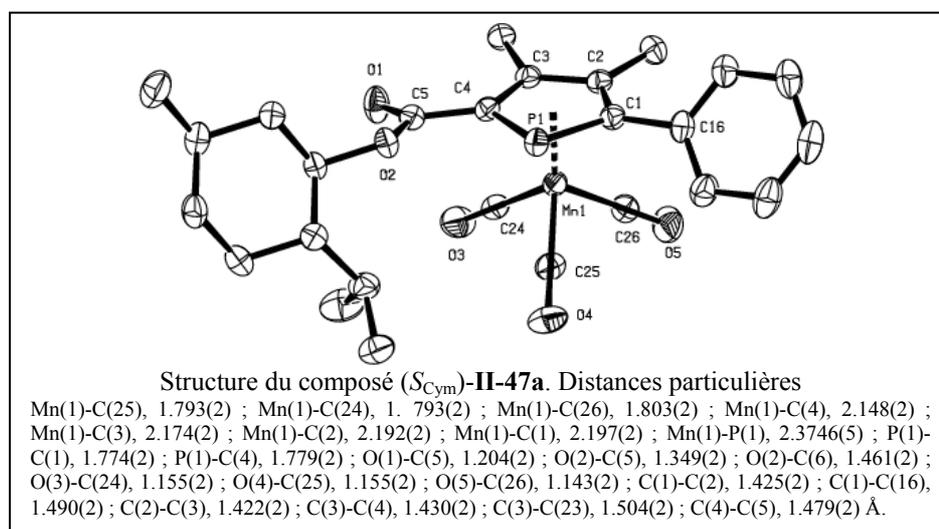


Figure II-34 : i) $Mn(CO)_5Br$; ii) toluène, 110°C ; iii) cristallisation



On peut remarquer que pour ce diastéréomère de configuration (S_{Cym}), le groupement isopropyle adopte sa position habituelle en *endo* par rapport au fragment $Mn(CO)_3$.

d) Analyse RMN

Pour les cinq structures présentées, l'orientation du groupement menthyle est définie par la configuration absolue de la chiralité planaire. Pour les diastéréomères de configuration (R_{Mc}), l'isopropyle est *exo* par rapport au fragment métallique (MCp* ou M(CO)₃) et pour ceux de configuration (S_{Mc}), l'isopropyle a une position *endo*.

Sur les spectres RMN une analyse des constantes de couplages et du spectre COSY permet d'attribuer les déplacements chimiques des méthyles de l'isopropyle et du méthyle du menthyle.

Sur les résultats rassemblés Tableau II-2 et Tableau II-3, on peut remarquer que pour les diastéréomères de configuration (S_{Mc}) le méthyle a un déplacement chimique compris entre ceux des isopropyles. Pour ceux de configuration (R_{Mc}) le déplacement chimique du méthyle est en dehors et à un déplacement chimique légèrement supérieur. Il semble que cette relation empirique entre orientation et déplacement chimique puisse servir d'outil de diagnostic de la configuration de la chiralité planaire. Cette constatation n'a été effectuée que pour 7 diastéréomères et des études plus poussées seraient nécessaires pour confirmer cette corrélation.

| | M | $\delta(^{31}\text{P})$ | (<i>i</i> -Pr) _a | Me | (<i>i</i> -Pr) _b |
|-------------------|----|-------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| (S)-II-43a | Ru | -38.6 | 0.93 (d, J = 7.0 Hz) | 0.89 (d, J = 6.5 Hz) | 0.77 (d, J = 7.0 Hz) |
| (S)-II-24a | Ru | -28.6 | 1.00 (d, J = 7.0 Hz) | 0.96 (d, J = 6.5 Hz) | 0.85 (d, J = 7.0 Hz) |
| (S)-II-44a | Fe | -40.8 | 0.93 (d, J = 7.0 Hz) | 0.90 (d, J = 6.6 Hz) | 0.77 (d, J = 7.0 Hz) |
| (S)-II-47a | Mn | -10.6 | 0.93 (d, J = 6.8 Hz) | 0.90 (d, J = 6.5 Hz) | 0.77 (d, J = 6.8 Hz) |

Tableau II-2 : Déplacements chimiques et couplages (CDCl₃, TA) pour les diastéréomères (S)

| | M | $\delta(^{31}\text{P})$ | Me | (<i>i</i> -Pr) _a | (<i>i</i> -Pr) _b |
|-------------------------------|----|-------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| (R)-II-43b | Ru | -36.2 | 0.91 (d, J = 6.4 Hz) | 0.89 (d, J = 7.0 Hz) | 0.73 (d, J = 7.0 Hz) |
| (R)-II-24b | Ru | -25.4 | 0.97 (d, J = 6.5 Hz) | 0.92 (d, J = 7.1 Hz) | 0.79 (d, J = 7.1 Hz) |
| (R)-II-44b | Fe | -39.3 | 0.93 (d, J = 6.5 Hz) | 0.87 (d, J = 7.0 Hz) | 0.69 (d, J = 7.0 Hz) |
| (R)-II-47b^Y | Mn | -16.2 | - | - | - |

Tableau II-3 : Déplacements chimiques et couplages (CDCl₃, TA) pour les diastéréomères (R)

^ζ les spectres des phosphaferrrocènes ont été effectués dans CD₂Cl₂ en raison de la dégradation partielle dans CDCl₃. Une comparaison a néanmoins été effectuée dans les deux solvants et il n'y a pas de modification de l'ordre des pics, ni des constantes de couplage et le déplacement chimique est quasi inchangé ($\Delta\delta \approx 0.01$ ppm).

^Y ce diastéréomère n'a pas été isolé sous forme pure.

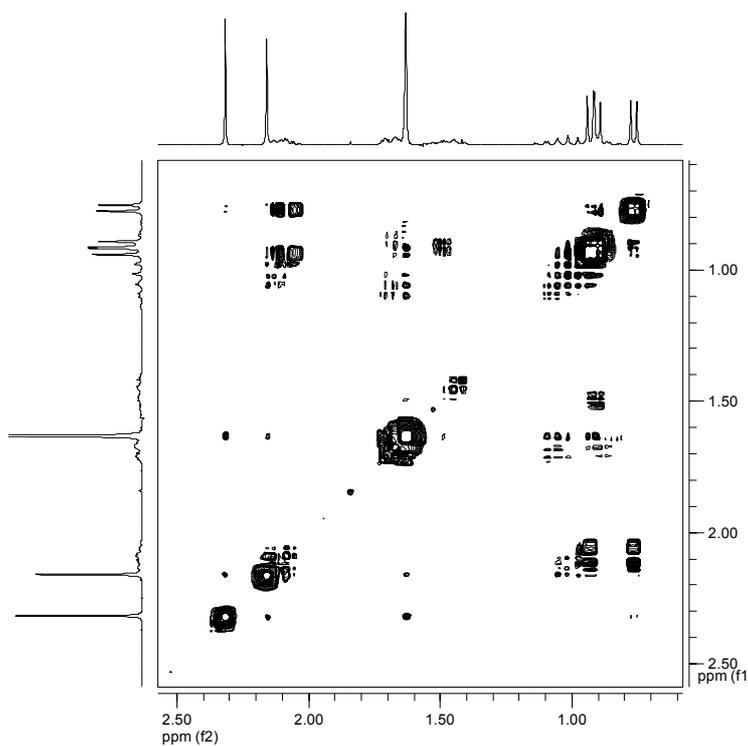


Figure II-35 : Phospharuthénocène : Diastéréomère II-44a de configuration (S_{FC})

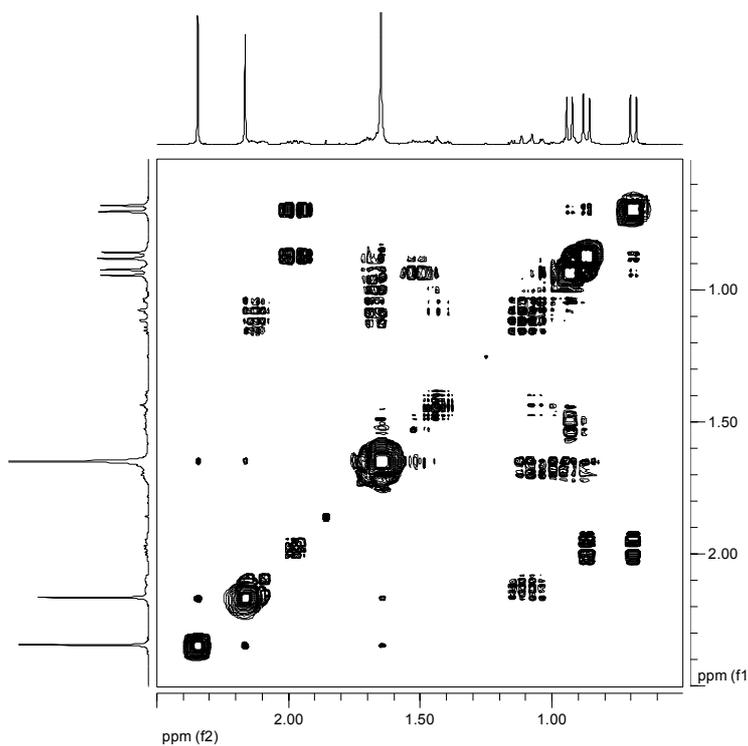


Figure II-36 : Phospharuthénocène. Diastéréomère II-44b de configuration (R_{FC})

Sur ces deux spectres COSY proton, les 6 protons méthyle du groupement *i*-Pr apparaissent sous forme de deux doublets et sont tous les deux couplés au proton CH de l'isopropyle. Le doublet correspondant au méthyle vient compléter le set des trois doublets et sa position semble être une indication utile quant à la stéréochimie de la chiralité planaire.

2.5. Stabilité des phosphamétalloènes

Bien que la notion de stabilité soit assez souvent subjective et rarement très précisément définie (sensibilité à l'eau, à l'oxygène *etc.*), nous tentons ici de préciser la facilité relative d'utilisation des phosphamétalloènes.

Dans le cas du phospharuthénocène, la synthèse et la purification sont en grande partie facilitées par une "stabilité" supérieure à celle du phosphaférocène correspondant. Cette différence avait aussi été observée en série azamétalloènes (en série 2-*p*-tolylsulfinylpentaméthylazamétalloène, le rendement est de 61% après colonne pour Fe et 84 % pour Ru)^[33]. Le tableau ci dessous met en évidence les différences de stabilités qualitatives en faveur du ruthénium :

| | M | Stabilité à l'air en solution | Stabilité à l'air l'état solide | Stabilité sur SiO ₂ ou Al ₂ O ₃ |
|---|----|-------------------------------|---------------------------------|--|
| II-44' (avec Cp et non Cp*) ^[a] | Fe | Non | Non | Faible |
| II-44 | Fe | Non | Oui | Moyenne |
| II-25 | Ru | Oui | Oui | Oui |

Tableau 4 : [a] : ref^[29]

Le phospharuthénocène **II-25** est stable en solution (quelques jours à l'air dans des solvants chlorés), stable à l'état solide (> 1 an), stable sur colonne de silice et d'alumine non dégazées (>98 % retrouvés après une colonne de 10 cm).

La stabilité conformationnelle des phospharuthénocènes esters **II-24a** et **II-24b** a été testée en plaçant deux solutions de chacun des diastéréomères purs des phospharuthénocènes dans le toluène, au reflux pendant 1 mois dans un tube RMN. A la différence des diphosphatitanocènes dichlorures^[34], aucune inversion n'est observée (*de* >99.5% dans les deux cas). Par ailleurs aucune dégradation thermique en présence de triméthylphosphine n'est visible, ce qui confirme la stabilité du complexe. L'isomérisation qui pourrait se produire par une séquence de glissement de cycle, inversion et nouveau glissement^[35] ne se produit pas pour les phospharuthénocènes. Cette stabilité est en accord avec les explications théoriques avancées par Hollis qui suggèrent qu'une forte interaction électronique répulsive à 4 électrons entre l'orbitale correspondant à la paire libre du complexe intermédiaire η^1 et une orbitale d du métal devrait inhiber l'isomérisation dans des complexes de métaux de transitions riches en électrons^[34].

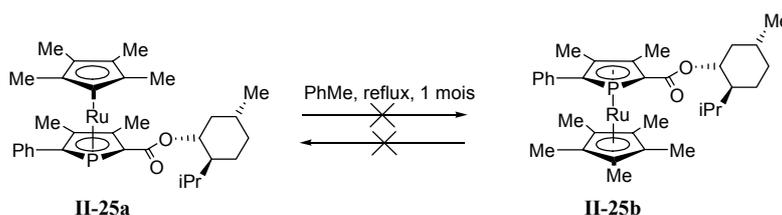


Figure II-37 : Stabilité configurationnelle des 2-ester phospharuthénocènes.

3. Perspective : amélioration de la diastéréosélectivité

Pour la plupart des molécules d'intérêt pharmaceutique produites par catalyse asymétrique, un seul énantiomère du produit est désiré. Ainsi un seul antipode optique du ligand est utile. En série métalloènes de nombreuses méthodes ont été mises au point pour mener sélectivement à un seul antipode énantiopur.

L'amélioration de la diastéréosélectivité des phosphamétalloènes-ester de menthyle lors de l'étape de coordination est donc souhaitable.

Avec $[RuCp^*Cl]_4$ dans le THF, la coordination du phospholure s'effectue avec un excès diastéréomérique d'environ 33 % en faveur du diastéréomère de configuration **II-24b** (R_{RC}). En

série phosphaferrrocène, différents précurseurs achiraux ($[\text{FeCp}^*(\text{benzène})]\text{BF}_4$, $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]_n$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*\text{Br}]$) ont été essayés sans que le rapport diastéréomérique change de façon significative^[36]. Pour les phospharuthénocènes, l'effet de la température a été rapidement étudié et le précurseur $[\text{RuCp}^*(L)\text{-Proline}]$ **II-51** ayant donné d'excellentes inductions en série ruthénocène (Figure II-38)^[37] a été essayé.

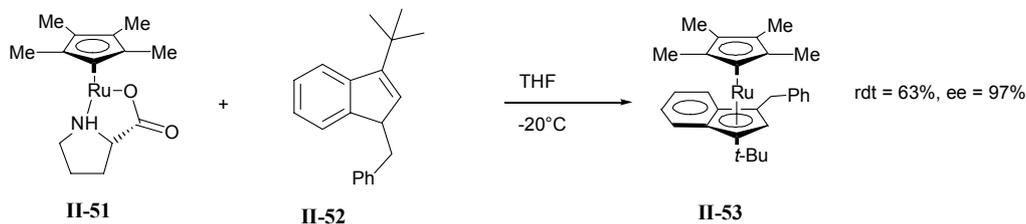


Figure II-38

| Précurseur | Température | Solvant | (R) | (S) |
|--|-------------|------------------------|-----|-----|
| $[\text{FeCp}^*(\text{benzène})]\text{BF}_4$ | 25 | THF | 1 | 0.8 |
| $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]_n$ | 25 | THF | 0.7 | 1 |
| $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*\text{Br}]$ | 25 | THF | 0.7 | 1 |
| $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ | 20 | THF | 1 | 0.5 |
| $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ | 50 | THF | 1 | 0.5 |
| $[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{BF}_4$ | 20 | THF | 1 | 0.7 |
| $[\text{RuCp}^*(L)\text{-Proline}]$ | 20 | CD_3CN | 1 | 0.8 |
| $[\text{RuCp}^*(L)\text{-Proline}]$ | 45 | THF | 1 | 0.3 |

Tableau 5

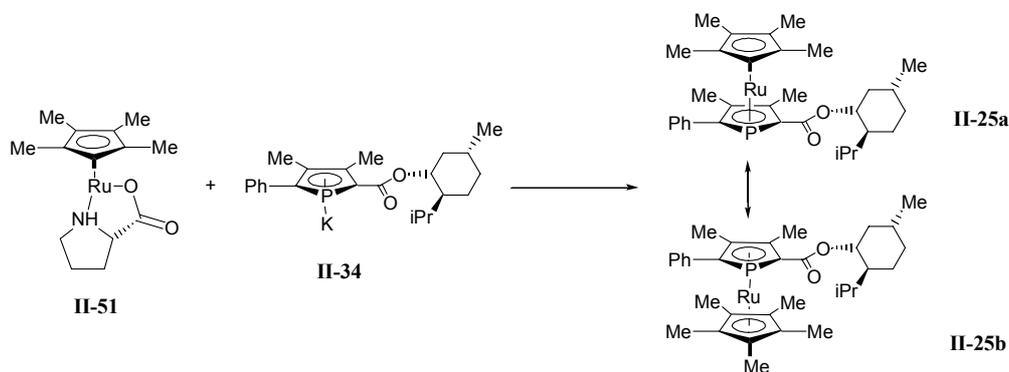


Figure II-39

Comparées aux excellentes sélectivités de Koelle *et al* en série ruthénocènes (*ee* jusqu'à 97 %, Figure II-38), les sélectivités obtenues dans ces expériences préliminaires restent très modestes. On peut noter que pour le précurseur $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$, le ratio n'est pas modifié que la synthèse soit réalisée à température ambiante ou à 50 °C. Bien que les essais ci dessus aient été conduits avec un phospholure porteur d'une fonction énantio pure, le but serait de pouvoir réaliser la coordination de manière énantiosélective sur un phospholure prochiral.

4. Conclusion

L'étude des phospholures a validé l'hypothèse qu'un groupement électro attracteur placé sur un carbone en α du phosphore devrait permettre de diminuer la charge et la densité électronique sur cet atome. Les résultats expérimentaux de coordination ont démontré l'intérêt de cette approche pour les métaux de transitions mous comme le ruthénium. Les rendements isolés sont très bons.

L'utilisation du groupement menthyle pour créer une copule chirale permet de séparer efficacement les diastéréomères de deux phospharuthénocènes, un phosphaférocène et un phosphacymantrène. Ceci semble indiquer un pouvoir de discrimination assez général. Le piégeage d'éventuelles traces de phospholure non estérifié sous forme de dimères lors de la synthèse donne l'avantage supplémentaire d'"auto-purifier" les phospharuthénocènes formés d'éventuelles traces de phospharuthénocène racémique^a.

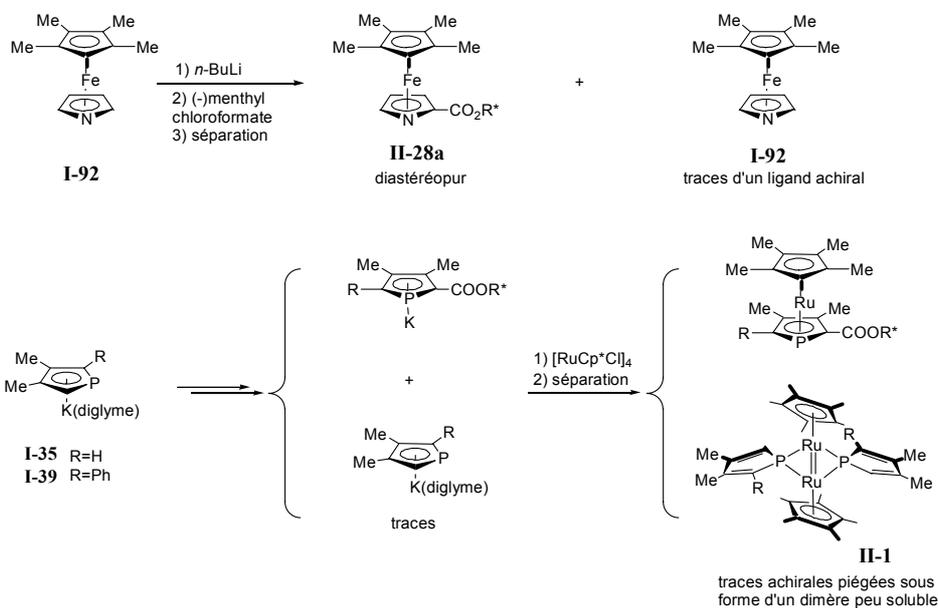


Figure II-40 : Autopurification des traces achirales lors de la synthèse des phospharuthénocènes

Disposant d'une entrée pour de nombreuses briques de départ diastéréopures, facile à préparer, l'objet du prochain chapitre concernera donc leur élaboration ultérieure.

^a Ruble et Fu avaient remarqué que pour les azaferrocènes, où l'ester de menthyle est installé par une réaction d'ortholithiation suivie d'un piégeage par le chloroformiate de menthyle, les restes d'azamétallocènes parents (non chiraux) n'ayant pas réagi lors de la lithiation semblent être autres responsables d'une baisse de l'énantiosélectivité^[38].

5. Références bibliographiques

- [1] F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 1578.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [3] G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 6146.
- [4] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1167.
- [5] N. Seeboth, *Rapport de DEA (Ecole Polytechnique), Palaiseau* **2002**.
- [6] A. J. Carty, D. MacLaughlin, D. Nucciarone, (Eds.: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH, **1987**, p. 559.
- [7] Y. Cabon, D. Carmichael, *résultats non publiés*.
- [8] M. Ogasawara, T. Nagano, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, *21*, 3062.
- [9] T. Hayashi, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 354.
- [10] C. Eaborn, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *100*, 43.
- [11] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chemical Communications* **2002**, 2976.
- [12] S. Holand, M. Jeanjean, F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 98.
- [13] N. Komatsuzaki, M. Uno, K. Shirai, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *498*, 53.
- [14] M. Uno, K. Ando, N. Komatsuzaki, S. Takahashi, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 964.
- [15] G. C. Fu, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 412.
- [16] F. Nief, D. Baudry, in *Synthetic methods of organometallic and Inorganic Chemistry. Transition metals. Part 3., Vol. 9* (Ed.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, **2000**, p. 64.
- [17] S. Harder, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *176*, 17.
- [18] R. E. Dinnebier, S. van Smaalen, F. Olbrich, S. Carlson, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 964.
- [19] G. Y. Lin, W. T. Wong, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3027.
- [20] M. Westerhausen, M. W. Ossberger, A. Keilbach, C. Guckel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Noth, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 2398.
- [21] M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Noth, *Organometallics* **2004**, *23*, 3417.
- [22] F. Paul, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1125.
- [23] A. Usman, I. A. Razak, S. Chantrapomma, H. K. Fun, D. Pan, J. K. Ray, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2001**, *57*, o842.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [25] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **1988**, *B 37*, 785.
- [26] P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [27] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [28] D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9638.
- [29] J. Klankermayer, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2002**.
- [30] E. W. Abel, N. Clark, C. Towers, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1979**, 1552.
- [31] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1999**, *18*, 5688.
- [32] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 1014.
- [33] J. G. Hansen, M. Johannsen, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *68*, 1266.
- [34] T. K. Hollis, Y. J. Ahn, F. S. Tham, *Organometallics* **2003**, *22*, 1432.

- [35] T. K. Hollis, Y. J. Ahn, F. S. Tham, *Chemical Communications* **2002**, 2996.
 [36] J. Klankermayer, *résultats non publiés* **2002**.
 [37] U. Koelle, K. Bucken, U. Englert, *Organometallics* **1996**, *15*, 1376.
 [38] J. C. Ruble, PhD, Massachusetts Institute of Technology **1999**.
 [39] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 2502.
 [40] O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 3511.
 [41] J. C. Ruble, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 7230.

ξ En plus des fonctions ester, acyle, cyano, les sulfoxydes pouvaient être a priori de bons candidats pour combiner perturbation électronique et résolution de la chiralité. En série ferrocène, la substitution nucléophile d'un lithioferrocène sur le (1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-menthyl-(*R*)-*p*-toluènesulfinate donne avec d'excellentes sélectivités le dérivé ferrocène porteur d'un sulfoxyde chiral^[39]. Par la suite de nombreuses méthodes d'élaboration ont été mises au point^[40]. Pour les azarferrocènes et azaruthénocènes, cette approche élégante permet une séparation très efficace des diastéréomères **II-49** et **II-50** par chromatographie^[33] et évite donc de recourir à la séparation par chromatographie HPLC chirale (pour le dérivé 2-hydroxyméthylazaferrocène, la dégradation sur la colonne est non négligeable : les énantiomères sont obtenus avec des rendements respectifs de 31 % pour le plus rapide et 29 % pour le plus lent^[41]).

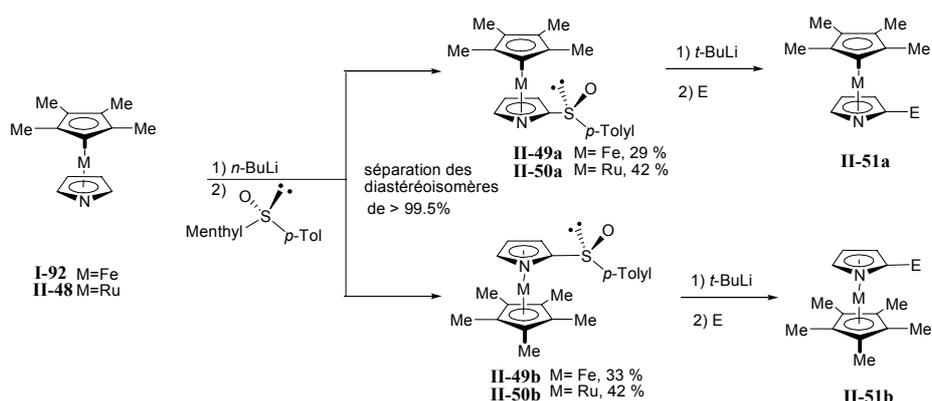


Figure II-41

Bien que dans le cas de phosphamétallocènes, l'ortholithiation ne soit pas possible pour installer le sulfoxyde chiral, une approche basée sur un réarrangement sigmatropique pouvait être envisageable. La préparation d'un phosphole porteur d'un sulfoxyde chiral a été tentée en faisant réagir le phospholure **I-39** sur le (*S*)-(-)-menthyl paratolylsulfinate. Cette voie n'a pas été poursuivie en raison de nombreuses réactions secondaires ayant lieu parallèlement à la formation d'un produit dont le déplacement ³¹P correspondrait au phosphole attendu **II-52**.

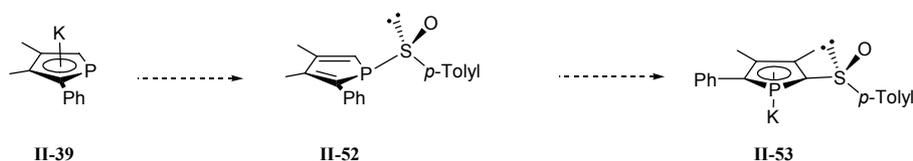


Figure II-42

Chapitre III : Elaboration des phospharuthénocènes ester de menthyle.

Il existe, a priori, de très nombreuses méthodes d'élaboration d'une fonction ester "simple". La résistance chimique et thermique du squelette phospharuthénocène implique que peu de conditions réactionnelles sont complètement interdites. Une exception concerne cependant les processus d'oxydation qui devraient toucher le phosphore. Pour modifier le groupe ester de menthyle, très encombré et ainsi peu réactif des phosphamétalloènes préparés au chapitre II, deux possibilités évidentes se présentaient : la réduction donnant un alcool et l'hydrolyse donnant le dérivé acide carboxylique. Dans ce chapitre sont décrites les méthodes pour préparer ces deux briques énantiopures et leur chimie de base. Alors que l'alcool et l'acide sont relativement faciles à préparer, l'accès à l'état d'oxydation de l'aldéhyde est plus délicat ; la chimie des réductions partielles d'esters est moins développée, surtout dans le cas d'esters très stables, et la réoxydation de l'alcool est problématique. Néanmoins, nous présenterons une solution pour accéder à un phospharuthénocène aldéhyde énantiopur.

1. Réduction de la fonction ester de menthyle

1.1 Phospharuthénocène méthanol

La réduction du phospharuthénocène ester de méthyle **II-21** par LiAlH_4 mène en quelques secondes à température ambiante au phospharuthénocène méthanol **II-22**^[1]. Dans des conditions identiques, aucune réaction n'est observée pour l'ester de menthyle **II-24**. En raison de la faible réactivité de cet ester des conditions beaucoup plus dures sont nécessaires. Les paramètres de la réduction dépendent assez fortement de la stéréochimie : 4 heures à température ambiante en présence d'un excès de LiAlH_4 sont suffisantes pour le diastéréomère de configuration (S_{Rc})-**II-24a** mais il faut 5 heures au reflux du THF pour le diastéréomère de configuration (R_{Rc})-**II-24b**.

Le (-)-menthol qui est produit au cours de cette réduction est facilement séparé de l'alcool **III-1** par sublimation sous vide à 40°C ou par une courte chromatographie (gel de silice avec pour éluant l'éther puis l'acétone). Après purification, le phospharuthénocène méthanol **III-1** se présente sous la forme d'un solide légèrement jaune, stable à l'air pour de courtes périodes (1 semaine). Il est stable en solution dans la plupart des solvants. Des solutions dans le chloroforme (contenant HCl) prennent progressivement une couleur orangée.

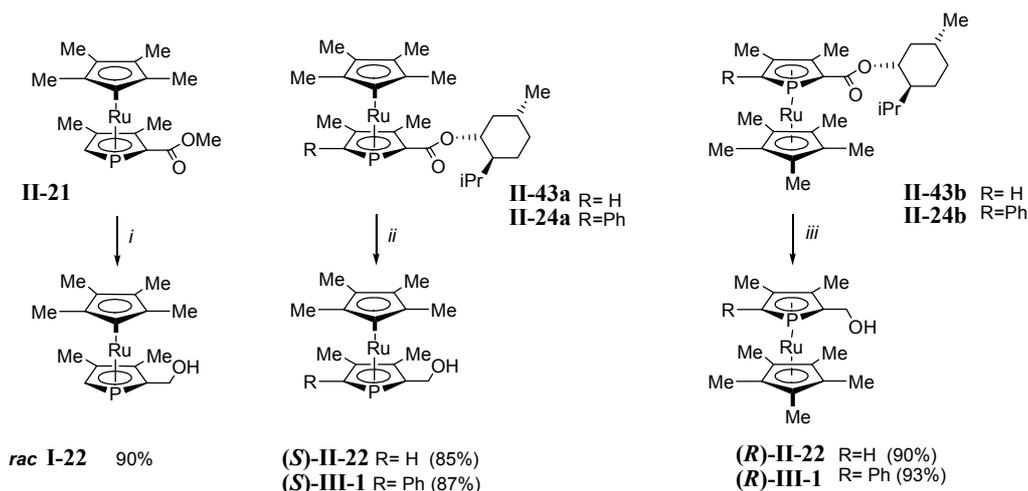


Figure III-1 : Réactifs et conditions : *i*) LiAlH_4 (3eq), THF, 25°C , 1 min. *ii*) LiAlH_4 (3eq), THF, 25°C , 4h. *iii*) LiAlH_4 (3eq), THF, 65°C , 5h.

La différence de réactivité en fonction du diastéréomère observée sur **II-24a** et **II-24b** ($\text{R}=\text{Ph}$) semble se transférer aux phospharuthénocènes **II-43a** et **II-43b** ($\text{R}=\text{H}$) et aux phosphaférocènes **II-44a** et **II-44b**. Pour ces phosphamétallocènes les diastéréomères de configuration absolue (S_{PMc}) sont plus facilement réduits que ceux de configuration (R_{PMc}). D'après les structures obtenues par diffraction des rayons X, présentées au chapitre précédent, les diastéréomères (R_{PMc}) ont systématiquement le groupement isopropyle du menthyle pointant *exo* par rapport au fragment Cp^*M alors que c'est l'inverse pour ceux de configuration (S_{PMc}). On pourrait donc envisager que la difficulté de réduction proviendrait de l'encombrement stérique du site réactif par les isopropyles (l'autre plan d'attaque étant dans tous les cas occupé par le fragment Cp^*M). De manière surprenante, si l'on considère ces temps de réactions aussi différents entre les diastéréomères, une méthode de résolution cinétique n'a pas pu être mise au point.

1.2 Cation phospharuthénocène méthylum.

1.2.1 Dérivés des phosphaférocènes et métallocènes méthylum

a) Cations métallocènes méthylum

En principe, le départ de la fonction alcool du phospharuthénocène méthanol **III-1** devrait engendrer un carbocation. La propension des métallocènes du groupe 8 à stabiliser fortement des carbocations α -méthylum est bien connue et joue un rôle crucial pour la chimie des ferrocènes^[2-4].

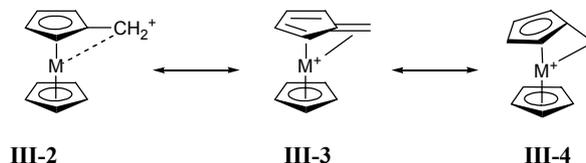


Figure III-2

La stabilité du cation ferrocène méthylum **III-2** ($\text{M}=\text{Fe}$), noté FcCH_2^+ , a été comparée à celle du carbocation triphénylcarbénium : FcCH_2^+ est plus stable que Ph_3C^+ de 6 unités de $\text{p}K_{\text{R}^+}$ et la solvolysse du ferrocénylméthylacétate **III-5** se fait avec une vitesse comparable à celle du triphénylméthylacétate^[2]. La stabilité exceptionnelle des cations ferrocényles du type $[\text{FcCR}_1\text{R}_2]^+$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H, alkyl, aryl} \dots$) est la clef de nombreuses réactions de chimie organique

autour de ce squelette^a. Cette stabilisation est directement liée à l'interaction d'une orbitale 3d du fer avec le carbone porteur de la charge positive. La forme de résonance **III-4** qui fait apparaître une liaison directe entre le CH₂ et le métal contribue fortement à la description de la structure. La longueur de cette liaison Fe-CH₂ est comparable à celle d'une liaison σ^[3]. L'angle que fait la liaison Fe-CH₂ avec le plan du cyclopentadiényle a été évalué à environ 40° d'après le calcul^[4].

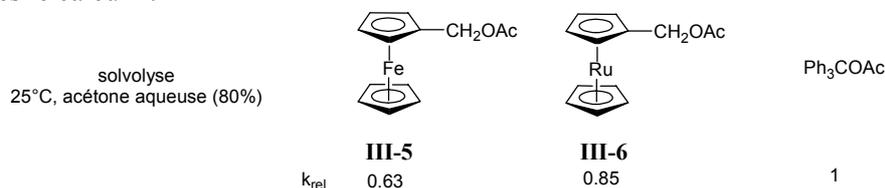


Figure III-3 : Constantes de vitesse lors d'hydrolyse d'acétates

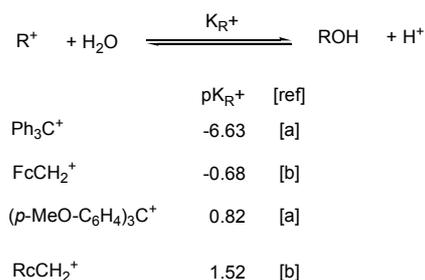


Figure III-4 : Comparaison de la stabilité de différents cations. [a] : ref. ^[2].; [b] : ref. ^[7]

La stabilisation des cations ruthénocènes méthylum est augmentée relativement aux cations ferrocènes méthylum correspondants grâce à l'extension supérieure des orbitales 4d. Ceci a des conséquences chimiques importantes. La solvolyse du ruthénocénylméthylacétate **III-6** se fait avec une constante de vitesse 1.3 fois plus élevée que celle du ferrocénylméthylacétate **III-5**^[2] et l'hydrolyse du ruthénocène méthylum se fait avec un $\text{p}K_{\text{R}^+}$ supérieur de deux unités à celle du ferrocénylméthylum^[7]. A l'état solide et en solution le carbocation (nonaméthylferrocényl)méthylum **III-8** dimérise sous atmosphère inerte pour donner le 1,2-bis(nonaméthylferroceniumyl)éthane **III-10** ; au contraire le carbocation RcCH_2^+ **III-7** semble indéfiniment stable sous azote et ne se décompose qu'après plusieurs semaines lorsqu'il est stocké sous air. Pour le triflate du dérivé [**III-7**], d'après la structure obtenue par diffraction des rayons X, la liaison cyclopentadiényl-CH₂⁺ fait un angle avec le plan du cycle de 42.6°. La liaison Ru-C_α de 2.272(4) Å est seulement 1.2 % plus longue que la plus longue des liaisons Ru-Cp*^[8]. Cette stabilité accrue fait du cation ruthénocène méthylum un intermédiaire synthétique encore plus utile que le cation ferrocène méthylum.

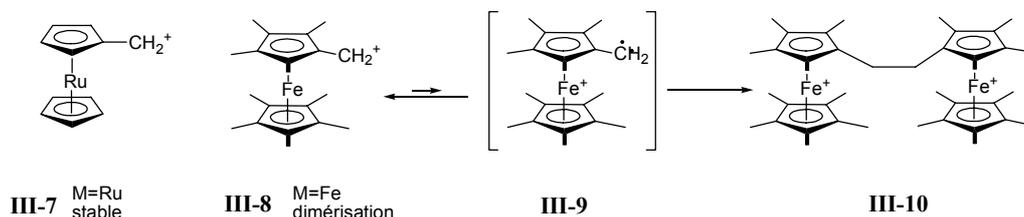


Figure III-5

b) Phosphaferrocènes

Dans la littérature, différentes approches ont été utilisées pour activer un phosphaferrocène méthanol (**III-11** ou **I-109**) vis à vis de la substitution nucléophile : la transformation en chlorure par le chlorure d'oxalyle^[9], la tosylation^[10] (Figure III-6), l'acétylation par le chlorure

^a par exemple les réactions de substitutions nucléophiles avec rétention de configuration sur l'amine d'Ugi ^[5] ^[6]

d'acétyle, la protonation par HBF_4 en présence d'anhydride acétique^[11] ou par l'acide trifluoroacétique^[12] ont été testées (Figure III-7). **III-12** et le cation phospharuthénocène méthylium issu de **I-109** n'ont jamais été isolés, en raison de problèmes d'élimination de l'acétate dans **III-12**^[11] ou d'instabilité du carbocation phospharuthénocène méthylium. Ils ont donc été engagés directement dans des réactions avec des nucléophiles tels que des phosphures ou des phosphines (produits **I-140**, **I-145** ou **III-13** sur les Figure III-6 et Figure III-7).

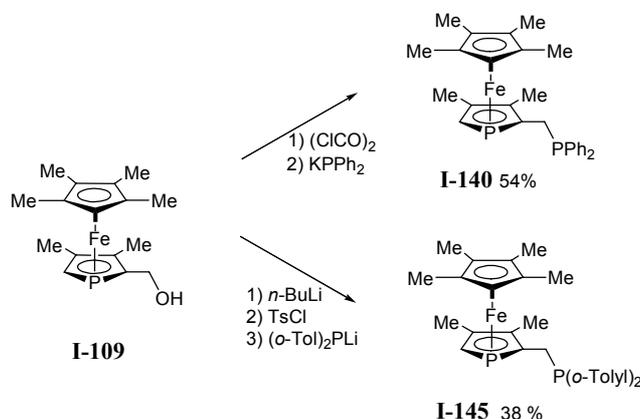


Figure III-6

Néanmoins, grâce à la relative stabilité du carbocation **III-14**, Ganter a pu évaluer la barrière d'énergie correspondant à l'isomérisation E/Z : $\Delta G^\ddagger = 74(4)$ kJ/mol. Cette valeur confirme la représentation du cation sous la forme fulvénique même si l'énergie d'isomérisation suggère un caractère moins marqué que pour le ferrocène^{[11]a}.

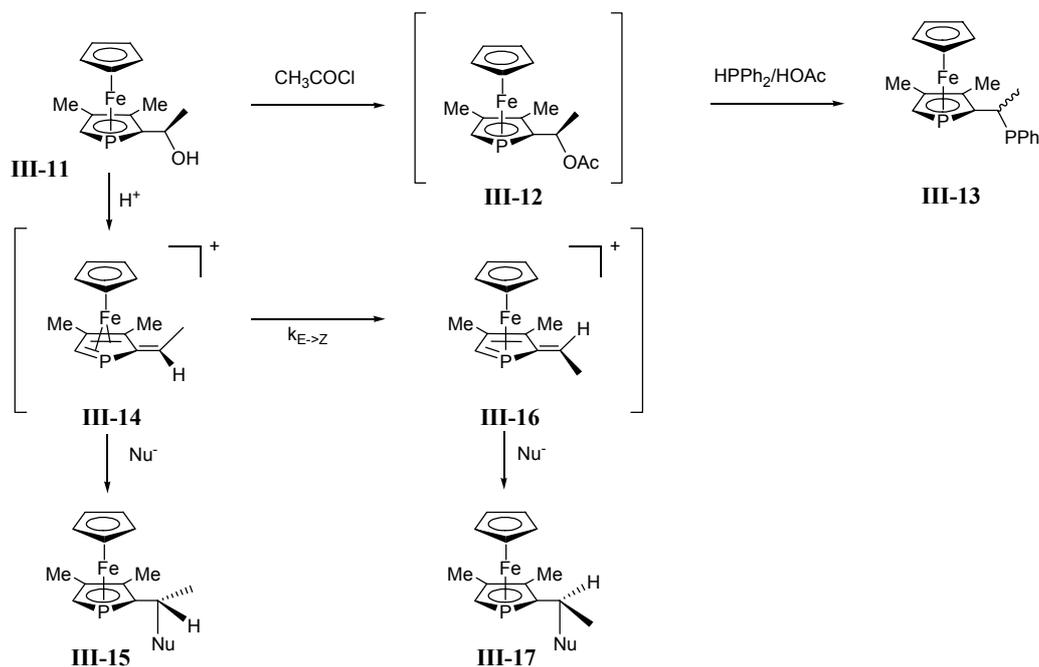


Figure III-7

Les cations phospharuthénocènes méthylium sont moins stables que leurs analogues carbonés^[12] ce qui limite leur facilité d'utilisation. Etant donné l'accroissement de stabilité observé lors du passage Fe vers Ru, isoler le cation phospharuthénocène méthylium semblait envisageable. Cet intermédiaire était donc à la fois intéressant en tant que tel (intérêt potentiel

^a Pour un dérivé ferrocène comparable la barrière de rotation était de $\Delta G^\ddagger = 104(3)$ kJ/mol. Cependant Kagan a montré que la facilité de rotation autour de cette double liaison partielle dépend fortement du schéma de substitution^[13].

des carbocations chiraux pour la catalyse^[13]) et aussi comme une brique pouvant donner une chimie très riche par la suite.

1.2.2 Synthèse et propriétés d'un cation phospharuthénocène méthylum

a) Synthèse du cation

La protonation des phospharuthénocènes méthanol **III-1** et **II-22** par HBF_4^{a} donne accès aux cations phospharuthénocènes méthylum **III-19** et **III-18** attendus de manière quantitative^b. Après précipitation puis lavage à l'éther, ces cations se présentent sous forme de solides de couleur crème qui peuvent être stockés hors boîte à gants sous azote pendant plusieurs années et rapidement manipulé à l'air. **III-19** est soluble et stable en solution dans le dichlorométhane et l'acétonitrile (à la différence du cation ruthénocène méthylum **III-7** qui se décompose lentement dans l'acétonitrile^[8]). **III-19** est complètement insoluble dans l'éther et les hydrocarbures et très peu soluble dans le THF, solvant dans lequel une légère dégradation est observée en RMN ^{31}P . Il a pu être complètement caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C , et électrochimie. Comme le cation ruthénocène méthylum **III-7**^[8], le solide final n'incorpore pas d'éther d'après la RMN ^1H , à la différence du cation ferrocène méthylum^[14]. Le carbocation phospharuthénocène méthylum **III-19** formé semble réagir avec le phospharuthénocène méthanol **III-1** non encore protoné (en cas d'addition lente de HBF_4 par exemple), non pas pour donner l'éther correspondant (cf paragraphe suivant 3.1.2.2.b) mais des produits de dégradation résultant vraisemblablement d'une attaque du groupement OH sur le phosphore. Lors de cette préparation il est donc nécessaire d'ajouter rapidement un équivalent d'acide.

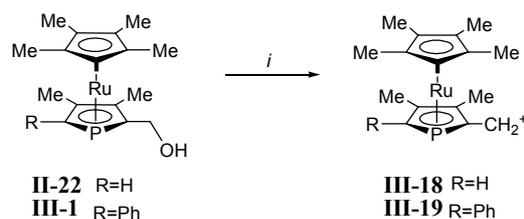


Figure III-8 : *i*, HBF_4 , DCM, 0°C , 5 min

b) Chimie redox du cation phospharuthénocène méthylum

Comme le carbocation phospharuthénocène méthylum **III-19** semblait une brique élémentaire idéale pour des réactions avec des composés riches en électrons, ses propriétés électrochimiques ont été étudiées. La voltamétrie cyclique de **III-19** dans le THF montre une vague de réduction irréversible à $E_{\text{red}} = -1.10$ V par rapport au couple ferrocénium/ferrocène dans l'acétonitrile (-0.66 V par rapport à l'ESC) avec un balayage de 100 mv/s (dans la limite de stabilité du solvant cette vague est la seule qui soit observée).

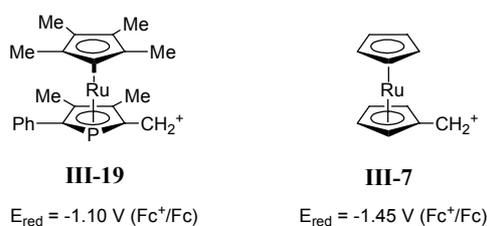


Figure III-9

^a l'anhydride acétique n'est pas indispensable comme dans le cas du phosphaférocène.

^b alors que la réaction avec l'acide méthanesulfonique donne des résultats peu reproductibles. D'après la RMN ^{31}P , ces produits résultent d'une attaque sur le phosphore.

Cette valeur peut être comparée dans une certaine mesure à celle du ruthénocène méthylum **III-7** $E_{\text{red}} = -1.45 \text{ V (Fc}^+/\text{Fc, CH}_3\text{CN)}$ ^[8]. Une étude des métallocènes a montré que chaque ajout d'un groupement méthyle se traduit par une diminution de $E_{1/2}$ de $\approx 50 \text{ mV}$ ^[15]. Pour les phosphoferrocènes, le remplacement d'un CH par un CMe est responsable d'une diminution plus faible de l'ordre de $\approx 40 \text{ mV}$ ^[16]. Bien que nous ne comparions pas ici un métallocène et un phosphamétallocène mais deux cations, la présence de 7 méthyles supplémentaires sur le phospharuthénocène méthylum devrait entraîner une diminution du potentiel de réduction. Dans cette optique, il semble que les systèmes cationiques ruthénocène et phospharuthénocène soient assez voisins dans leur comportement électrochimique. De manière générale, la facilité de réduction sera à prendre en compte lors de réaction avec des réactifs nucléophiles réducteurs tels que les phosphures, carbanions, *etc.*

Pour identifier les produits issus de cette réduction, la réduction chimique du cation a été effectuée. Lors de la réduction par Na/Hg dans le THF, la conversion est d'environ 80 % d'après la RMN ³¹P et le produit majoritaire est l'éther **III-20**. Les produits secondaires sont le produit de couplage **III-21** et le produit de réduction directe **III-22**. Ces trois espèces ont pu être isolés par chromatographie. Une répartition différente est observée dans le cas de la réduction par le cobaltocène, dans le THF : les produits majoritaires sont **III-21** (50%) et **III-22** (10 %) ; les autres produits n'ont pas été identifiés. Trois produits **III-23**, **III-24** et **III-25**, analogues respectifs de **III-20**, **III-21** et **III-22** avaient été observés lors de la réduction par Na/Hg du cation ruthénocène méthylum^[8].

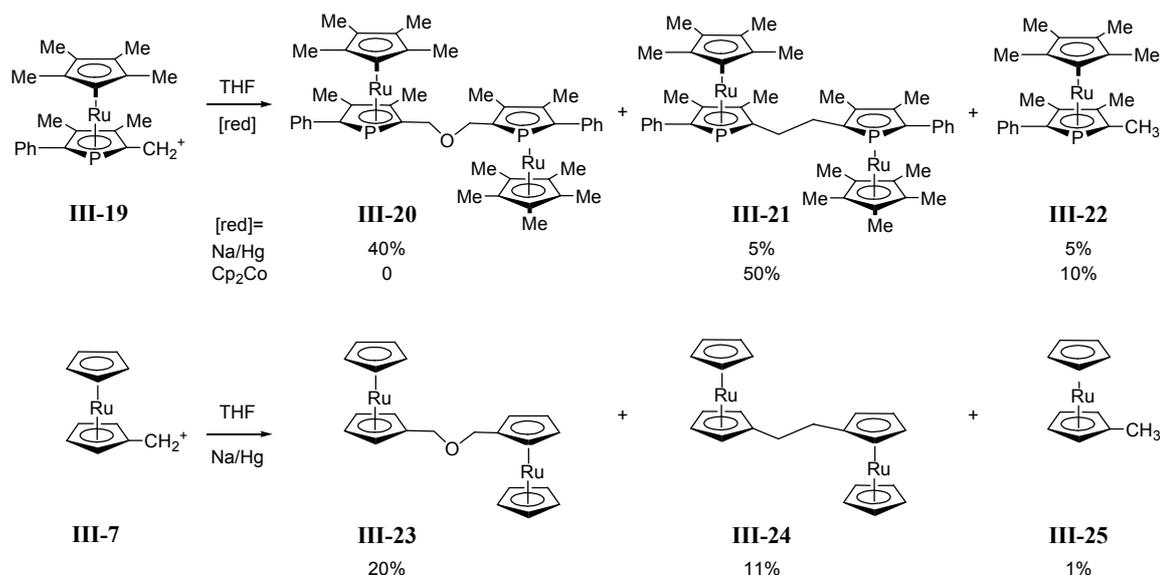


Figure III-10

L'éther **III-20** est un produit peu attendu car aucun réactif ne contient d'oxygène. La différence entre les deux réactions suggère qu'une réduction suivie d'une abstraction à partir du solvant commun est peu probable (solvant identique dans les deux expériences). L'oxygène peut donc soit provenir de traces d'eau ou d'oxygène qui pourraient être toutes deux mieux piégées par le cobaltocène (milieu homogène) que par Na/Hg (milieu hétérogène). Cependant H₂O/OH⁻ semble peu vraisemblable car, d'une part ces espèces attaquent ce cation sur l'atome de phosphore (d'après la RMN ³¹P lors d'une réaction stoechiométrique) et d'autre part même si l'alcool **III-1** se reformait suite à une addition d'eau, la réaction directe entre le cation et l'alcool (ainsi que MeOH) ne donne pas un éther mais, à nouveau, des produits résultant de l'attaque sur le phosphore. Une explication que nous proposons ci-dessous pour cette réactivité fait donc intervenir des traces d'oxygène.

La première réduction électrochimique, irréversible, pourrait impliquer un processus à un électron générant le radical [**III-19'**] ; ce dernier pourrait ensuite réagir avec le solvant par

abstraction d'un radical H[•] pour donner **III-22** ou, dans des conditions anoxiques, dimériser pour conduire à **III-21**. En présence de traces d'un radical triplet comme l'oxygène moléculaire, il paraît raisonnable d'envisager un mécanisme piégeant le radical [**III-19**[•]] pour donner un bis(phospharuthénocène méthyle)peroxyde [**III-20**^{*}]. A ce point les chemins réactionnels devraient probablement diverger. En effet, les traces d'oxygène moléculaire nécessaires pour expliquer la formation de [**III-20**^{*}] sont probablement nettement moins bien piégées par un réactif tel que l'amalgame hétérogène Na/Hg par comparaison à la solution de cobaltocène. Ceci impliquerait une formation plus importante de l'espèce [**III-20**^{*}] lors de l'utilisation de Na/Hg par rapport au cobaltocène. De plus le potentiel de réduction de [**III-20**^{*}] (cf -2.50V contre ECS pour le *di*tert-butyl peroxyde, -2.10V pour le dicumylperoxyde, tous les deux dans le DMF)^[17] devrait être accessible pour NaHg (-2.81 V)^[18] mais pas pour CoCp₂ (-0.89V in DMF)^[18]. Ainsi, l'utilisation de NaHg engendrerait à la fois des produits radicalaires et anioniques pouvant par la suite réagir soit avec le radical [**III-19**[•]] soit avec le produit de départ **III-19** pour donner l'éther **III-20**. Par conséquent une proposition de schéma réactionnel pourrait être la suivante^a :

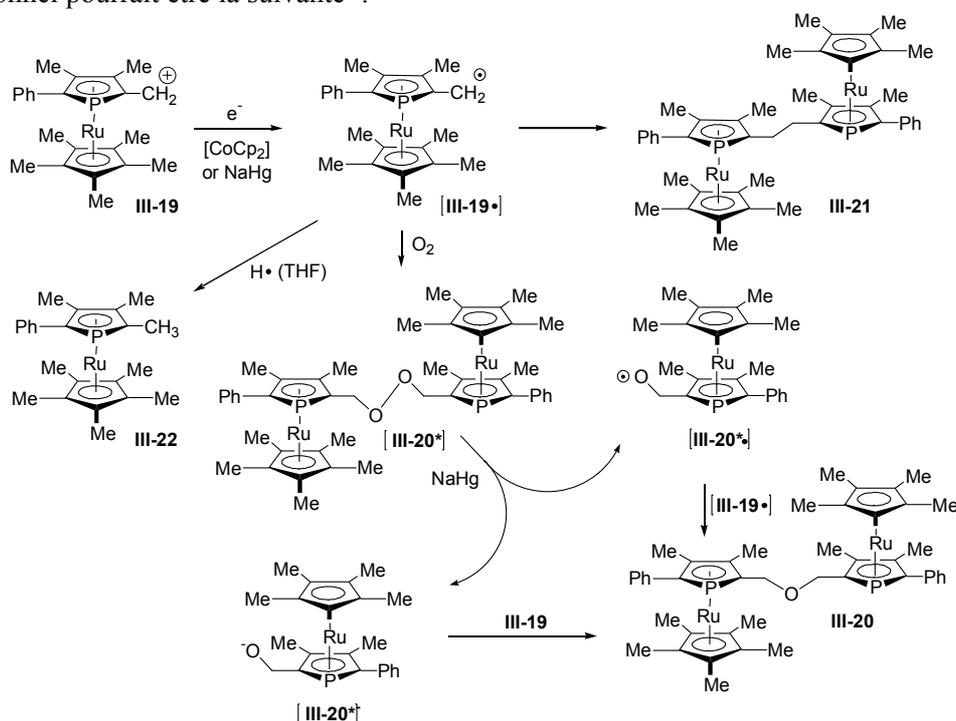


Figure III-11. Les intermédiaires **III-19**^{*} et **III-20**^{*} sont postulés et leur numéros sont entre crochets.

1.3. Réduction complète du carbocation phospharuthénocène méthylum

Le phospharuthénocène méthyle **III-22** issu d'une réduction complète du carbocation phospharuthénocène méthylum semblait être un produit secondaire dans différentes réactions (couplage réducteur du carbocation, réaction avec des phosphures^b...) et il était donc souhaitable de le préparer pour le caractériser complètement.

La littérature indique que les ferrocènes méthanol **III-26** et ester **III-27** peuvent être réduits complètement en méthyle **III-28** par un excès de $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ dans le THF au reflux^[20]. Dans ces conditions, la réduction du phospharuthénocène ester de menthyle **II-24** prend quatre jours au reflux du THF. Pour contourner cette faible réactivité, la réduction peut être effectuée en

^a Une réduction directe du peroxyde postulé [**III-20**^{*}] en éther correspondant par une espèce phosphorées est possible^[19], mais elle n'explique pas la formation de l'éther **III-23**, elle aussi observée dans le cas du cation ruthénocène méthylum.

^b voir Chapitre 4.

deux temps dans le même mélange réactionnel : réduction classique par LiAlH_4 en phospharuthénocène méthanol **III-1** puis ajout de BH_3 ; le temps de réaction est alors ramené à 5 h car la seconde réduction de **III-1** pour donner **III-22** est immédiate. Dans le cas du dérivé 5-Ph **III-22**, l'intérêt synthétique du produit semble limité. En revanche le dérivé 5-H **III-29**, énantiopur, avec une seule position libre et probablement enrichi en densité électronique par la présence des huit méthyles semble être un bon substrat pour élaborer des phosphamétalloènes énantiopurs par des réactions de substitutions électrophiles aromatiques (voir paragraphe 3.3).

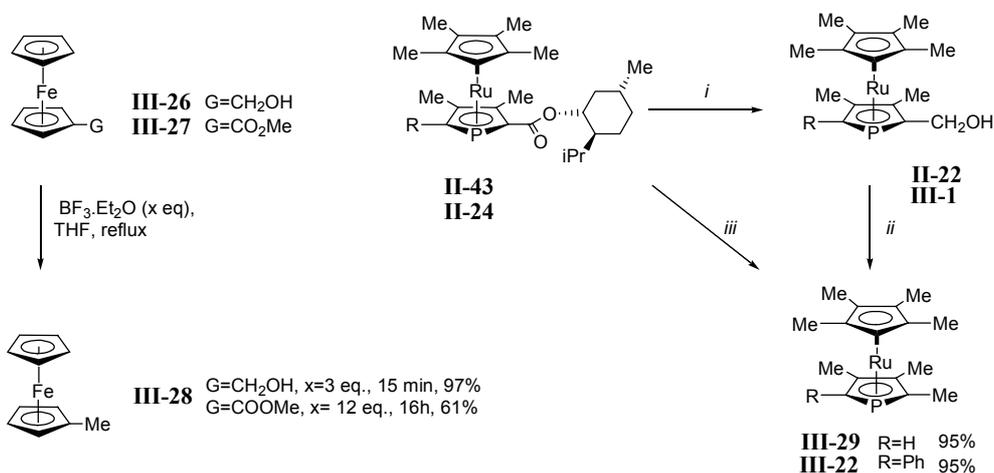


Figure III-12 : *i*) LiAlH_4 , THF, 25 °C, 4h ; *ii*) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, THF, reflux, 15 min ; *iii*) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, THF, reflux, 4j.

2. Hydrolyse des phosphamétalloènes ester

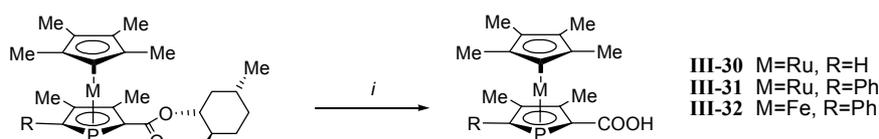
Le phospharuthénocène méthanol **III-1** et plus particulièrement le carbocation phospharuthénocène méthylum **III-19**, sont deux briques énantiopures d'accès aisé et dont l'intérêt est évident pour préparer une série de dérivés de formule générale PRcCH_2X . Cependant, en raison de la présence du phosphore il n'est pas possible de suivre une démarche classique de réduction complète en phospharuthénocène méthanol suivie d'une réoxydation sélective de ce dernier pour accéder au phospharuthénocène aldéhyde ou à l'acide carboxylique correspondant^a. Une méthode d'hydrolyse directe de l'ester en acide était donc souhaitable.

Sachant que la réduction du phospharuthénocène **II-24** se fait dans des conditions assez dures, et que les esters de menthyle sont assez résistants à l'hydrolyse, différents protocoles assez brutaux ont été testés afin de mettre au point une méthode aussi générale que possible. Comme la plupart des phosphamétalloènes et plus particulièrement les phosphacymantrènes ne sont pas compatibles avec des conditions basiques, ces dernières n'ont pas été prises en compte. La littérature indique que les ester de *tert*-butyles peuvent notamment être hydrolysés par TMSOTf ^[23], TMSI ^[24] et CF_3COOH ^[25] et nous avons donc commencé par tester ces réactifs.

| | $\text{TMSCl}/\text{MeOH}/\text{DCM}$ | TMSI | TMSOTf | CF_3COOH | $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{MgSO}_4$ |
|-------------|---------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------|--|
| Solvant | DCM | DCM | DCM | CF_3COOH | sans solvant |
| Température | 40 °C | 40°C | 40°C | 20°C | 125°C |
| Durée | 1 mois | 1 mois | 1 mois | 3 jours | 10 min |
| Rendement | 0 | 0 | 0 | 95 % | 98 % |

Tableau III-1 : Hydrolyse du phospharuthénocène

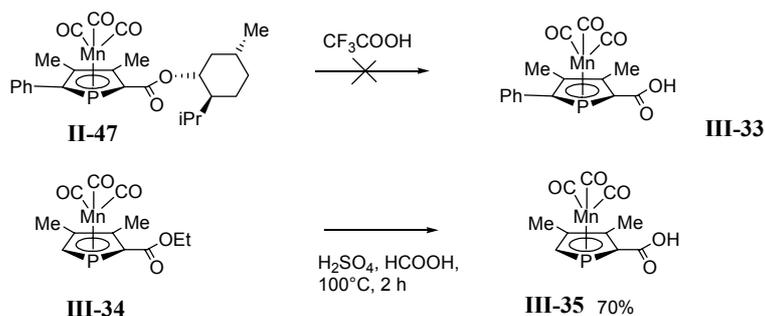
^a l'oxydation du phospharuthénocène et de phosphaferrrocène méthanol par le periodinane de Dess Martin^[21] et par le dioxyde de manganèse ne permettent pas de former l'aldéhyde souhaité mais provoquent une oxydation sur le phosphore^[22].


Figure III-13 : *i*) CF₃COOH, 3 jours.

Dans un premier temps, l'hydrolyse des phospharuthénocènes **II-24** et **II-43** par l'acide trifluoroacétique pur a montré les meilleurs résultats. La réaction est lente (3 jours) mais quasi quantitative. Les acides **III-30** et **III-31** sont isolés avec 95 % de rendement sous forme de solides légèrement orangés stables à l'air. Suffisamment purs pour être utilisés directement sans purification dans la plupart des réactions, ils peuvent être recristallisés dans un mélange dichlorométhane/pentane ou purifiés sur une très courte colonne sur gel de silice (éluant éther).

En revanche, le rendement en acide souhaité est nul pour les trois méthodes utilisant TMSX (au mieux pas de réactivité avec TMSCl, sinon dégradation progressive dans TMSI probablement en raison de réaction d'oxydation).

Dans des conditions optimisées pour le phospharuthénocène ester de menthyle **II-24**, l'hydrolyse du phosphaférocène ester de menthyle **II-44** par CF₃COOH mène au phosphaférocène acide **III-32** qui est isolé avec un rendement de 93 %. Cette même méthodologie a échoué pour l'hydrolyse du phosphacymantrène ester de menthyle **II-47**.


Figure III-14 : Hydrolyse du phosphacymantrène

Dans la littérature, le phosphacymantrène ester d'éthyle **III-34** avait été hydrolysé par un mélange acide sulfurique, acide formique au reflux pour donner avec de bons rendements l'acide carboxylique **III-35**^[26]. Ces conditions très dures permettent de transformer **II-47** en traces du phosphacymantrène **III-33** souhaité après un mois au reflux dans le mélange acide formique/acide sulfurique. Dans ce cas, le manque de réactivité semble en fait essentiellement dû à des problèmes de solubilité. Une méthode apparentée a donc été recherchée.

| | CF ₃ COOH | H ₂ SO ₄ /HCOOH | CF ₃ SO ₃ H/MgSO ₄ |
|------------------|----------------------|---------------------------------------|---|
| Température (°C) | 40 | 100 | 125 |
| Durée | 1 mois | 1 mois | 10 min |
| Rendement | 0 | <2% | 90 % |

Tableau III-2 : Hydrolyse du phosphacymantrène

L'hydrolyse d'esters chiraux très encombrés a été décrite avec succès avec l'acide triflique adsorbé sur silice, sans solvant à 125 °C^[27]. Des conditions similaires avec adsorption sur sulfate de magnésium permettent d'hydrolyser le phosphacymantrène ester **II-47** testé avec un très bon rendement en un temps de l'ordre de 10 min. Dans ce cas le menthol est vraisemblablement dégradé en hydrocarbures et l'élimination des coproduits se fait par lavage au pentane ou filtration sur silice (éluant éther).

Les autres phosphamétalloènes **II-24**, **II-43** **II-44** précédemment hydrolysés par l'acide trifluoroacétique réagissent dans les mêmes conditions et les rendements sont alors excellents (98% pour le phospharuthénocène **III-31** par exemple).

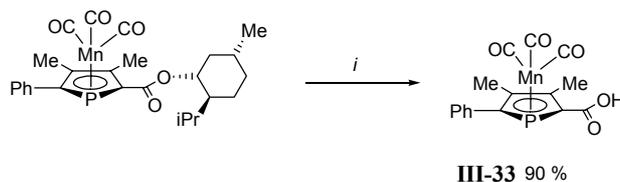


Figure III-15 : i) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 10% sur MgSO_4 , sans solvant, 125°C , 10 min.

Des monocristaux du phosphacymantrène acide **III-33** ont été préparés et la structure obtenue par diffraction des rayons X confirme la stéréochimie (S_{Cym}). Les deux molécules sont associées de façon classique par deux liaisons hydrogène. Avec des positions calculées, les distances H(6)-O(2) et H(1)-O(7) ont pour valeurs respectives 1.780 Å et 1.806 Å. Sur la structure cristallographique de l'acide ferrocène carboxylique **III-36** la distance des liaisons hydrogène est $d_{(\text{O}-\text{H})} = 1.845 \text{ \AA}$ ^[28]. D'autre part l'existence de liaisons H se traduit dans l'allongement de la liaison C=O (1.243(4) Å contre 1.204(2) Å dans l'ester) et le raccourcissement de la liaison C-O (1.299(4) Å contre 1.349(2) Å dans l'ester). Le plan défini par l'acide carboxylique fait un angle de 3.88° (resp. 15.09°) avec le plan défini par les atomes de carbones du phospholyle.

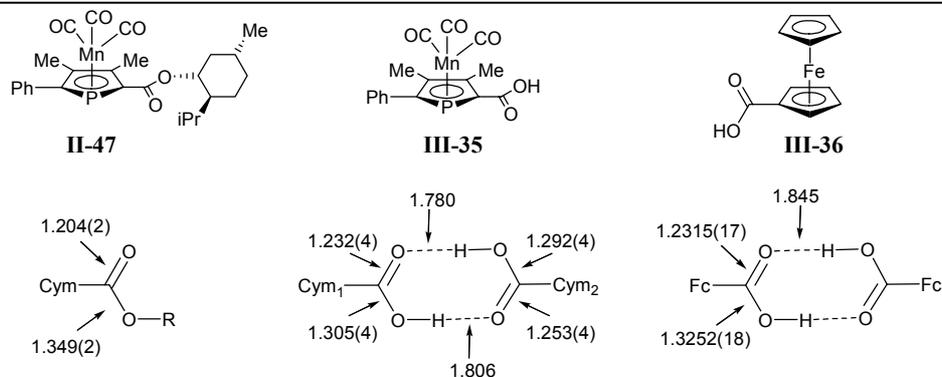
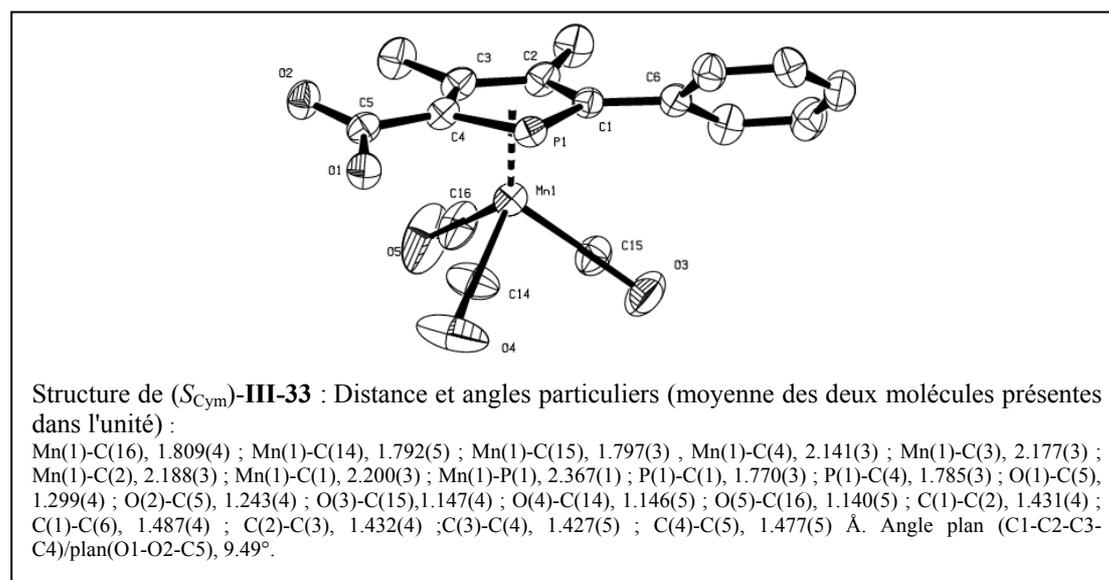


Figure III-16 : Effet de la liaison hydrogène sur les longueurs de liaisons (exprimées en Å)

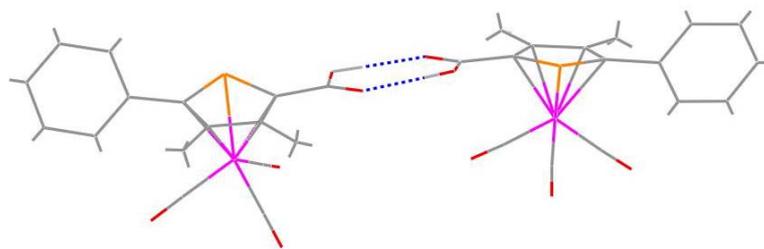


Figure III-17 : Représentation "fil de fer" mettant en évidence les liaisons H dans **III-33**.

Dans des conditions aussi dures, il était important de s'assurer de la stabilité configurationnelle des complexes. L'absence de racémisation a été testée par réaction du chlorure d'acide issu du phospharuthénocène acide (R_{rc})-**III-31** avec le (-)-menthol. Seul le diastéréomère **II-24b** est obtenu après 12 h de réaction. La lenteur de la réestérification par le (-)-menthol est aussi observée lors de la réaction du chlorure d'acide issu de (*rac*)-**III-32** où 12 h étaient nécessaires pour atteindre 90 % de conversion d'après la RMN. Pour le dérivé (*rac*)-**III-32**, aucune stéréosélectivité n'a été observée au cours de la réestérification. Ces derniers résultats valident l'approche expérimentale pour préparer un phosphamétallocène acide énantiopur et suggère qu'une résolution cinétique d'un phospharuthénocène chlorure d'acide racémique par le (-)-menthol serait probablement difficile.

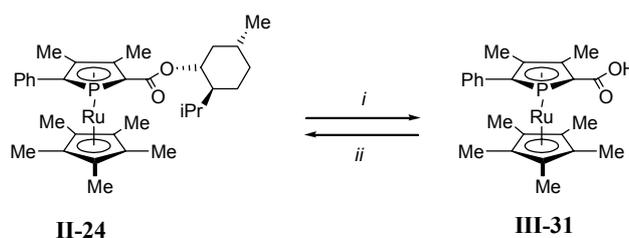


Figure III-18 : *i*) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, MgSO_4 , 125°C , 10 min. *ii*) SOCl_2 , (-)-menthol, Et_3N , TA, 12h

Grâce à cette méthodologie assez générale, les acides carboxyliques **III-30**, **III-31**, **III-32** et **III-33** énantiopurs sont obtenus rapidement avec de bons rendements en une étape à partir des ester de menthyle correspondants, sans purification délicate. Malgré les conditions réactionnelles agressives, la stabilité du squelette empêche la racémisation.

3. Substitutions électrophiles aromatiques sur les métallocènes et phosphamétallocènes.

3.1. Rappel bibliographique

3.1.1. Benzoylation des métallocènes

Les réactions de substitutions électrophiles aromatiques sont de bons outils pour fonctionnaliser les métallocènes. Pour les réactions d'acylation de Friedel-Crafts, les réactivités relatives suivantes ont été déterminées en fonction du centre métallique : ferrocène > ruthénocène \geq cymantène > osmocène (> benzène)^[29, 30]. Par exemple, en présence de trois équivalents d' AlCl_3 le 1,1'-dibenzoylferrocène **III-37** (70%) est le seul produit obtenu lors de la réaction du ferrocène avec le chlorure de benzoyle. Dans les même conditions, le ruthénocène qui est moins réactif réagit pour donner 63 % de monobenzoyle **III-39** et 19 % de 1,1'-dibenzoyl ruthénocène **III-40** (Figure III-19)^[31].

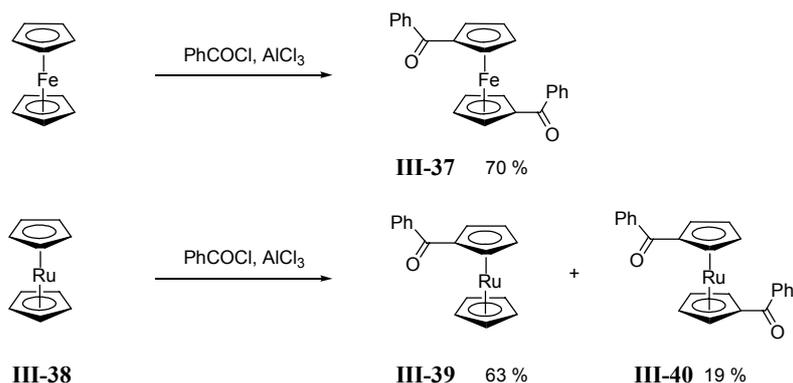


Figure III-19

3.1.2. Substitutions électrophiles aromatiques sur les phosphamétalloènes

Pour les phosphaferrrocènes et phosphacymantrènes, l'acylation de Friedel et Crafts est également une méthode donnant de bons résultats (Cf Chap.I. section 1.3.3.). Seuls les produits de monobenzoylation sur le cycle phospholyle ont été décrits. La désactivation par un groupement carbonyle semble être suffisante pour éliminer toute possibilité de seconde substitution électrophile. Pour un phosphaferrrocène comportant un groupement Cp, la réactivité en substitution électrophile aromatique se fait préférentiellement sur le phospholyle plutôt que sur le cyclopentadiényle ce qui a été expliqué ultérieurement par une analyse théorique ELF montrant que le côté Cp est désactivé par la capacité π -acceptrice du phospholyle^[32].

Dans un cas plus difficile, tel que la formylation de Vilsmeier, les phosphaferrrocènes réagissent tandis que le phosphacymantrène **I-66** ne réagit pas^[33, 34]. Pour contourner ce manque de réactivité dû à la relative pauvreté électronique du phosphacymantrène, la substitution d'un carbonyle par une triphénylphosphine est nécessaire. Le produit **III-42** a une réactivité suffisante pour effectuer la formylation de Vilsmeier (Figure III-20)^[26].

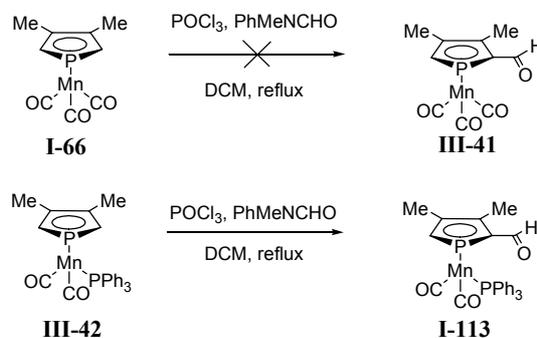


Figure III-20

Ainsi par analogie avec les métalloènes où les ruthénocènes ont une réactivité comparable au cymantènes, le phospharuthénocène devrait se comporter comme un aromatique relativement peu activé : *a priori*, la formylation de Vilsmeier pourrait échouer alors que l'acylation par le chlorure de benzoyle en présence d' AlCl_3 pourrait être possible.

3.2 Acylation de Friedel et Crafts des phospharuthénocènes

La réaction du phospharuthénocène **II-17** avec un équivalent de chlorure de benzoyle en présence de cinq équivalents d' AlCl_3 , pendant deux jours à température ambiante, donne, après hydrolyse, deux produits majoritaires dans un rapport 1 pour 2 (d'après la RMN ^{31}P du

brut). Après purification, les produits de mono- **III-44** et de bis benzoylation **III-43** (respectivement 20 et 40 %) sont isolés. Bien que le chlorure de benzoyle soit globalement en défaut, le phospharuthénocène de départ non substitué n'est pas récupéré^a.

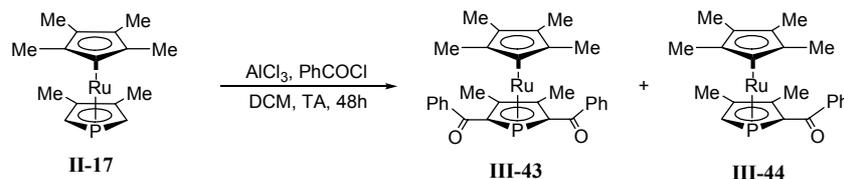


Figure III-21

Ce résultat est assez inattendu car il n'a pas été observé sur d'autres phosphamétalloènes. Il semble indiquer qu'une première benzoylation ne désactive pas significativement le cycle vis à vis d'une seconde acylation.

L'acylation des phosphaferrrocènes est décrite sur la version Cp de ces complexes. La moins grande richesse en électrons du Cp par rapport au Cp*^[36] pourrait peut être expliquer en partie l'absence de produit de double acylation. D'autre part les phosphaferrrocènes en version Cp sont moins stables que ceux en version Cp*, eux mêmes moins stables que les phospharuthénocènes. On peut donc supposer que même si une double benzoylation se produisait sur les phosphaferrrocènes, il aurait été difficile d'isoler le produit. Bien que l'anion 2,5-diacyl-3,4-diméthylphospholure existe, les tentatives d'expériences de coordination au précurseur [CpFe(Cymène)]PF₆ n'ont pas été concluantes^[37]. La double benzoylation présente donc une voie d'accès intéressante pour ce type de produit.

3.3. Formylation de Vilsmeier des phospharuthénocènes

Cette réaction de formylation présente un intérêt important car l'aldéhyde qui en est issu est un précurseur particulièrement intéressant en raison du nombre de dérivés auxquels il peut donner naissance. La grande réactivité du phospharuthénocène vis à vis de la réaction de benzoylation s'avère prometteuse pour la formylation de Vilsmeier qui est normalement plus difficile^[38, 39]. En effet, l'ion immonium généré lors de la préparation du réactif de Vilsmeier est un électrophile moins puissant que les acyliums et la réaction a lieu essentiellement avec des aromatiques activés^[40].

Après optimisation des conditions, en présence de *N*-phényl-*N*-méthylformamide^b, de POCl₃ au reflux du dichlorométhane le phospharuthénocène **II-17** est converti de manière quantitative d'après la RMN ³¹P. Après hydrolyse et purification, le phospharuthénocène aldéhyde **III-45** est isolé avec un rendement supérieur à 90 % de manière reproductible. Le phospharuthénocène **III-46** comportant un phényle en position 5 est formé dans des conditions identiques avec un rendement un peu supérieur de 93 %. Par comparaison, le phosphaferrrocène aldéhyde analogue **III-47** est préparé avec un rendement légèrement inférieur (88 %). De manière générale, la formylation de Vilsmeier donne de meilleurs rendements avec les phosphamétalloènes porteurs d'un phényle bloquant la position 5 qu'avec ceux où cette position reste dégagée (pour les phosphaferrrocènes les rendements sont 70 % pour **I-97**^[9] où R=H contre 88 % pour **III-47** où R=Ph, cf Chap I. section 1.3.3.).

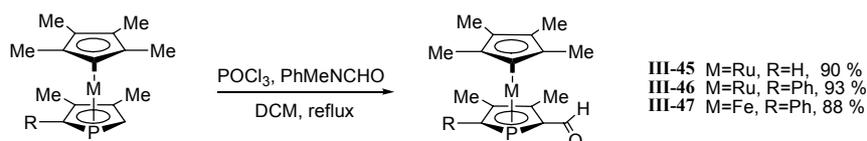


Figure III-22

^a ce que l'on pourrait expliquer par une dégradation partielle en présence de AlCl₃^[35].

^b plus réactif que la diméthylformamide^[40] mais les co-produits sont aussi moins faciles à éliminer (ils sont solubles dans l'eau dans le cas de DMF).

La formylation semble initiée par des traces d'air et le suivi de la réaction par RMN ^{31}P est important. La stabilité de l'intermédiaire cationique **III-49** proposé pourrait expliquer la lenteur de l'hydrolyse (45 min). Si cette dernière n'est pas complète le rendement décroît de façon brutale.

Si la durée de la réaction du phospharuthénocène **II-17** est augmentée, le large excès de réactifs entraîne l'apparition de bisaldéhyde **III-48**. Bien que ce dernier ait pu être isolé il semble se dégrader partiellement lors de la purification (une synthèse optimisée n'a pas été développée).

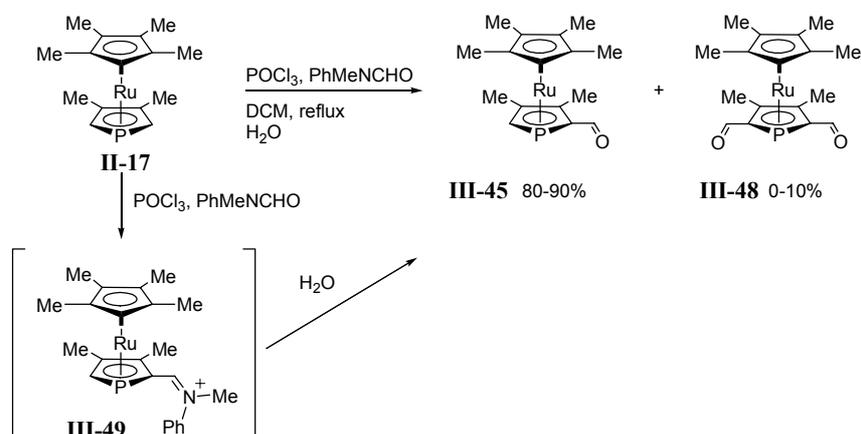


Figure III-23

Ce résultat confirme la réactivité observée pour la réaction de benzoylation. L'ajout d'un substituant électroattracteur en position 2 sur le phospholyde d'un phospharuthénocène ne désactive pas de manière significative la position 5 vis à vis d'une nouvelle substitution électrophile.

La formylation du ferrocène ne continue pas après la première substitution même avec un large excès de réactifs et il semble impossible de réaliser une seconde substitution homo- ou hétéroannulaire^{[41-43]a}. Pour les phosphaférocènes, la double formylation ne semble pas avoir été non plus reportée, ni en version Cp ni en version Cp^* .

Ainsi pour les phosphamétalloènes, la formation des produits de 2,5-double benzoylation et de 2,5-double formylation semble être caractéristique des complexes basés sur le fragment RuCp^* . Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de Nesmeyanov *et coll* en série métalloène : en présence de chlorure d'acétyle avec un excès d' AlCl_3 dans le dichlorométhane, le ruthénocène 1,2-diacétylé peut être isolé (mais pas le dérivé 1,3-diacétylé correspondant formellement aux produits 2,5 substitués en série phosphorée^b[46]).

Conclusion

La réactivité inattendue des phospharuthénocènes pour les réactions de substitution électrophiles aromatiques a permis de préparer le premier dérivé aldéhyde racémique **III-45** à partir du précurseur **II-17**. Les phosphamétalloènes ester étant des briques diastéréopures facilement accessibles, une méthode pour préparer un aldéhyde énantiopur à partir des esters de menthyle a été recherchée. Par ailleurs, une résolution classique de l'aldéhyde racémique est aussi présentée.

^a Pour préparer des dérivés bis et triformylferrocènes des stratégies détournées sont donc nécessaires : première formylation puis de protection de l'aldéhyde, lithiation et piégeage par la *N*-formylpipéridine par exemple^[44].

^b Pour préparer des 1,3-diacétylferrocènes on peut par exemple utiliser une méthode de méta lithiation^[45].

3.4. Préparation d'un aldéhyde énantiopur

3.4.1. Un phospharuthénocène aldéhyde énantiopur

La combinaison de la réduction du phospharuthénocène ester de menthyle **II-24** en phospharuthénocène méthyle **III-22** et les méthodologies de formylation de Vilsmeier ou de benzylation précédemment présentées fournissent en théorie un accès à l'état d'oxydation de l'aldéhyde de manière énantiopure. En pratique, la réduction complète du phospharuthénocène ester de menthyle **II-43** a donné accès au dérivé **III-29** énantiopur avec un rendement de 95% (cf paragraphe 1.3 de ce chapitre). Dans les conditions de Vilsmeier, en présence de *N*-phényl-*N*-méthylformamide et de POCl₃ au reflux du dichlorométhane, l'aldéhyde **III-54** est isolé sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement non optimisé de 90 %. En commençant par l'anion 3,4-diméthylphospholure de potassium **I-35** et en suivant cette démarche, après 5 étapes (quatre plus une séparation de diastéréomères) l'aldéhyde **III-50** énantiopur est isolé avec un rendement global de 56 % (sommés des deux énantiomères).

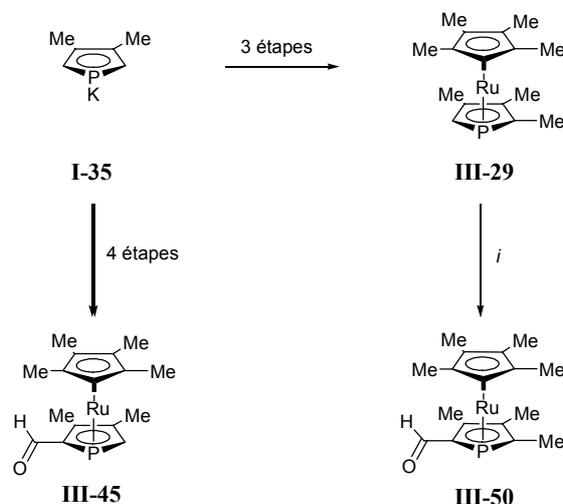


Figure III-24 : *i*) POCl₃, PhMeNCHO, DCM

3.4.2 Résolution de l'aldéhyde racémique

Par comparaison avec l'approche précédente, la méthode d'encombrement réversible par des groupements silylés (Chap II paragraphe 1.3.) requiert le même nombre d'étapes avec un rendement global optimisé de 72 % mais l'aldéhyde **III-45** obtenu est alors racémique. Les énantiomères du 1,2-diphényl-1,2-ethanediol et leurs acétals ont été utilisés dans de nombreuses séparations^[47]. L'acétalisation du phospharuthénocène aldéhyde **III-45** (préparé au paragraphe 3.3) se fait en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique. Les deux diastéréomères **III-51a** et **III-51b** sont obtenus en rapport 1/1^a. Dans un premier temps, leur séparation a été réalisée facilement par chromatographie.

^a au cours de la réaction, d'après la RMN ³¹P il semble y avoir une légère différence de réactivité. La résolution cinétique pourrait éventuellement être envisagée comme alternative à la séparation des diastéréomères.

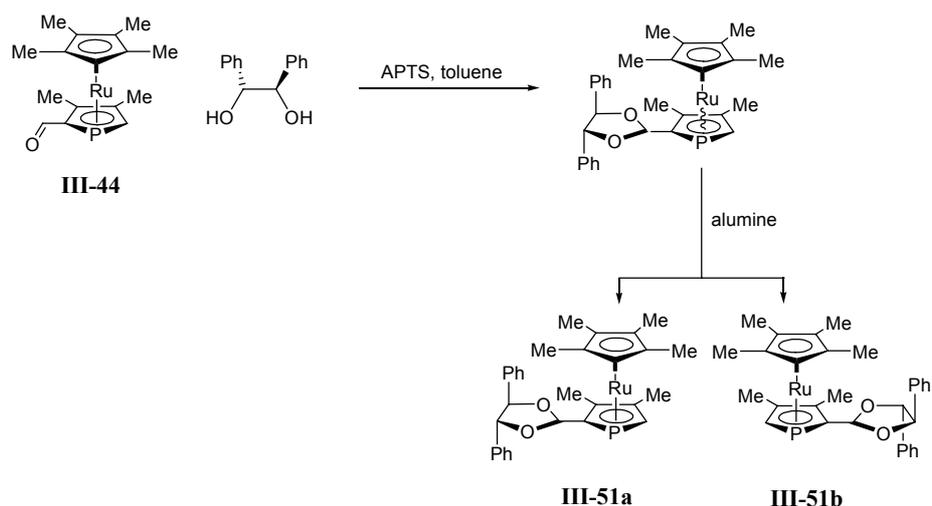


Figure III-25

Les deux méthodes présentées précédemment permettent de contourner efficacement l'absence de transformation directe phospharuthénocène ester de menthyle diastéréopur en aldéhyde énantiopur. Cependant un protocole direct serait préférable car il serait sans doute beaucoup plus modulable. La voie la plus prometteuse semble la réduction sélective de dérivés de l'acide carboxylique. Nous avons donc essayé la réduction par le DIBAL-H de l'acide **III-31** préalablement silylé par le chlorotriméthylsilane^[48] qui ne donne aucun résultat. En revanche les réductions du sel de phosphonium, formé par réaction du chlorure d'acide issu de **III-31** avec la tributylphosphine, par Zn ou Cu/Zn et $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, dans l'acétonitrile puis hydrolyse par K_2CO_3 ^[49] permettent de former des traces de l'aldéhyde souhaité dans les expériences préliminaires.

4. Conclusion

La fonction ester de menthyle a tenu ses promesses et s'est révélée être apte à une élaboration ultérieure malgré sa faible réactivité. Des quatre propriétés souhaitables du groupement électronique perturbateur (Chapitre II, paragraphe 2.2.1) le critère d'"évolutivité" semble pleinement validé.

Les conditions dures pour réduire ou hydrolyser la fonction ester de menthyle mettent en valeur la robustesse du squelette phosphamétalloène. Après avoir développé des accès au carbocation et à l'acide carboxylique énantiopurs, la recherche d'une méthode pour synthétiser le dérivé aldéhyde nous a amené à découvrir une réactivité inattendue des phospharuthénocènes pour les réactions de substitution électrophiles aromatiques.

Disposant de briques énantiopures aux niveaux d'oxydation alkyle, alcool, aldéhyde et acide carboxylique, la préparation de différents ligands pour la catalyse asymétrique sera présentée au prochain chapitre.

5. Références bibliographiques

- [1] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chemical Communications* **2002**, 2976.
- [2] P. Vogel, in *Carbocation Chemistry* (Ed.: P. Vogel), Elsevier, **1985**.
- [3] M. I. Bruce, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 7* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, London, **1995**, p. 603.
- [4] W. E. Watts, in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, London, **1982**, pp. 1013.
- [5] A. Togni, T. Hayashi, Eds., *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH : Weinheim, New York, **1995**.
- [6] T. Hayashi, in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, pp. 105.
- [7] J. Tang, S. Top, A. Vessieres, N. Sellier, J. Vaissermann, G. Jaouen, *Applied Organometallic Chemistry* **1997**, *11*, 771.
- [8] S. Barlow, A. Cowley, J. C. Green, T. J. Bruncker, T. Hascall, *Organometallics* **2001**, *20*, 5351.
- [9] S. Qiao, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 4168.
- [10] K. Tanaka, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8177.
- [11] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chemistry-a European Journal* **1998**, *4*, 2148.
- [12] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *155*, 197.
- [13] S. Taudien, O. Riant, H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 3513.
- [14] A. Ceccon, G. Giacometti, A. Venzo, D. Paolucci, D. Benozzi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *185*, 231.
- [15] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1882.
- [16] A. J. Ashe, S. Alahmad, S. Pilotek, D. B. Puranik, C. Elschenbroich, A. Behrendt, *Organometallics* **1995**, *14*, 2689.
- [17] R. L. Donkers, F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7239.
- [18] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 877.
- [19] J. G. Cadogan, in *Organophosphorus compounds in organic synthesis*, Academic press, **1979**, p. 295.
- [20] L. Routaboul, J. Chiffre, G. G. A. Balavoine, J. C. Daran, E. Manoury, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637*, 364.
- [21] R. K. Boeckman, P. Shao, J. J. Mullins, *Organic Syntheses*, *77*, 141.
- [22] J. Klankermayer, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2002**.
- [23] J. Borgulya, K. Bernauer, *Synthesis-Stuttgart* **1980**, 545.
- [24] G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225.
- [25] H. Kappeler, R. Schwyzer, *Helvetica Chimica Acta* **1961**, *44*, 1136.
- [26] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1999**, *18*, 5688.
- [27] J. Vavra, L. Streinz, P. Vodicka, M. Budesinsky, B. Koutek, *Synlett* **2002**, 1886.
- [28] L. Lin, A. Berces, H. B. Kraatz, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *556*, 11.
- [29] E. O. Fischer, Vonfoers.M, C. G. Kreiter, Schwarz.h.Ke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *7*, 113.
- [30] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson, in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, London, **1982**, p. 691.
- [31] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 76.
- [32] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 5653.
- [33] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3537.
- [34] F. Mathey, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *139*, 77.

- [35] G. Delauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1980**, *4*, 683.
- [36] R. C. Kerber, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 7* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, London, **1995**, p. 101.
- [37] P. Toullec, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2002**.
- [38] Vilsmeier, Haak, *Chemische Berichte* **1927**, *60*, 119.
- [39] A. W. Weston, R. J. Michaels, *Organic Syntheses Collective Volume* **1963**, *4*, 915.
- [40] G. A. Olah, S. J. Kuhn, in *Friedel-Crafts and Related reactions., Vol. III* (Ed.: G. A. Olah), Interscience, **1964**.
- [41] M. Rosenblum, *Chemistry & Industry* **1957**, 72.
- [42] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *Chemistry & Industry* **1957**, 209.
- [43] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *Journal of the Chemical Society* **1958**, 650.
- [44] W. Steffen, M. Laskoski, G. Collins, U. H. F. Bunz, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *630*, 132.
- [45] C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chemical Communications* **2004**, 598.
- [46] A. N. Nesmeyanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, A. I. Malkova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *96*, 271.
- [47] Z. M. Wang, K. B. Sharpless, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 8302.
- [48] S. Chandrasekhar, M. S. Kumar, B. Muralidhar, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 909.
- [49] H. Maeda, T. Maki, H. Ohmori, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 2247.

Chapitre IV : Elaboration, synthèse de ligands

Un catalyseur asymétrique est souvent défini par un ensemble comprenant un centre métallique et un ligand optiquement actif. L'action combinée de ces deux entités permet le transfert de chiralité du catalyseur vers le substrat et *in fine* le produit. Un élément très important pour le succès de la mise au point d'un système catalytique efficace est la possibilité de variation structurale du ligand^{[1]a}.

Le chapitre précédent a montré comment accéder à des synthons phosphamétalloènes énantiopurs. Au cours de cette partie nous tenterons de montrer au travers d'exemples de synthèses de ligands variés la grande souplesse du squelette phosphamétalloène.

1. Ligands phosphamétalloènes phosphines

Les ferrocénylphosphines forment une classe importante de ligands ayant connu un grand succès en catalyse asymétrique ; leur synthèse et leurs applications ont fait l'objet de nombreux chapitres et revues^[1-6].

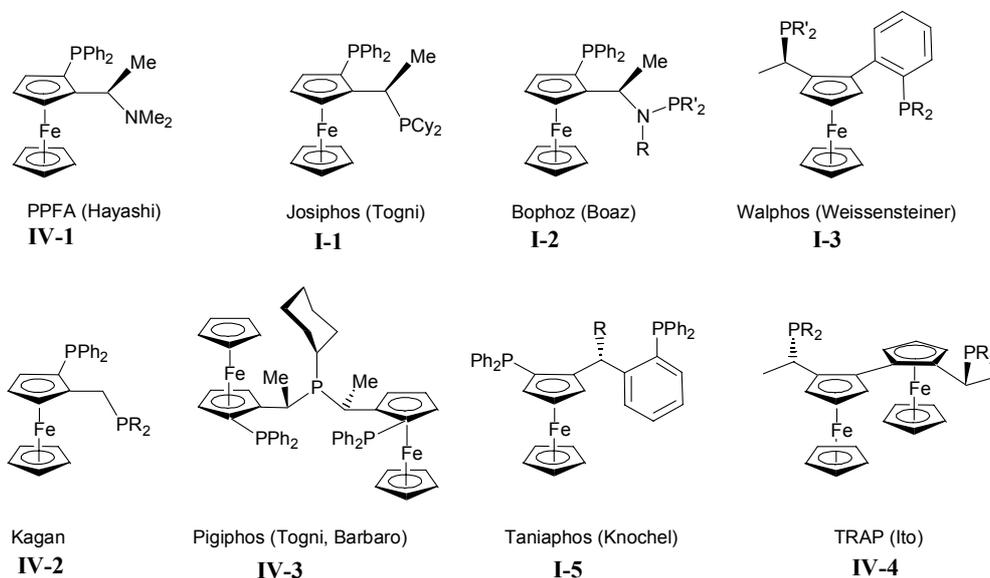
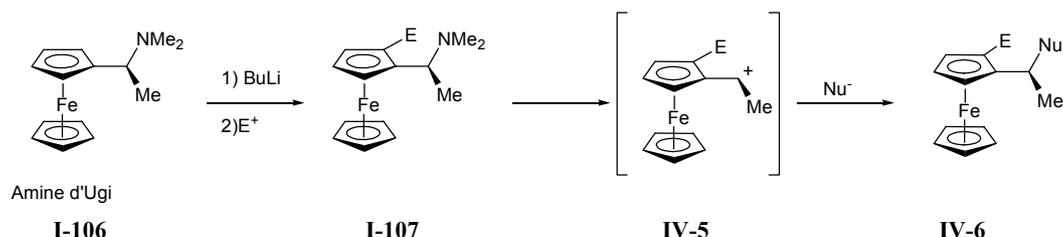


Figure IV-1 : Quelques ligands ferrocénylphosphines

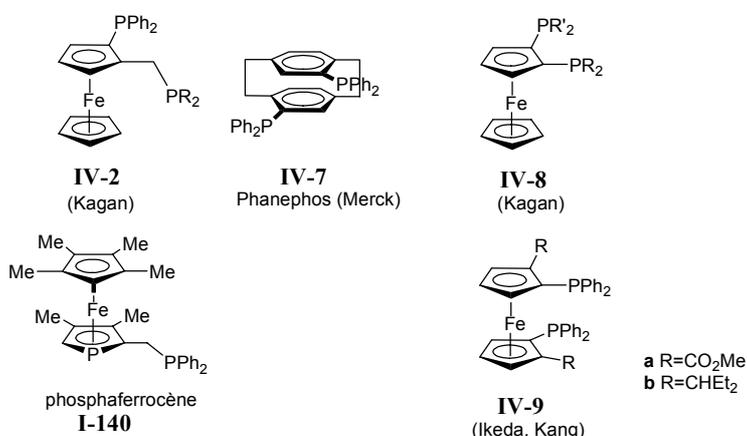
Parmi ces complexes, on peut signaler l'utilisation de la classe des ligands Josiphos **I-1** dans trois procédés industriels : la production de la (+)-Biotin^[7], du (*S*)-Metolachlor^[8] et du (+)-*cis*-methyl dihydrojasmonate^[9]. Ces ligands sont tous préparés à partir de l'amine d'Ugi **I-106**^[10]. La première étape est la lithiation diastéréosélective qui introduit la chiralité planaire (produit **I-107**, cf Chap I.1.3.3.a) et le second point important est la substitution nucléophile de type S_N1 du groupe diméthylamino par une phosphine secondaire^[3]. Il y a rétention de configuration pendant le processus en raison de la stabilisation du carbocation **IV-5** apportée par le ferrocène (cf Chap III.1.2.1. pour la stabilisation des carbocations)^{[10, 11]b}. La variété des phosphines secondaires disponibles explique en partie la modularité du ligand.

^a et références 17 à 26 de cette revue.

^b et notamment le paragraphe 4.2.2.α-Ferrocenylalkyl carbocations / Stereochemistry de la ref.^[11].

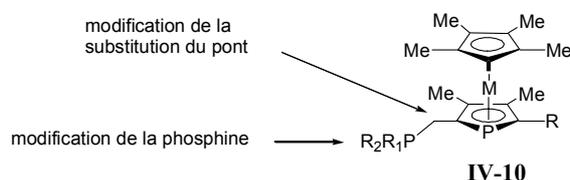

Figure IV-2 : Fonctionnalisation de l'amine d'Ugi.

La majorité des complexes dans le schéma ci-dessus combinent deux éléments de chiralité : chiralité planaire et chiralité centrale. Avec le ligand **IV-2**, Kagan a montré que la chiralité planaire était l'élément stéréogène dominant, notamment pour l'hydrogénation du diméthylitaconate (Figure IV-5)^[12]. Les ligands bis(phosphines) ne possédant qu'un centre de chiralité planaire sont beaucoup plus rares. Si on exclue le ligand TRAP **IV-4** (ligand chélatant de type *trans*), il ne reste que cinq familles de ligands possédant cette propriété : Phanephos **IV-7**^[13], les ligands **IV-2** et **IV-8**^[12, 14], les ligands **IV-9a** et **IV-9b**^[15, 16] et les phosphaférocènes phosphine tel que **I-140**.


Figure IV-3 : Ligands énantio-purs ne possédant que la chiralité planaire.

Compte tenu du succès de la famille des ferrocényl phosphines et de la rareté des ligands ne possédant que la chiralité planaire, il était assez naturel de commencer par l'étude de ligands simples phospharuthénocène-phosphine qui ne comportent qu'un élément de chiralité planaire. D'autre part les premiers résultats de catalyse asymétrique pour les phosphamétalloènes ont été obtenus avec le ligand mixte phosphaférocène phosphine **I-140**^[17].

Par la suite des ligands modifiés ont été élaborés. Deux axes ont été retenus (Figure IV-4) :


Figure IV-4 : Modifications potentielles du squelette phosphamétalloène-phosphine

Dans la discussion suivante et dans les prochains chapitres, lorsqu'il sera fait référence au schéma de substitution du "pont", ce sera pour faire référence au schéma de substitution du carbone reliant la phosphine PR_1R_2 et le phosphamétalloène.

- modification du schéma de substitution du pont du phosphamétalloène- $\underline{CH_2}$ - PR_2

Des énantiosélectivités très différentes sont obtenues selon que l'hydrogénation de la *N*-acétyldéhydrophénylalanine est faite avec un complexe ayant pour ligand Josiphos **I-1**^[18] ou **IV-2** de Kagan^[12] (Figure IV-5). La présence du groupement méthyle sur le pont dans le ligand Josiphos

permet d'obtenir un excès énantiomérique de 84% contre seulement 34 % avec le complexe de Kagan pour la réaction d'hydrogénation de la *N*-acétyldéhydrophénylalanine.

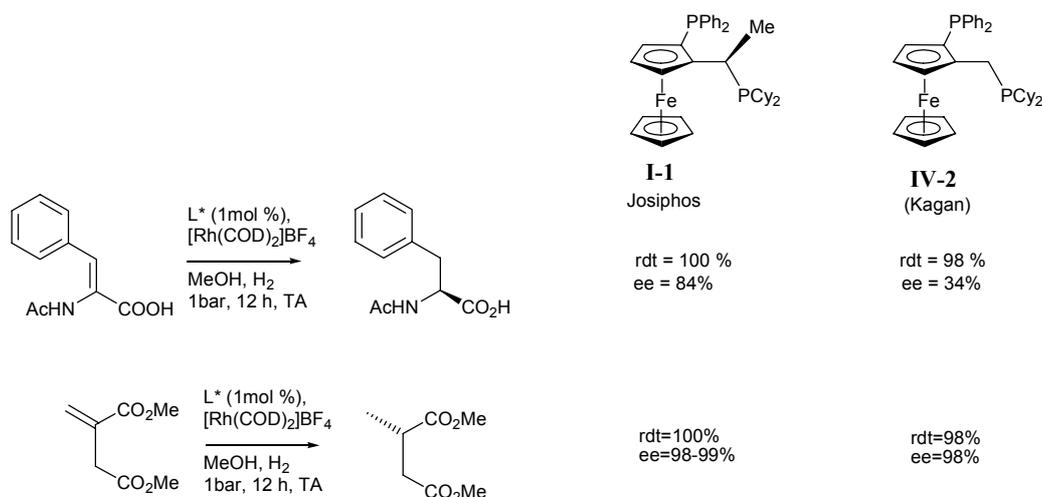


Figure IV-5

Pour les diphosphines de type Prophos IV-12 ou Chiraphos IV-13, la géométrie et les substituants du groupement éthylénique $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ influencent le positionnement des phényles : il semble que la répulsion stérique entre le substituant équatorial du pont et un proton *ortho* du phényle axial modifie l'orientation de celui-ci. Par la suite le positionnement du phényle axial influence vraisemblablement l'orientation du phényle équatorial ce qui au final influencerait la configuration de la poche chirale^[19].

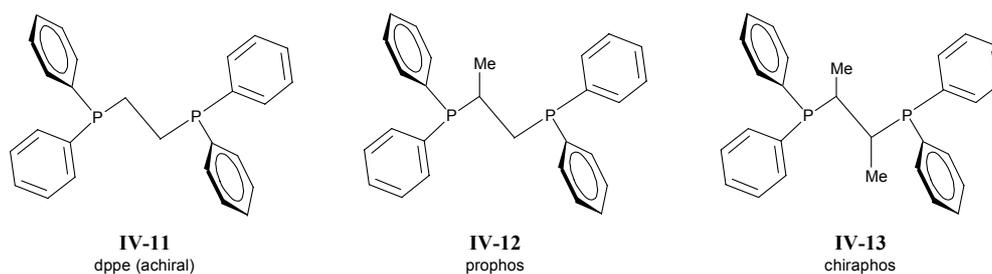


Figure IV-6

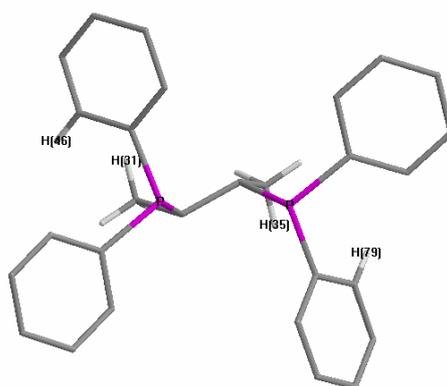


Figure IV-7 : Mise en évidence de l'interaction entre le proton *ortho* du phényle axial H(46) et l'hydrogène H(31) du méthyle équatorial du pont sur le ligand chiraphos. $d_{\text{HH}} = 2.415 \text{ \AA}$ (structure IBOZUV, Rh, COD et contre ion omis pour clarté)^[20]

Des ligands phospharuthénocènes phosphine au pont modifié par un ou deux méthyles sont des cibles intéressantes qui ont été préparés.

- modification des groupements R de la phosphine du phosphamétalloène-CH₂-PR₂

Togni a montré que les meilleures performances du ligand Josiphos ne sont obtenues qu'en ayant une combinaison particulière entre diarylphosphine et dialkylphosphines (notamment pour l'alkylation allylique)^[18]. La variation de la fonction PR₂ a donc aussi été évaluée.

1.1. Phosphamétalloènes-phosphines

Par analogie avec les réactions de substitutions nucléophiles sur l'amine d'Ugi, les substitutions sur les dérivés de phosphamétalloène méthanol énantiopurs devraient pouvoir jouer un rôle central dans l'élaboration de ligands. Disposant d'une méthode permettant d'isoler les carbocations phospharuthénocène méthyliums **III-18** et **III-19** énantiopurs, ceux-ci ont été choisis comme point de départ pour des réactions avec différents nucléophiles. Parmi ces derniers, les diarylphosphines devraient donner un accès rapide aux ligands phospharuthénocène phosphine souhaités.

La réaction du carbocation **III-19** avec la diphénylphosphine mène à un sel de phosphonium qui est déprotoné par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour fournir le phospharuthénocène phosphine **IV-15**. Il peut être purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant pentane-éther, 1-1) ou cristallisé par lent refroidissement d'une solution saturée dans le méthanol. Le complexe **IV-15** est alors isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77 %. Le rendement global de la synthèse de **IV-15** énantiopur est de 44 % à partir de RuCl₃ (somme des énantiomères). Ce composé a servi pour de nombreux tests de coordination (Cf Chap V. section 1.).

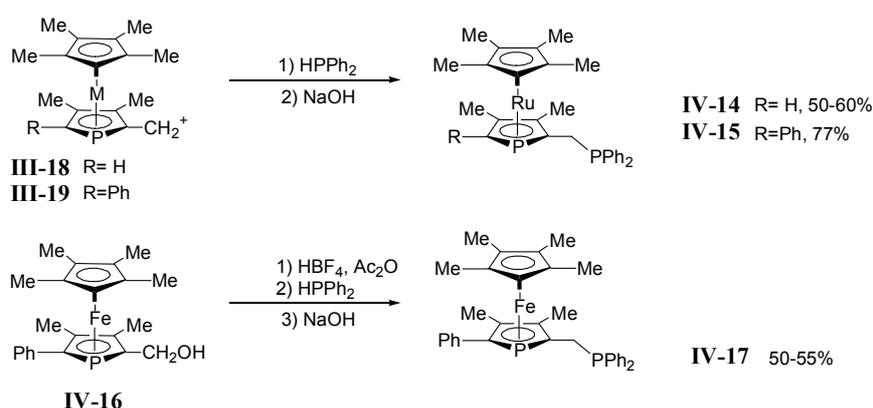


Figure IV-8 : Synthèse de phosphaférocène et phospharuthénocène diphénylphosphine

Dans un premier temps, le dérivé phospharuthénocène diphénylphosphine **IV-14** présentait le meilleur moyen de comparer les performances catalytiques des phospharuthénocènes avec d'autres phosphaférocènes déjà publiés^[17, 21, 22]. Cependant, les phospharuthénocène **IV-15** et phosphaférocène **IV-17** porteurs d'un groupement phényle en position 5 sont préparés avec de meilleurs rendements (cf Chap II). Pour effectuer des comparaisons systématiques, nous avons donc choisi cette famille de dérivés. Le phosphaférocène **IV-17** analogue de **IV-15** a été préparé par réaction du phosphaférocène méthanol **IV-16** requis avec un équivalent d'acide tétrafluoroborique en présence d'anhydride acétique. Le cation formé n'est pas isolé, en raison d'un manque de stabilité mais directement mis en présence de diphénylphosphine. Le sel de phosphonium formé est à son tour déprotoné par une solution aqueuse de NaOH et le produit obtenu est purifié par chromatographie. Le phosphaférocène **IV-17** est isolé sous forme d'un solide orange avec un rendement de 50 à 55 %. La préparation est donc identique à celle suivie pour le phospharuthénocène-diphénylphosphine **IV-15** mais les étapes de purifications sont un peu plus délicates en raison de la plus grande sensibilité des phosphaférocènes par rapport aux phospharuthénocènes^[23].

1.2 Phosphaferrocènes-phosphines modifiés

Dans cette partie sont présentés les résultats concernant la variation du groupement phosphine.

1.2.1. Dérivé di-*o*-tolylphosphonium

Un dérivé du phosphaférocène porteur de la di-*o*-tolylphosphine a donné les meilleures stabilités et les meilleures inductions pour l'isomérisation des alcools allyliques catalysée par le complexe [Rh(**I-145**)(COD)]BF₄^[22]. Son analogue phosphaferrocène a été préparé sous la forme du sel de phosphonium **IV-18** (Figure IV-9). Ce dernier n'est pas déprotoné par NaOH ou par des bases telles que BuLi par exemple. Lors de la déprotonation, la réhybridation du phosphore devrait provoquer une diminution de la valeur des angles des substituants induisant ainsi plus de contraintes stériques. On peut envisager qu'avec un phosphaferrocène et deux groupements *o*-tolyl, la phosphine finale soit trop encombrée pour être formée par cette méthode. Cette difficulté a aussi été rencontrée pour d'autres phosphines encombrées (voir ci après). La déprotonation sera finalement effectuée lors de la complexation dans la sphère de coordination du métal de transition (Pt ou Rh). Pour un exemple de déprotonation dans la sphère de coordination du rhodium voir réf.^{[24]a}.

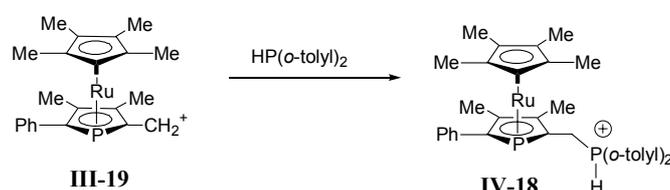


Figure IV-9 : Synthèse du dérivé phosphaferrocène-méthyl di-*o*-tolylphosphonium

1.2.2. Phosphaferrocène-méthyl-dialkylphosphines

Le phosphore du phosphamétalloène étant peu σ donneur et bon π accepteur, le caractère push-pull du phosphamétalloène phosphine devrait être accru en remplaçant le groupement PAr_2 par une dialkylphosphine plus basique.

a) Dérivé dicyclohexylphosphine

De façon apparentée à la synthèse de **IV-15**, la réaction de la dicyclohexylphosphine avec le cation phosphaferrocène méthylum **III-19** mène, après déprotonation par NaOH, au complexe **IV-19** attendu avec un rendement isolé après cristallisation dans le méthanol d'environ 60 %. **IV-19** se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc, légèrement sensible à l'air (la purification par cristallisation est donc préférée à la chromatographie).

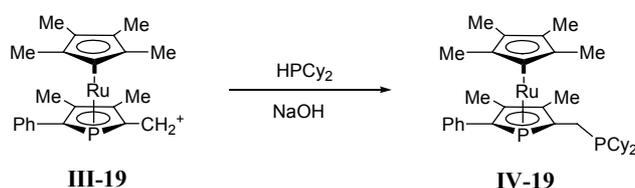


Figure IV-10 : Synthèse du dérivé dicyclohexylphosphine

b) Dérivé *tert*-butylméthylphosphine borane

Le groupe $\text{P}(t\text{-Bu})(\text{Me})$ a montré d'excellentes performances d'organisation spatiale par exemple dans les ligands BisP* **IV-20** et miniPHOS **IV-21** qui donnent des excès énantiomériques très élevés^[26-29] : l'hydrogénation de (*E*)- β -(acylamino)acrylates, précurseurs d'acides aminés β est réalisée par un complexe [Rh(BisP*)(nbd)]BF₄ avec des excès énantiomériques allant jusqu'à 99.7%.

^a L'augmentation du $\text{p}K_{\text{A}}$ avec l'accroissement de la contrainte stérique des substituants d'un phosphonium est décrit^[25].

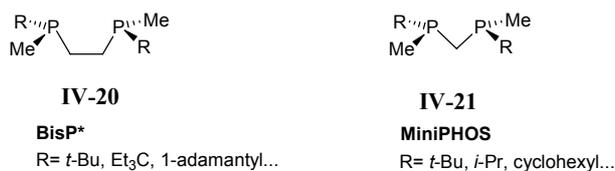
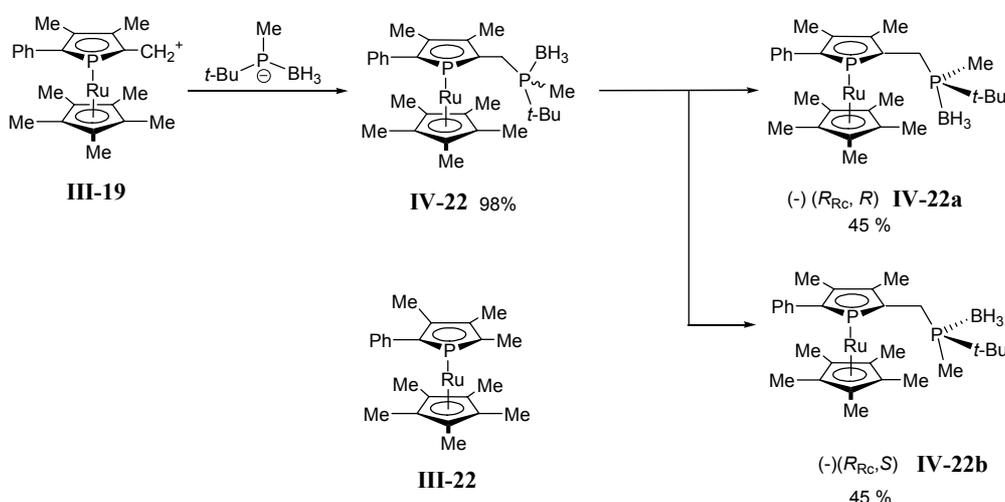


Figure IV-11

La préparation du mélange des phospharuthénocènes-phosphines diastéréomères **IV-22a** et **IV-22b** est moins évidente que dans le cas où la phosphine est substituée par des groupements aromatiques. Dans ce cas, une phosphine borane est utilisée en raison de la sensibilité de la phosphine libre. Comme le doublet du phosphore est lié au bore, seule la phosphine préalablement déprotonée réagit avec le carbocation. Lors de l'addition d'une solution de phosphore dans le THF à -78 °C sur une suspension de cation dans ce solvant, les diastéréomères **IV-22a** et **IV-22b** attendus sont formés, mais le phospharuthénocène 2-méthyle **III-22** est un produit secondaire important (jusqu'à 50%). Ce produit de réduction déjà rencontré au chapitre III est probablement dû au caractère réducteur de l'anion phosphore-borane ajouté.

Figure IV-12 : Synthèse et séparation des dérivés *tert*-butylméthylphosphine borane

Après avoir testé différentes conditions (solvants, température, vitesse d'addition), un protocole amélioré a été mis au point : le carbocation solide **III-19** est ajouté rapidement sur un équivalent de phosphore en solution dans le THF à -78°C. Les phospharuthénocènes diastéréomères **IV-22a** et **IV-22b** en mélange 50/50 sont isolés sous forme d'un solide jaune pâle cristallin stable à l'air avec un rendement de 98%.

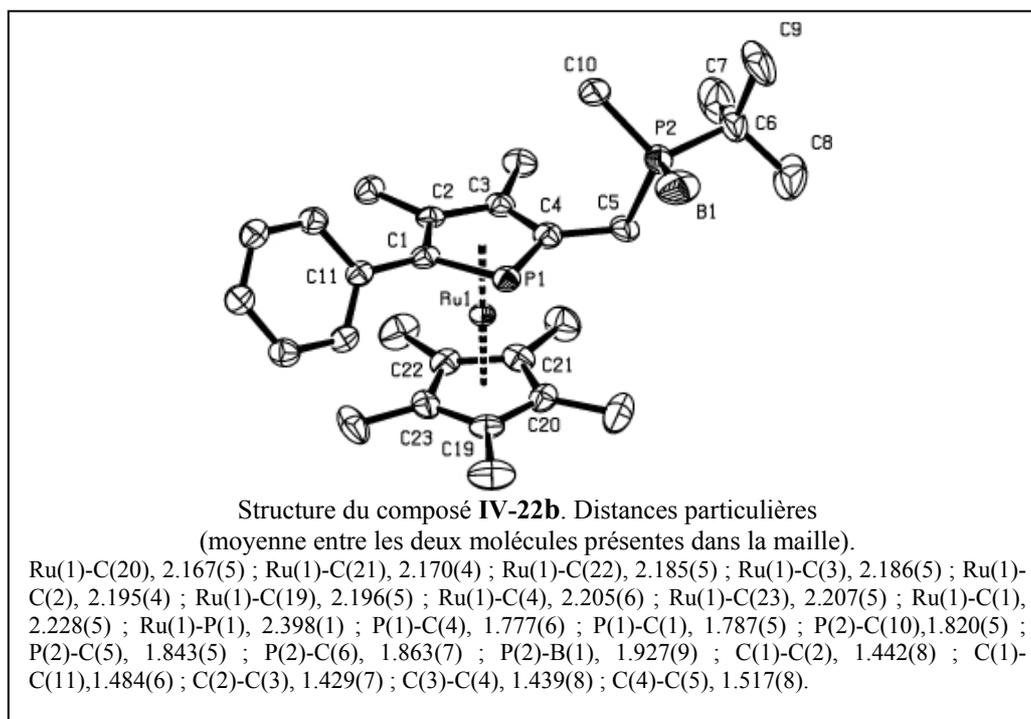
Bien qu'il soit possible de préparer la tertibutylméthylphosphine borane de manière énantiométrique^[30], dans un premier temps nous avons utilisé un mélange racémique afin de comparer les deux diastéréoisomères. A priori, pour la catalyse, l'une ou l'autre des combinaisons de la chiralité planaire et de la chiralité du phosphore devrait être meilleure que l'autre.

Disposant du mélange de diastéréomères, la séparation a été effectuée par chromatographie, sur colonne de silice, d'alumine ou par chromatographie flash.^a La cristallisation directe du mélange ne permet pas de séparer les diastéréoisomères. Ceci pourrait être dû aux structures très voisines des deux diastéréomères : l'échange des groupements BH₃ et CH₃, assez semblables en termes d'occupation spatiale, pourrait permettre d'inclure un diastéréomère dans la maille de l'autre. Expérimentalement, la redissolution de cristaux formés dans des eaux mères de composition donnée redonne la proportion initiale sans enrichissement, même si le mélange initial est déjà fortement enrichi (testé avec un *de* de

^a La meilleure séparation est obtenue sur alumine neutre de granulométrie 50-160 μm avec comme éluant DCM/pentane 1/5 ($r_{\text{f}1} = 0.19$, $r_{\text{f}1}/r_{\text{f}2} = 2$). Une optimisation rapide sur silice 40-63 μm a été effectuée et dans ce cas la meilleure séparation est obtenue avec un éluant DCM/pentane 1/1, ($r_{\text{f}1} = 0.31$, $r_{\text{f}1}/r_{\text{f}2} = 1.8$). En pratique, dans ce cas la séparation a été effectuée avec un éluant acétate d'éthyle/pentane 1/10, ($r_{\text{f}1} = 0.27$, $r_{\text{f}1}/r_{\text{f}2} = 1.5$). La séparation a été aussi effectuée par chromatographie flash (SiO₂, DCM/pentane 1/99)

l'ordre de 80 %). La chromatographie reste donc le seul moyen de séparer totalement ces diastéréomères.

Une fois diastéréopurs, des monocristaux de qualité RX du second diastéréoisomère **IV-22b** ($\delta(^{31}\text{P}) = 28.6, -31.3$; $r_f = 0.19$ (DCM-pentane 1-1)) ont été obtenus. La diffraction des rayons X permet de confirmer la structure et permet notamment d'attribuer la configuration absolue ($R_{\text{Rc}}, S_{\text{P}}$). Cette combinaison chiralité planaire/chiralité sur la phosphine est formellement la combinaison "non appariée" (mismatched) lors de l'hydrogénation d'énamides.



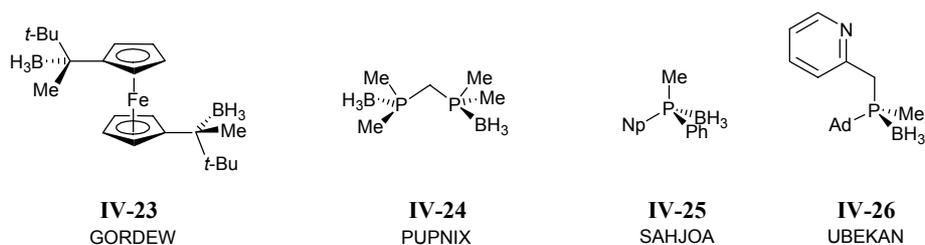
Comme deux molécules sont présentes dans l'unité asymétrique, les distances moyennes sont considérées. Les groupes BH_3 et CH_3 sont structurellement assez similaires et ils sont différenciés sur la structure par la différence de longueur des liaisons P-BH_3 et P-CH_3 . Sur la structure du diastéréomère ($R_{\text{Rc}}, S_{\text{P}}$)-**IV-22b**, la liaison P-B est plus longue de 5.9% que la liaison P-C , soit un allongement supérieur à dix fois l'erreur systématique. Une comparaison des longueurs des liaisons P-B et P-C avec d'autres composés comportant un groupement PMeBH_3 a été effectuée avec quatre structures de la Cambridge Structural Database (CSD)^a. Les résultats de cette analyse confirment l'attribution correcte de la structure.

| | P-BH ₃ (Å) | P-CH ₃ (Å) | Référence |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------|
| GORDEW IV-23 | 1.900(13) | 1.804(9) | [32] |
| PUPNIX IV-24 | 1.929(13) | 1.791(10) | [33] |
| SAHJOA IV-25 | 1.920(5) | 1.810(5) | [34] |
| UBEKAN IV-26 | 1.895(5) | 1.779(4) | [30] |
| Moyenne | 1.909 | 1.800 | |
| ($R_{\text{Rc}}, S_{\text{P}}$)- IV-22b | 1.923(10) | 1.820(5) | |
| | 1.933(7) | 1.819(5) | |

Tableau IV-1^b

^a la structure ayant pour nom EKOHAN ((*S,S*)-1,2-bis[boranato(ferrocenyl)methylphosphino]ethane) a été volontairement écartée en raison d'une inversion d'attribution CH_3/BH_3 qui a été remarquée sur la base CCDC^[31].

^b GORDEW : (*S,S*)-1,1'-bis[boranato(*tert*-butyl)methylphosphino]ferrocene ; PUPNIX : bis(trihydroboradimethylphosphino)methane ; SAHJOA : (*S*)-trihydro-[methyl-(1-naphthyl)phenyl]phosphinoborane ; UBEKAN : (*S*)-1-adamantyl(methyl)(2-picolyl)phosphine-borane



c) di-*tert*-butylphosphine borane

Pour disposer d'un ligand basique très encombré et ne comportant plus qu'un centre chiral, le dérivé di-*tert*-butylphosphine borane **IV-27** a été préparé. La synthèse a été effectuée de manière similaire aux dérivés précédents par addition du carbocation **III-19** sur une solution de boronato-di-*tert*-butylphosphure de lithium dans le THF à -78°C . Par rapport au dérivé tertiotbutyl-méthyle, le pourcentage de produit réduit **III-22** est plus important (rendement isolé 66 %). **IV-27** est isolé sous forme d'un solide blanc stable à l'air avec un rendement de 31 %.

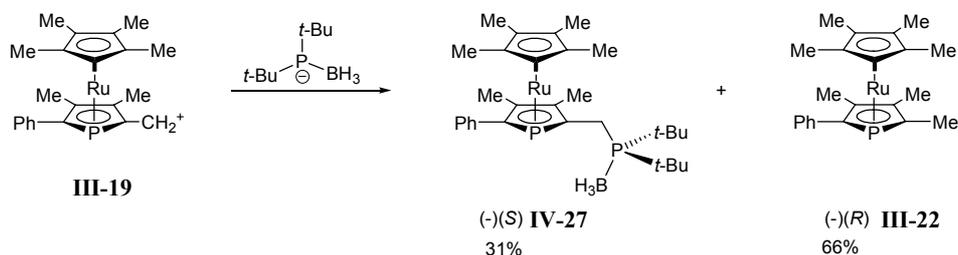


Figure IV-13

La déprotection des phospharuthénocènes phosphine-borane **IV-22a**, **IV-22b** et **IV-27** a été réalisée en présence d'acide tétrafluoroborique. Elle est assez lente (4h), même en présence d'un excès de HBF_4 (4 eq.). Comme dans le cas du dérivé di-*o*-tolylphosphine **IV-18**, les sels de phosphonium **IV-28a**, **IV-28b** et **IV-29** obtenus ne sont pas déprotonables par une solution aqueuse de NaOH (3M) et sont donc déprotonés à l'étape suivante, lors de la coordination.

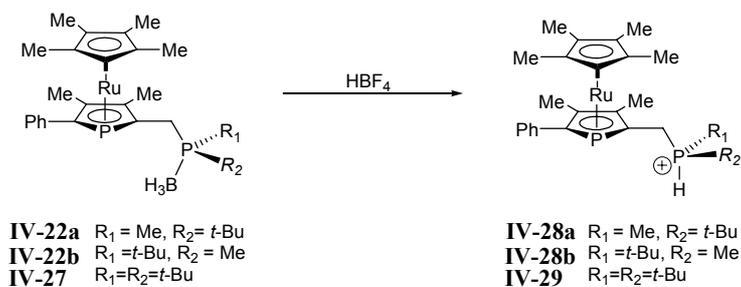


Figure IV-14

1.2.3. Modification du pont phospharuthénocène- $\text{CH}_2\text{-PR}_2$

Dans un premier temps, des modifications assez simples du schéma de substitution ont été envisagées. La substitution d'un ou deux hydrogènes du pont par un ou deux méthyles devrait influencer fortement la géométrie du ligand. Il a semblé plus simple de commencer par introduire deux méthyles. L'introduction stéréosélective d'un seul méthyle a été développée plus récemment. Le schéma synthétique envisagé pour préparer un ligand au pont modifié faisait intervenir une réaction sur le phospharuthénocène chlorure d'acide **IV-30** (ou **IV-31**). Sa synthèse est donc tout d'abord présentée.

a) Formation du chlorure d'acide et réaction avec le grignard de méthyle

Les acides **III-30** et **III-31** sont convertis en chlorures d'acide par réaction avec SOCl_2 dans le THF à 0°C^a . Les chlorures d'acide **IV-30** et **IV-31** n'ont pas été isolés mais caractérisés par leurs déplacements chimiques ^{31}P et par leurs réactions avec le (-)-menthol et la *tert*-butylamine (Figure IV-15).

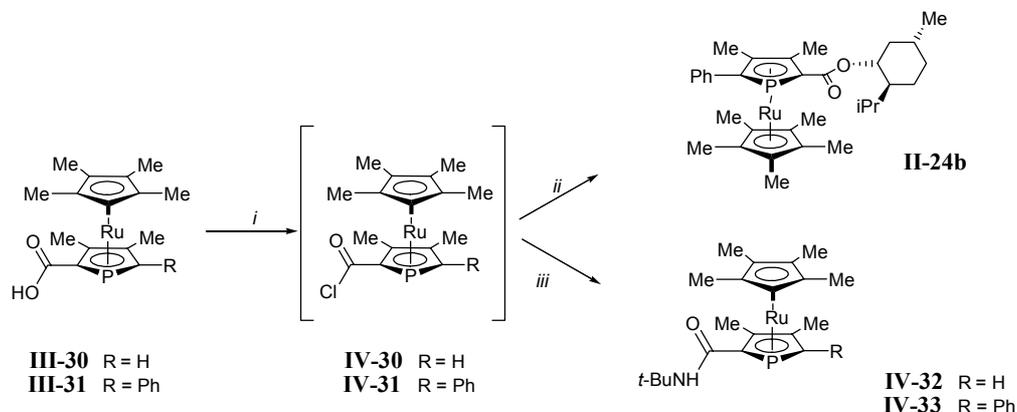


Figure IV-15

La ré-estérification de **IV-31** par réaction avec le (-)-menthol est lente (12 h à température ambiante). Elle permet de contrôler l'absence de racémisation lors de l'hydrolyse de l'ester : seul le diastéréomère **II-24b** est obtenu (cf Chap III.2.). La réaction avec un excès de *tert*-butylamine est immédiate et quantitative. Les amides **IV-32** et **IV-33** ont été isolées et caractérisées par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse.

La réaction du chlorure d'acide **IV-31** avec un excès de Grignard de méthyle donne après hydrolyse l'alcool tertiaire **IV-34** attendu. Ce dernier se déshydrate spontanément sur colonne de chromatographie pour donner le composé **IV-35**. Le phosphamétalloène acétate **III-12** n'est pas isolé en raison de problèmes identiques d'élimination de l'acétate^[36]. La purification est facilitée car, même en cas de déshydratation non complète, l'alcool **IV-34** et l'alcène **IV-35** sont protonés par HBF_4 pour donner le carbocation tertiaire **IV-36** stabilisé (Figure IV-16).

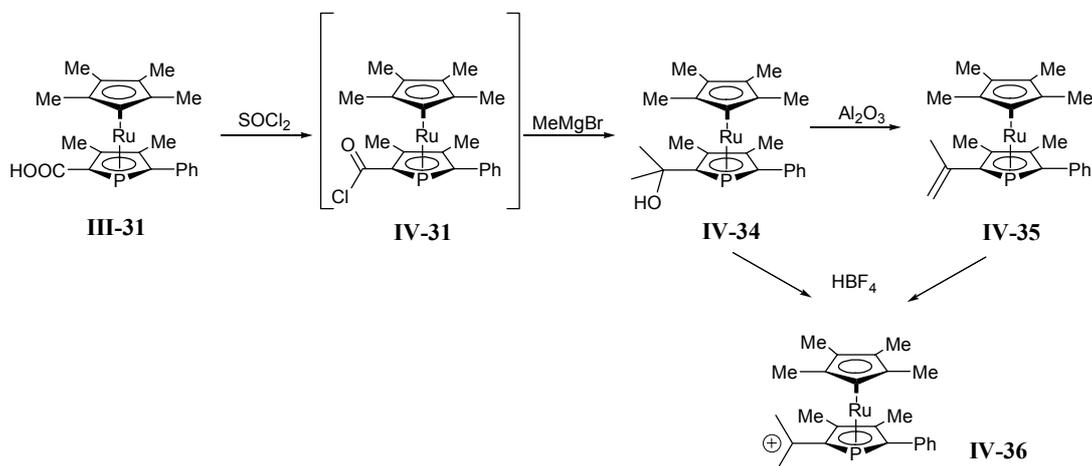


Figure IV-16

Le cation **IV-36** est purifié par précipitation dans l'éther et isolé sous forme d'un solide de couleur crème. Dans le solide final on observe par RMN que pour une molécule de cation il y a une demi-molécule d'éther dont les protons ont des déplacements chimiques $\delta(^1\text{H})$ plus élevés que pour de l'éther libre. Pour les protons CH_2 ce $\Delta\delta$ atteint 1.31 ppm (par comparaison $\Delta\delta = 0.72$ ppm pour $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

^a Le phosphore du phosphamétalloène étant sensible à l'oxydation, l'éventuelle présence de SO_2 , pourrait être responsable de la grande variabilité de rendements observée lors de cette réaction. Plus récemment, l'utilisation de PCl_5 s'est avérée être nettement préférable et permet de préparer le chlorure d'acide de manière reproductible^[35].

dans CDCl_3 ^[37]). On peut supposer que l'oxygène de l'éther est coordonné sur un site acide de la molécule. Ce phénomène n'avait pas été observé pour le carbocation parent **III-19** (cf chap 3), ni pour le cation ruthénocène méthylum **III-7**^[38]. En revanche le cation ferrocène méthylum **III-8** avait aussi été isolé comme complexe avec différents éthers^[39].

Ce cation énantiopur modifié **IV-36** préparé en trois étapes à partir du phospharuthénocène acide **III-31** est un nouveau synthon dont l'utilisation pour préparer un phospharuthénocène phosphine avec un pont CH_2 modifié est décrite ci dessous.

b) Préparation du phospharuthénocène diphénylphosphonium **IV-37**

Le phospharuthénocène-carbocation **IV-36** réagit avec la diphénylphosphine pour donner le sel de phosphonium ; **IV-37** est alors isolé sous forme d'un solide blanc stable à l'air. Tout comme les dérivés encombrés déjà rencontrés, il ne semble pas possible de déprotoner ce sel par une solution aqueuse de NaOH . Il sera déprotoné lors de l'étape de coordination au centre Rh^+ (voir chapitre 5).

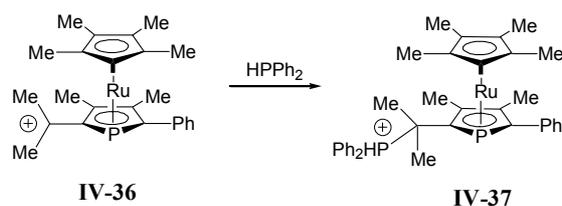
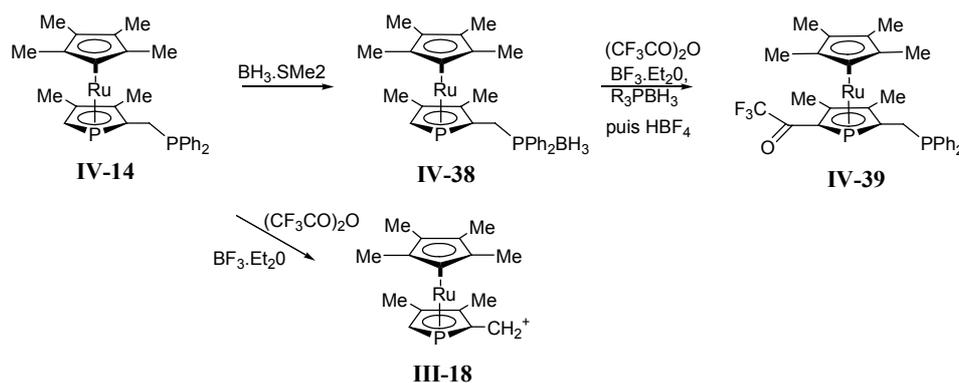


Figure IV-17

1.3. Vers des ligands bifonctionnels

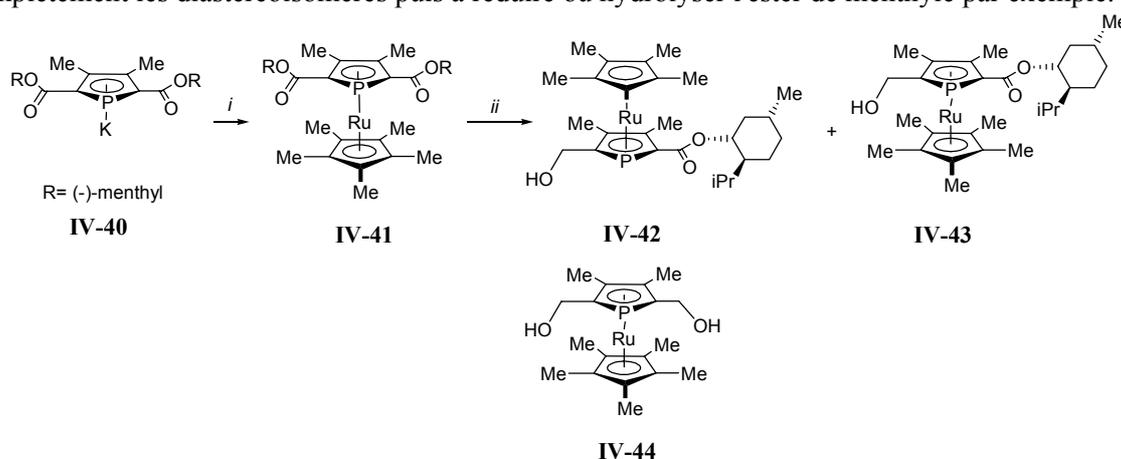
Les ligands liés à un support connaissent un intérêt grandissant à la fois pour des raisons de recyclabilité^[40] mais aussi de sélectivités améliorées. Par exemple, un lien peptidique peut améliorer la chimiosélectivité de la réaction d'oxydation d'alcènes par un complexe de manganèse porphyrine^[41]. Le phospharuthénocène **IV-14** possède encore un site libre sur le carbone en α du phosphore et cette position devrait être assez facilement fonctionnalisable, par trifluoroacétylation par exemple (Figure IV-18).

Une première approche directe a échoué en raison de la dégradation du phospharuthénocène phosphine **IV-14** dans les conditions de catalyse par $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Le carbocation **III-18** est le produit de dégradation qui est formé. Comme il semblait possible que l'acylium CF_3CO^+ puisse réagir avec le groupement $-\text{PR}_2$, la protection du doublet du phosphore a été réalisée par boration pour donner **IV-38**. La trifluoroacétylation est alors possible, moyennant l'ajout d'un agent piégeant les protons se formant au cours de la réaction. En l'absence de piège, l'acide formé engendre la déboration de la phosphine borane **IV-38** qui ensuite n'est pas stable dans les conditions réactionnelles. Dans un premier temps une autre phosphine borane a été utilisée pour concurrencer la déprotection de **IV-38**. La triméthylphosphine borane, la diphénylphosphine borane et la triphénylphosphine borane ont été testés et cette dernière a donné les meilleurs résultats. Malgré un rendement modeste (le recyclage du réactif est très facile néanmoins étant donné la facilité de séparation par chromatographie), le phospharuthénocène **IV-39** a pu être préparé. Des étapes d'élaboration ultérieures pourraient permettre de préparer l'acide qui pourrait être ensuite lié à une chaîne peptidique par exemple.



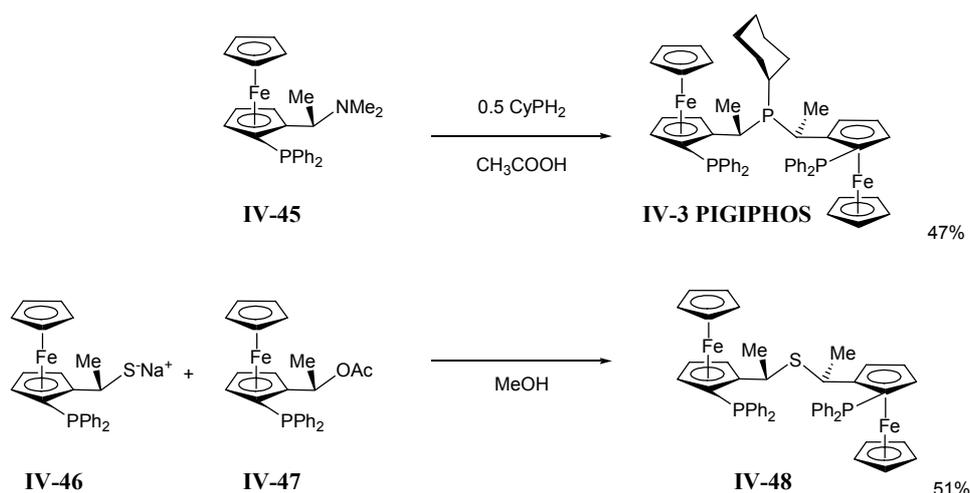
Cet exemple reste une simple démonstration (certes compliquée) pour montrer qu'une fonctionnalisation ultérieure d'un phospharuthénocène énantio pur est possible.

Parallèlement à ce travail, une approche radicalement différente a été mise au point au laboratoire par Klankermayer pour préparer des phospharuthénocènes bifonctionnels^[23]. Lors de la réduction des esters des phospharuthénocènes ester de menthyle, la vitesse de réaction est assez différente selon la stéréochimie du diastéréomère (cf Chapitre III). Le phospharuthénocène bis(ester de menthyle) **IV-41** a donc été préparé à partir du phospholure **IV-40**. Des essais de réduction diastéréosélective ont ensuite été menés et des conditions optimisées permettent alors d'obtenir un excès diastéréoisomérique de 25 % en faveur de **IV-42** en évitant toute double réduction qui donnerait le diol non chiral **IV-44**. L'alcool enrichi **IV-42** peut ensuite être transformé en phospharuthénocène phosphine. Il resterait ensuite à séparer complètement les diastéréoisomères puis à réduire ou hydrolyser l'ester de menthyle par exemple.



2. Complexes bis(phospharuthénocènes)

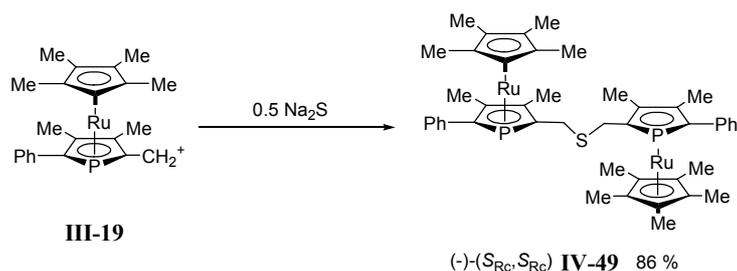
Dans un ligand comme "Pigiphos" **IV-3**^[42] deux unités ferrocénylméthyl- sont pontées par un groupe cyclohexylphosphine. Entres autres, des complexes de Pigiphos-Ni(II) catalysent la réaction d'acétalisation avec de bonnes activités^[43] et la réaction d'hydrophosphination du méthacrylonitrile avec des énantiosélectivités allant jusqu'à 94 %^[44]. Le ligand S-Pigiphos **IV-48** a été préparé par la même équipe par réaction du thiolate **IV-46** avec l'acétate **IV-47** dérivé de l'amine d'Ugi **I-106**^[3].


Figure IV-20 : Préparation de Pigiphos et S-Pigiphos

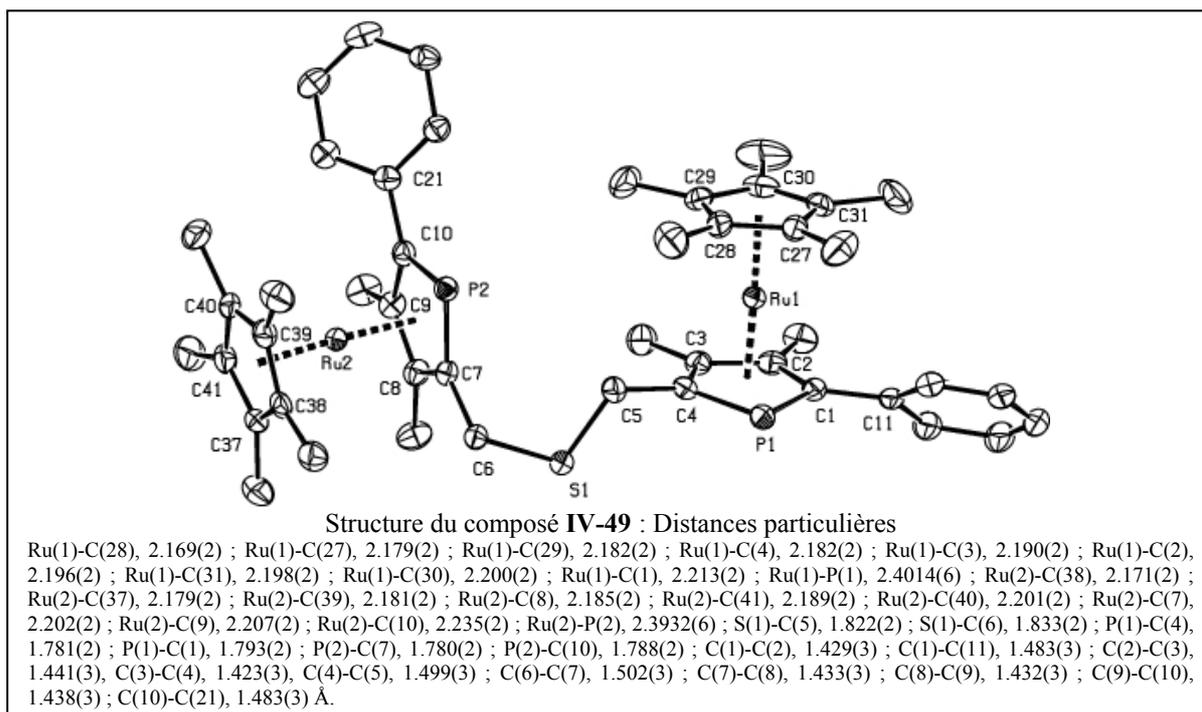
L'incorporation de deux unités phospharuthénocène dans un même complexe permettrait de synthétiser un ligand comportant deux phosphores sp^2 dans un environnement chiral. Idéalement, le complexe chélatant présenterait ainsi deux phosphores électroattracteurs qui pourraient servir de ligands dans un complexe métallique de type acide de Lewis chiral. Compte tenu de l'importance de la catalyse asymétrique par les acides de Lewis chiraux^[45] ce type de structure était une cible intéressante.

Au chapitre III les couplages réducteurs du cation phospharuthénocène méthylum **III-19**, par Na/Hg ou par le cobaltocène, ont permis de former les premiers ligands de ce type composés de deux phospharuthénocènes. Cependant ce mode de synthèse n'est pas très sélectif (mélange de produits **III-20**, **III-21** et **III-22** et rendements modérés). Une démarche semblable à celle utilisée pour les ligands de type Pigiphos a été suivie.

La réaction du cation phospharuthénocène méthylum **III-19** avec un demi-équivalent de sulfure de sodium, en présence de l'éther couronne 18C6 (pour solubiliser Na_2S dans le dichlorométhane) mène au produit **IV-49** attendu. Ce dernier est purifié par cristallisation dans un mélange dichlorométhane/méthanol puis isolé sous forme de cristaux jaune-pale stables à l'air avec 86 % de rendement. On peut noter que les deux unités couplées (S_{RC})-**III-19** sont énantiopures et ainsi seul l'énantiomère ($S_{\text{RC}}, S_{\text{RC}}$)-**IV-49** est obtenu ce qui évite tous les problèmes liés à la séparation de diastéréomères *rac* et *meso*.


Figure IV-21

La diffraction des rayons X sur les monocristaux obtenus a permis de confirmer la structure.



Parallèlement, Klankermayer a réalisé la réaction du cation **III-19** avec un équivalent de PhPH_2 puis une déprotonation par NaOH qui donne le complexe **IV-51**. Celui ci peut à nouveau réagir sur un équivalent de cation **III-19**. Après déprotonation le produit de couplage attendu **IV-53** est isolé avec un rendement de 60%^[23]. Cette réaction a aussi été réalisée pour préparer l'analogue phospharuthénocène **IV-52** avec un rendement de 50%. La diffraction des rayons X sur un monocristal du phospharuthénocène **IV-53** a permis de confirmer la structure du produit.

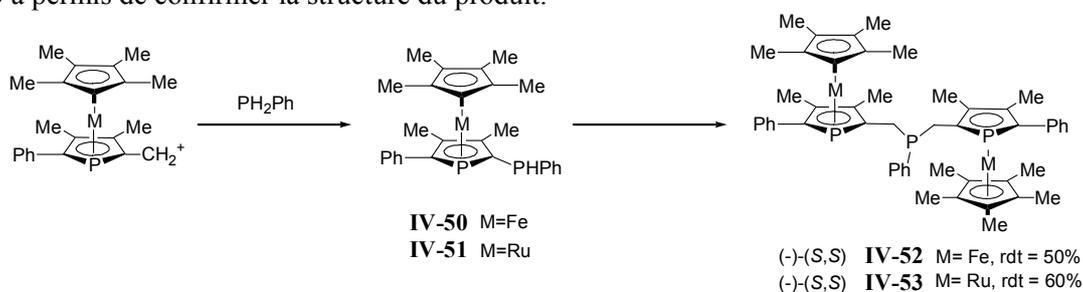


Figure IV-22

Enfin une tentative de couplage de deux phospharuthénocènes par un pont éthylénique rigide **IV-57** a échoué. La triphénylphosphine réagit avec le carbocation pour donner le sel de phosphonium **IV-54** qui peut être déprotoné sur le carbone en α par le bis-triméthylsilylamidure de potassium ; ceci génère l'ylure **IV-55**^a. Au laboratoire, Stankevič a montré dans un travail ultérieur que la réaction de **IV-55** avec le formaldéhyde permet de préparer le phospharuthénocène porteur d'un groupement vinyl **IV-56** avec un rendement de 76 % (sur deux étapes)^[35]. En revanche, la réaction avec un fragment phospharuthénocène aldéhyde **III-45** n'a pas été concluante dans les conditions testées, probablement en raison de contraintes stériques.

^a Par la suite, Stankevič a obtenu de meilleurs rendements avec *n*-BuLi^[35].

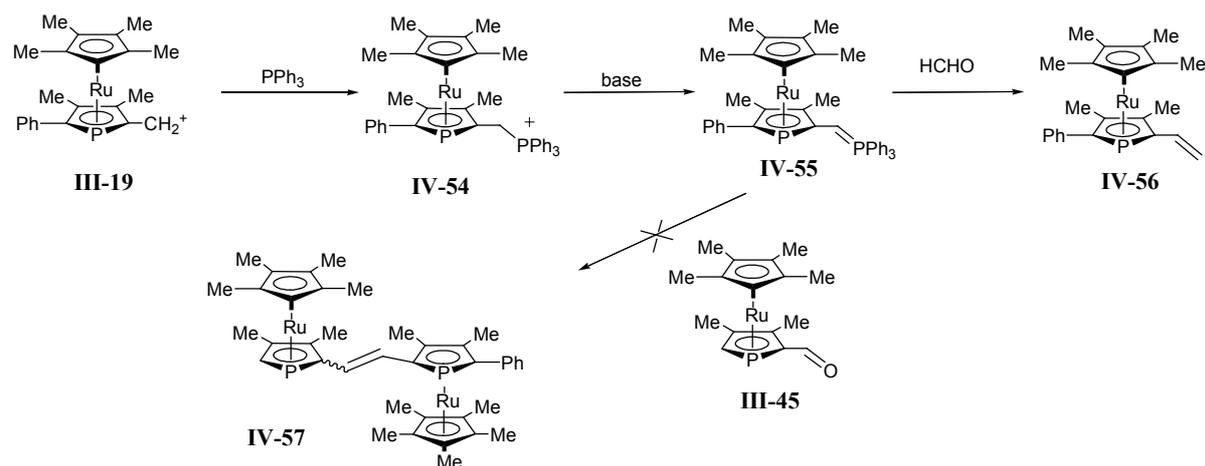


Figure IV-23

3. Phospharuthénocènes oxazolines

Les oxazolines font partie des structure privilégiées en catalyse asymétrique^{[46] [47]}. Les ligands mixtes phosphines oxazolines ont donné d'excellents résultats en alkylation allylique^[48]. Combinées au squelette phosphaférocène, les ligands phosphaférocènes oxazoline se sont montrés les meilleurs parmi ceux testés pour la formation de pyrazolidinones mono et bicycliques par cycloadditions [3+2] catalysées au cuivre^[49, 50] ainsi que pour la synthèse de β -lactames par des réactions de Kinugasa^[51].

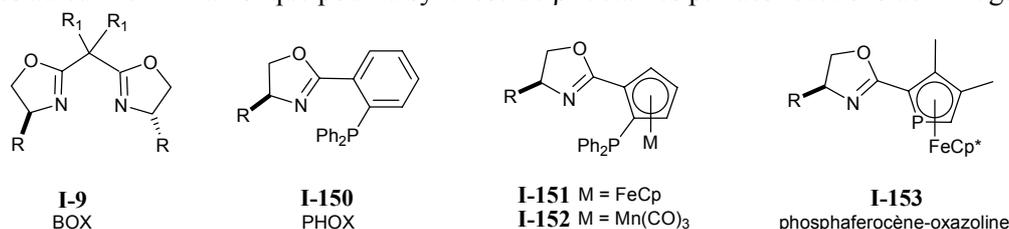


Figure IV-24

A la différence des ligands courants comme BOX **I-9**^[52] et PHOX **I-150** (cycle à 6 avec le métal), les ligands phosphaférocène oxazolines publiés ont un atome de moins sur la chaîne entre les deux atomes coordinants ; ils sont donc plus tendus. La préparation d'un phospharuthénocène oxazoline avec un atome de carbone en plus sur le pont semblait un objectif intéressant. Une méthode d'homologation du cation phosphamétalloène méthylum **III-19** est tout d'abord présentée. Par la suite la préparation de deux phospharuthénocènes oxazolines est décrite.

3.1. Homologation du carbocation III-19

La réaction du carbocation phospharuthénocène méthylum **III-19** avec le cyanure de potassium (en présence de l'éther couronne 18C6 pour solubiliser KCN dans le dichlorométhane) mène au phospharuthénocène acétonitrile **IV-62** qui est isolé sous forme d'un solide jaune pâle stable à l'air avec un rendement de 72 %^a. L'hydrolyse du [2-(diphénylphosphino)ferrocényl]-acétonitrile **IV-60** a été décrite dans la littérature^[53]. Elle a été effectuée par KOH dans un mélange éthanol/eau au reflux pendant 24 h. Ces conditions appliquées à **IV-62** donnent le phospharuthénocène acide acétique **IV-63** sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 81 % (Figure IV-25). Lors d'une hydrolyse partielle, il a été possible d'isoler l'amide **IV-64** avec un rendement d'environ 5%. Des conditions d'hydrolyse en milieu acide (TMSCl/EtOH au reflux) sont inopérantes.

^a sans optimisation.

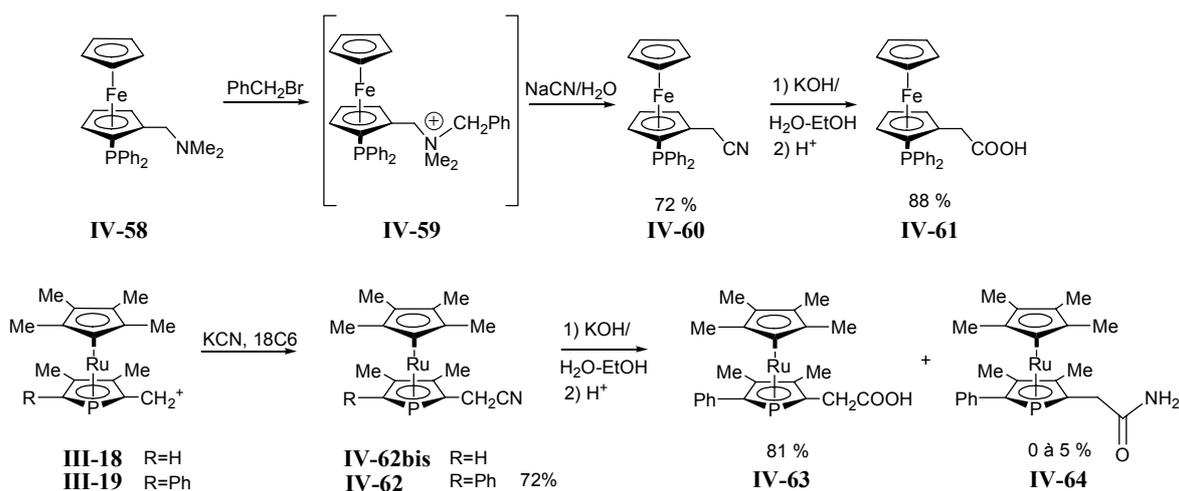


Figure IV-25

La bonne stabilité en milieu basique (réaction réalisée dans KOH, EtOH/H₂O à 100 °C) complète les résultats du chapitre précédent concernant la stabilité des phospharuthénocènes en milieu acide (CF₃SO₃H, 125 °C).

L'intermédiaire **IV-63** avait été préparé en vue de la synthèse d'oxazolines. Cependant il pourrait aussi avoir un intérêt en lui-même comme ligand mixte phosphine/acides carboxyliques. Un mode de coordination hémilabile de ligands tels que les acides phosphinocarboxyliques, où le carboxyle faiblement coordonnant pourrait protéger un site de coordination vacant dans un intermédiaire catalytique, a été suggéré^[54].

3.2. Synthèse des oxazolines

Les méthodes de préparation des oxazolines sont nombreuses et ont été passées en revue^[55]. Les phosphamétalloènes acide carboxylique **IV-63**, **III-31** et acétonitrile **IV-62** semblent les briques de départ les plus adéquates.

Disposant d'un accès aisé au nitrile **IV-62** la condensation directe en présence d'un acide de Lewis est une méthode intéressante^[56]. Selon la procédure décrite par Bolm *et al*^[57], en présence de (*S*)-valinol et de chlorure de zinc aucune réaction n'est observée après 24 h au reflux du chlorobenzène. Une hydrolyse acide du nitrile^[58] ne permet pas de former l'iminoéther **IV-65** qui aurait pu ensuite réagir sur un aminoalcool. La formation de **IV-65** par le méthanolate de sodium catalytique n'est pas non plus observée alors que cette méthode avait permis la synthèse de nombreuses pyridines oxazolines (Figure IV-26)^[59].

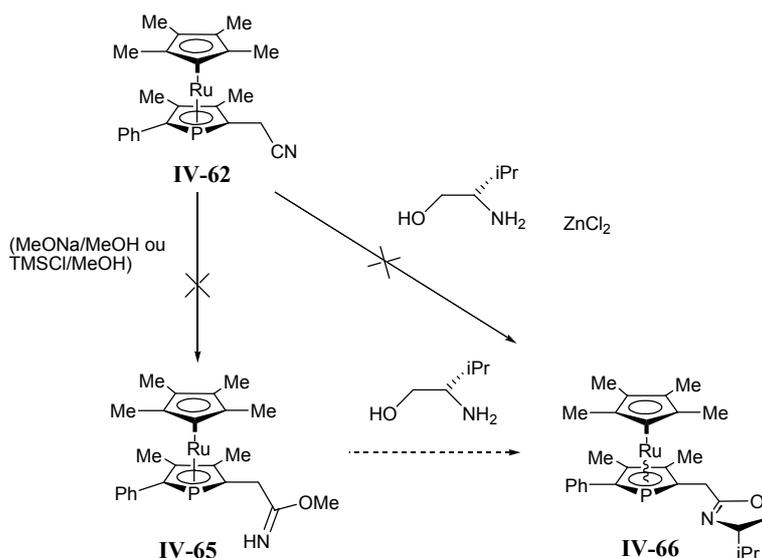
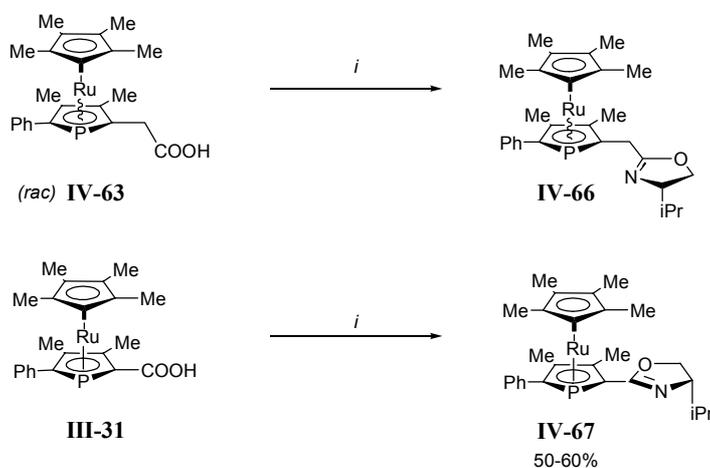


Figure IV-26

Comme le nitrile **IV-62** semble trop peu réactif, les phospharuthénocènes acide carboxylique **III-31** et **IV-63** ont été utilisés. Bien que l'approche multi-étape (formation de l'amide puis cyclisation) offre souvent de meilleurs rendements^[55], nous avons choisi de suivre, dans un premier temps, la méthode de Vorbrüggen où aucun intermédiaire ne doit être isolé^[60, 61].

Après purification, le phospharuthénocène oxazoline **IV-67** a été isolé sous forme d'une huile visqueuse incolore avec un rendement d'environ 60%. Il a été caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et par spectrométrie de masse. Pour le phospharuthénocène homologué **IV-66** les premiers essais ont été effectués avec l'acide homologué **IV-63** racémique et en raison d'un produit secondaire^a les diastéréoisomères formés n'ont pas pu être obtenus et caractérisés à l'état pur.


 Figure IV-27 : i) PPh_3 (3eq), (S) -Valinol, CCl_4 (3eq), Et_3N (3eq), pyridine/ CH_3CN , 24h, TA.

Pour les phosphacymantrènes, cette méthode ne donne pas de résultats concluants, probablement en raison de la coordination de la triéthylamine sur le phosphore (voir note^ε en fin de chapitre).

^a ce dernier n'a pas pu être formellement identifié.

4.6. Phospharuthénocènes biaryles

Un premier complexe de cette famille de phospharuthénocènes avait été préparé par l'auteur dans un travail antérieur^[62]. L'expérience acquise dans le domaine de la résolution des phospharuthénocènes et de leur réactivité nous a conduit à élaborer des phospharuthénocènes ayant une structure analogue à des squelettes biaryliques. Après avoir rappelé l'intérêt de ligands ayant une telle structure, de nouveaux développements de la chimie des phospharuthénocènes biaryles sont présentés dans ce sous chapitre.

4.6.1 Introduction

Grâce à leur excellent pouvoir d'organisation de l'espace, les squelettes biaryles à chiralité axiale ont donné de nombreux ligands performants en catalyse asymétrique. Un des procédés les plus connus est l'isomérisation de la géranylamine par Takasago avec un complexe rhodium-BINAP^[63]. A une première génération de ligands de symétrie C_2 , ont succédé de nouveaux ligands substitués différemment sur les cycles parmi lesquels on peut citer MOP II-7^[64-66], MAP IV-71^[67-70], NOBIN IV-70^[71-73], Quinap IV-72^[74, 75], etc.^[76, 77].

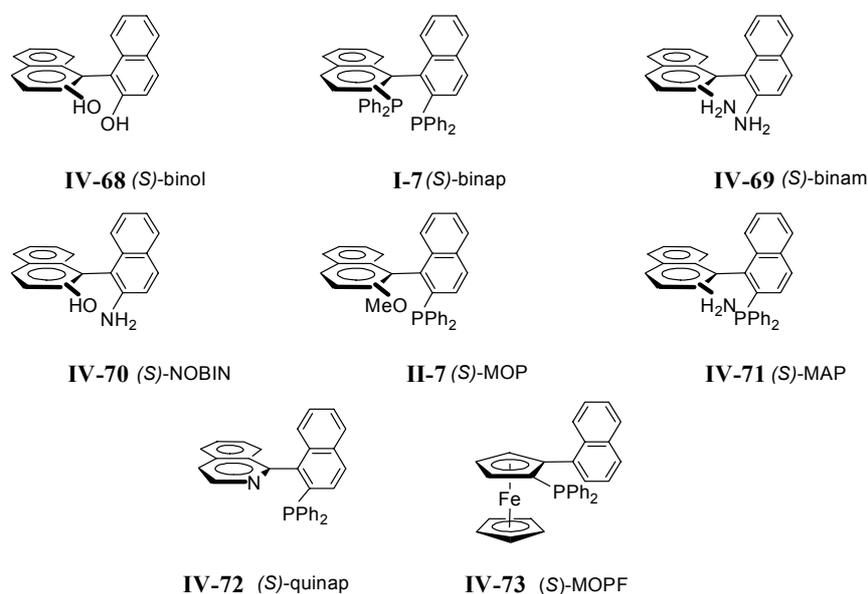


Figure IV-28

Le ligand MOPF IV-73 porteur d'un naphthalène non fonctionnalisé a montré d'excellentes performances pour la réaction d'hydrosilylation asymétrique catalysée par un complexe de palladium (Figure IV-29)^[78]. Cette famille de ligands combine la chiralité planaire du métalloène phosphine et la chiralité axiale de groupements aryles, dont la rotation est plus ou moins facile selon l'encombrement. La meilleure sélectivité est obtenue avec le p-MeO-C₆H₄ combinant richesse électronique et grande liberté à la rotation. L'environnement plus rigide engendré par le dérivé naphthyle n'améliore pas la sélectivité mais augmente de façon importante les fréquences de rotation. Le design du ligand a permis de mettre au point un système catalytique extrêmement rapide (TOF supérieure à 180 000 h⁻¹) tout en conservant une bonne sélectivité (*ee* = 69%)^[78]. Avec de telles fréquences, il devient possible d'envisager des applications industrielles pour cette réaction^[6].

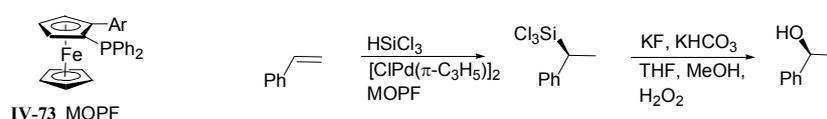


Figure IV-29

| | Ar | mol% Pd, [mol% ligand] | T (°C) | Temps de réaction | Conversion | ee (%) |
|---|-------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|------------|--------|
| 1 | p-MeO-C ₆ H ₄ | 0.1, [0.2] | 20 | 5.5 h | 100 % | 90 |
| 2 | 1-naphtyl | 0.1, [0.14] | 20 | 20 s | 100 % | 69 |

Tableau IV-2 : Conversion et sélectivité en fonction du ligand^[78].

La préparation du phospharuthénocène méthoxynaphtyle racémique (*rac*)-**II-10** avait été réalisée au cours du travail de DEA. Néanmoins sa caractérisation était incomplète et aucune fonctionnalisation ultérieure n'avait été réalisée. Afin de résoudre la chiralité planaire, une première approche était basée sur la résolution par un complexe de palladium de type Wild^[79] mais en raison du manque de reproductibilité des conditions de cristallisation cette voie n'a pas été poursuivie. D'autre part, bien que la résolution cinétique mise au point pour la Quinap **IV-72** par exemple^[75], soit toujours possible, la méthode reste onéreuse.

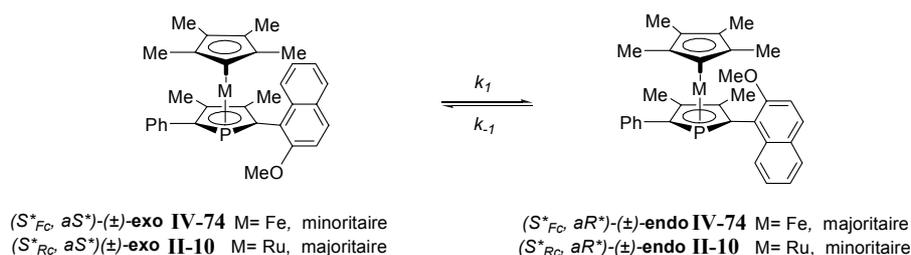


Figure IV-30 : Échange entre les formes *endo* et *exo* par rotation autour de la liaison phospholyle-naphtyle. Les configurations relatives des stéréocentres sont définies selon la convention utilisée par Wild^[80]

Les premiers résultats sur ces complexes avaient notamment montré que le phospharuthénocène méthoxynaphtyle (*rac*)-**II-10** existe sous forme de deux rotamères en échange. Contrairement aux édifices atropisomères où deux cycles à 6 chaînons sont joints (BINAP par exemple), il y a des précédents dans la littérature où la racémisation est facilitée lorsqu'un des deux cycles est substitué par un cycle à 5^[81].

Un objectif intéressant était d'essayer de fixer la conformation de la chiralité axiale en introduisant un groupement encombrant sur le naphthalène. Il serait ainsi possible de préparer un ligand biarylique atropisomérique combinant chiralité planaire et chiralité axiale.

Dans un premier temps, une meilleure compréhension du système impose une caractérisation plus précise de ces espèces, notamment en ce qui concerne leur comportement dynamique. D'autre part la synthèse du complexe **IV-74** (M= Fe) n'avait été qu'ébauchée (réaction d'un phospholure non isolé avec [FeCp*(*acac*)]), elle a donc été mise au point avec le précurseur [FeCp*Cl]_n. Ainsi une étude comparée des comportements dynamiques de ces deux espèces a pu être entreprise.

4.6.2. Caractérisation RMN et structurale

Les attributions complètes des signaux ¹H dans les deux phospharuthénocènes en équilibre (*rac*)-*endo*-**II-10** et (*rac*)-*exo*-**II-10** ont été réalisées par une série d'expériences RMN COSY, HMQC et HMBC. Le proton H₈ du cycle naphthyle a un déplacement chimique remarquable $\delta(^1\text{H}, \text{C}_6\text{D}_6) = 9.86$ ppm pour la forme *exo* (majoritaire) et 8.00 ppm pour la forme *endo* (minoritaire). Ce déblindage important dans la forme *exo* est bien connu pour ce proton dans ce type de structure^[78, 82]. Les résultats d'expériences NOESY sélectives^[83] sont les suivants :

- un effet nOe important est observé entre les protons du méthoxy et les protons méthyles du Cp* dans la forme *endo* (Figure IV-32)
- un effet nOe important est observé entre le proton H₈ et les protons méthyles du Cp* dans la forme *exo* (Figure IV-33)

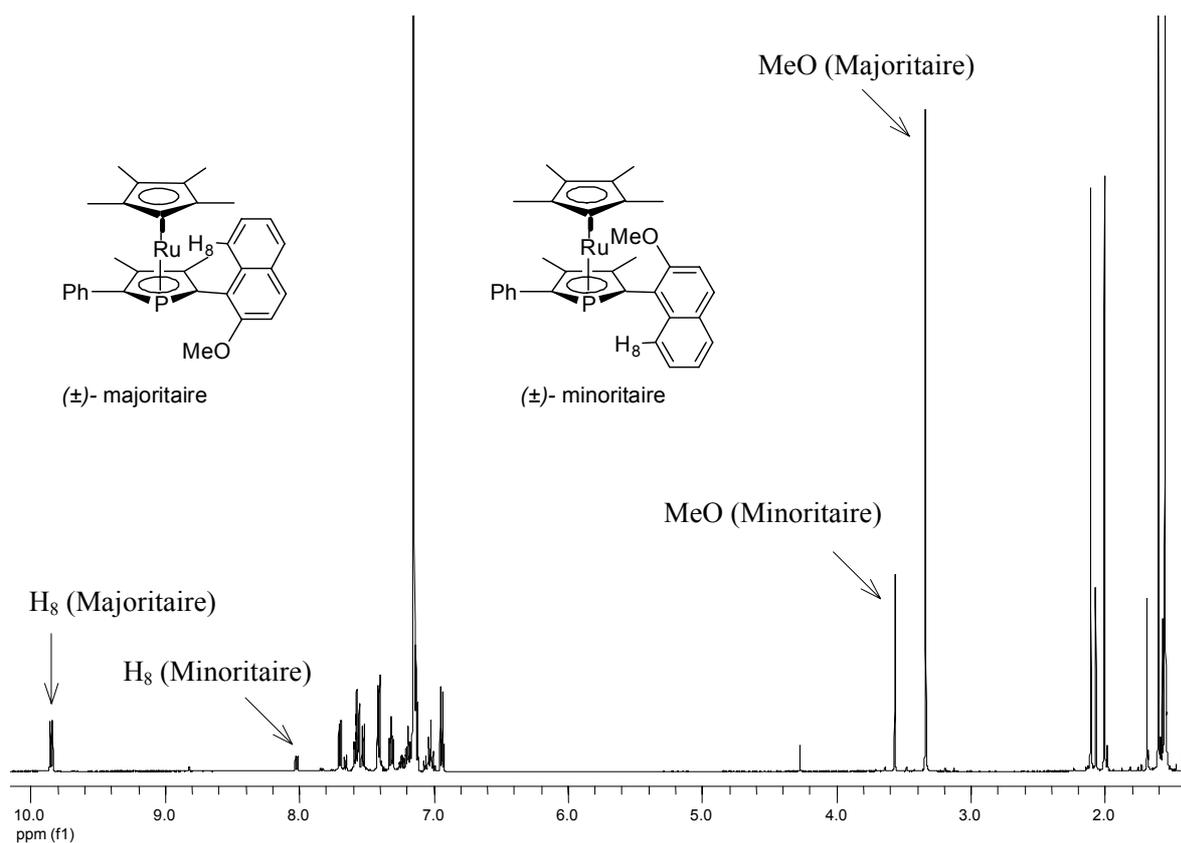


Figure IV-31 : Spectre du mélange des rotamères *(rac)*-endo-II-10 et *(rac)*-exo-II-10 dans C_6D_6 . Mise en évidence de l'écart de déplacement chimique du proton H_8 entre les deux formes ($\Delta\delta=1.8$ ppm).

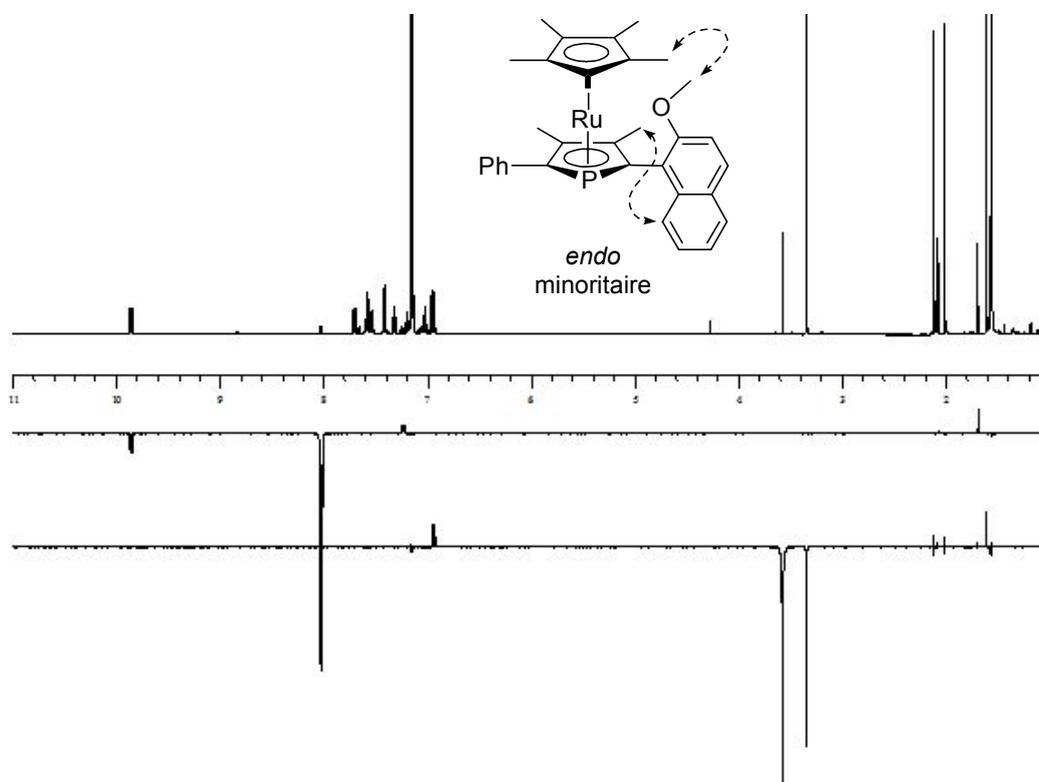


Figure IV-32 : de haut en bas, 1) spectre du mélange des deux rotamères, 2) irradiation du proton H_8 de l'isomère minoritaire, 3) irradiation du méthyle du MeO de l'isomère minoritaire. L'échange se manifeste par un pic d'échange négatif et l'effet nOe par un pic positif. Les effets nOe entre H_8 et un méthyle du cycle phospholyle et entre le méthoxy et les méthyles du Cp^* confirme la position relative du groupement méthoxynaphtyle.

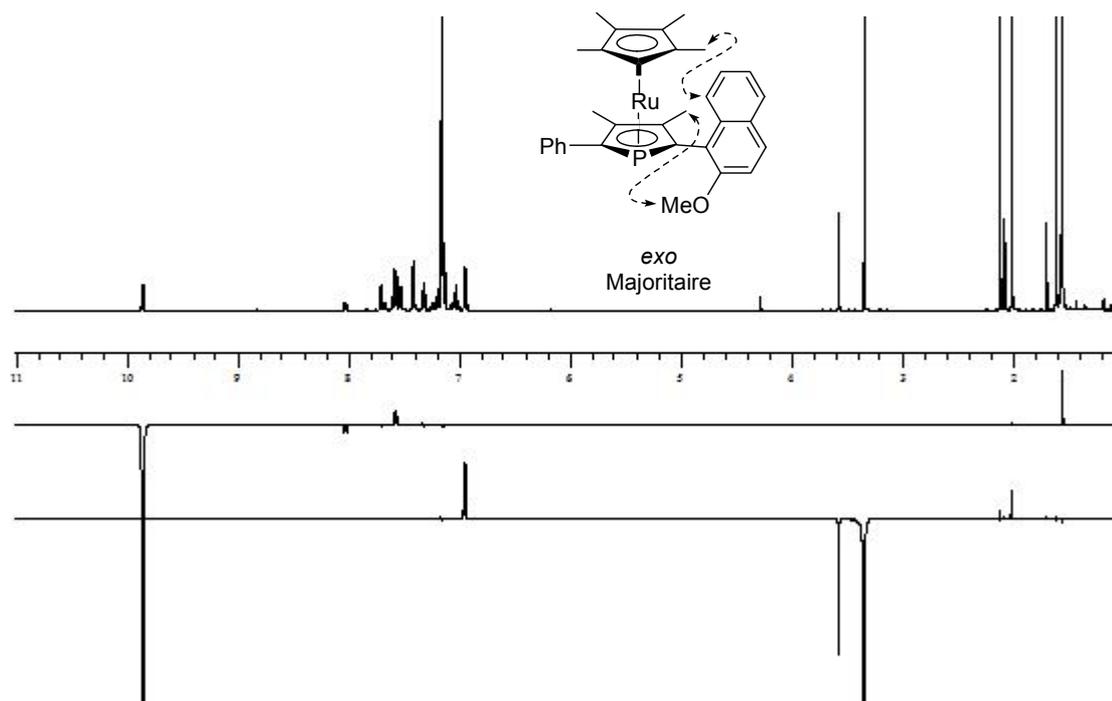
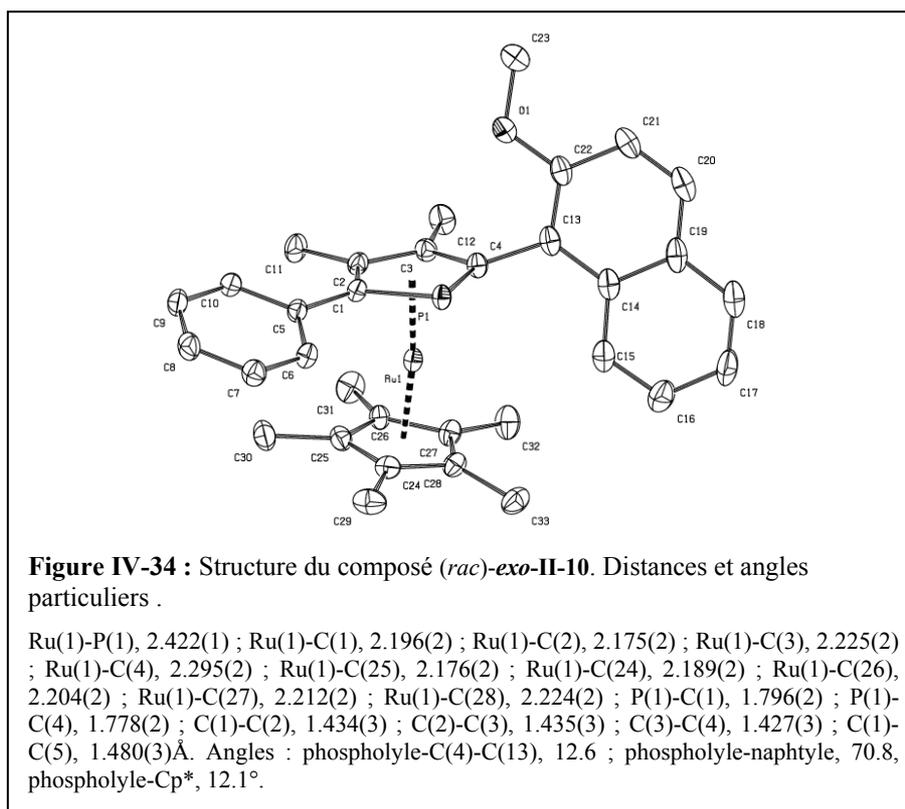


Figure IV-33 : de haut en bas, 1) spectre du mélange des deux rotamères, 2) irradiation du proton H_8 de l'isomère majoritaire, 3) irradiation du méthyle du MeO de l'isomère majoritaire. Les effets nOe entre H_8 et les méthyles du Cp* et entre le méthoxy et un méthyle du phospholyle confirme la position qui est la même que dans la structure aux rayons X.

Antérieurement, les cristaux du phospharuthénocène méthoxynaphtyle (*rac*)-*exo*-II-10, avaient été obtenus dans un mélange dichlorométhane/méthanol. Un seul type de cristaux était observable sous la loupe binoculaire ce qui laissait penser qu'un seul rotamère avait cristallisé^[62]. Cette hypothèse a été confirmée en suivant un mode opératoire précédemment décrit^[84]. Le composé (*rac*)-II-10 microcristallin est dissout dans le dichlorométhane à -80°C . En prenant immédiatement une RMN à cette même température, nous avons pu constater la présence du seul rotamère (S^*_{Rc} , aS^*)-(\pm)-*exo* (^3P , DCM, -80°C : $\delta = -25.8$ ppm). L'isomérisation se produit peu à peu lorsque l'échantillon est ramené vers la température ambiante dans la sonde de l'appareil de RMN (second isomère (S^*_{Rc} , aR^*)-(\pm)-*endo* (^3P , DCM, 25°C , $\delta = -20.8$ ppm). L'isomère *exo* majoritaire en solution est donc celui qui cristallise préférentiellement. Cette observation confirme les résultats des expériences de NOESY qui avaient elles aussi montré que l'isomère majoritaire est celui de conformation *exo*.

Sur la structure obtenue par diffraction des rayons X, la rotation du groupe méthoxynaphtyle autour de la liaison C(4)-C(13) (en figeant le reste de la géométrie), donne comme plus court contact pour C(12)-O(1) une distance de 1.61 Å ; contre 2.02 Å comme plus court contact entre C(12) et C(15) et 2.76 Å entre C(12) et C(32). La déviation de la liaison C(4)-C(13) par rapport au plan moyen défini par les quatre atomes de carbones du phospholyle {C(1) à C(4), noté C(1-4)} est de 12.6° , ce qui est légèrement inférieur à la déviation de 17.4° observée pour le dérivé II-16 porteur d'un groupement très encombrant triisopropylsilyl. Cette déviation, l'angle de 12.1° entre les plans moyens C(1-4) et du Cp* (C(24-28)) (contre 9.2° dans le cas du dérivé TIPS) ainsi que le positionnement du naphthyle entre deux méthyles du Cp* soulignent les contraintes stériques dans la structure.

Bien que nous ne disposions pas de la structure aux rayons X du phosphaférocène (*rac*)-IV-74, l'attribution de la conformation a été réalisée par analogie avec le ruthénium (les deux séries de spectres RMN étant assez voisines). Dans ce cas la forme majoritaire est la forme (*rac*)-*endo*-IV-74.



Pour quantifier l'échange entre deux formes d'une même molécule, différentes méthodes de caractérisation sont possibles en fonction de la constante de vitesse (l'analyse dite "line shape analysis" permet de déterminer par exemple des constantes de vitesses entre 1 et 10^4 s^{-1})^[85]. Dans le cas des phospharuthénocènes étudiés, la finesse des pics et les premières expériences EXSY 2D ^1H qualitatives avaient montré que la constante de vitesse se situait vraisemblablement entre 10^{-2} et 10^{-1} s^{-1} ce qui validait l'utilisation de la méthode de détermination par RMN EXSY (utilisable entre 10^{-2} et 10^2 s^{-1})^[85].

Pour évaluer la vitesse d'échange, une seule expérience à un temps de mélange bien choisi est en principe suffisante^[86, 87], mais une approche plus complète se basant sur plusieurs expériences à des temps de mélange différents permet de minimiser l'erreur^[88] et d'évaluer les erreurs systématiques commises beaucoup plus facilement^[86].

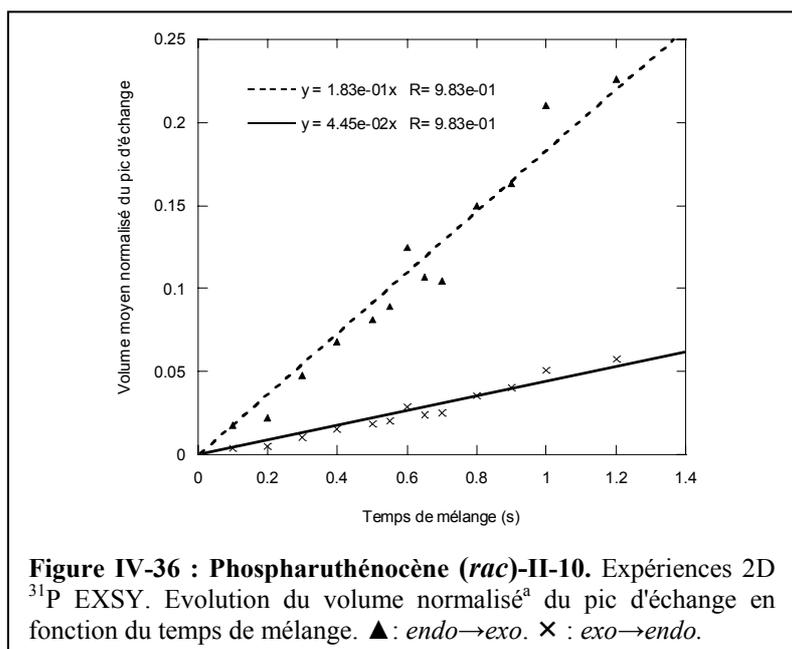
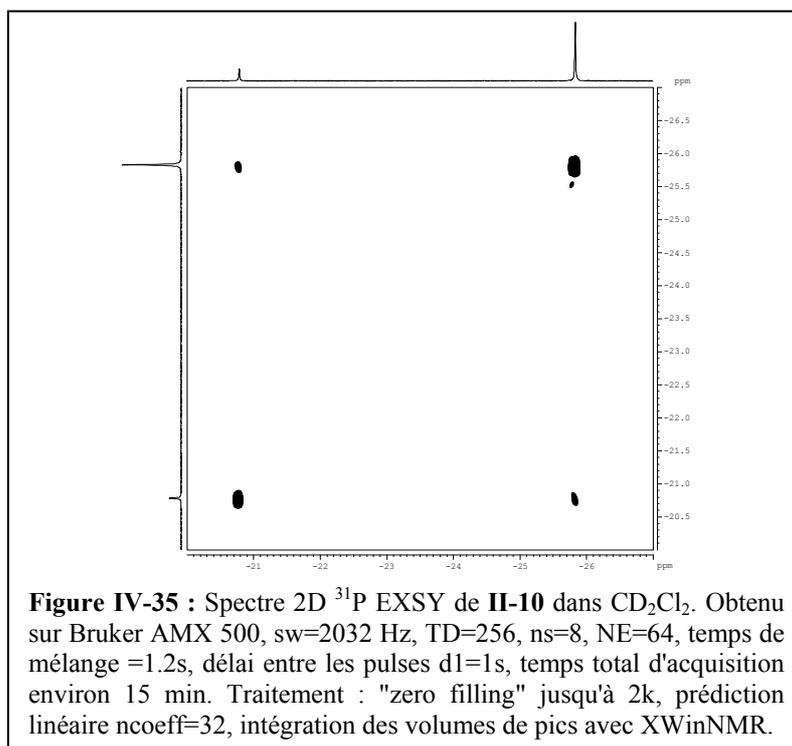
4.6.3. Evaluation de la barrière énergétique de la rotation du groupement méthoxynaphtyle des phosphamétalloènes II-10 et IV-74

a) Expériences EXSY 2D ^{31}P

La dispersion des pics d'un proton dans les deux rotamères *endo* et *exo* de (*rac*)-II-10 et (*rac*)-IV-74 étant importante, l'expérience a priori la plus facile à réaliser est une expérience 2D ^1H EXSY. En effet la séquence de pulse dans cette expérience est identique à celle de 2D ^1H NOESY ; en plus du transfert d'aimantation lié à l'échange, l'effet nOe avec d'autres protons spatialement proches (en $1/r^6$, avec r distance entre les deux noyaux) induit ainsi un facteur de relaxation supplémentaire et ce dernier pourrait donc interférer avec le phénomène étudié. Cependant, pour des temps de mélanges faibles, seuls les termes du premier ordre sont pris en compte pour le calcul de la constante de vitesse et avec cette approximation, les termes de relaxation n'interviennent pas (la validité de cette approximation est discutée dans l'annexe 1). Néanmoins, l'avantage d'utiliser un hétéroélément est la simplicité des spectres obtenus c'est pourquoi, lorsque cela est possible les expériences d'EXSY sont conduites sur d'autres noyaux comme ^{13}C ^[89], ^{11}B ^[90], ou ^{31}P ^[90] qui ne sont pas connus pour donner d'effets nOe venant s'ajouter au phénomène étudié.

Les signaux de l'atome de phosphore sont bien séparés entre les deux rotamères, et le noyau ^{31}P offre une bonne sensibilité (6.6 % de celle du proton)^[91] ce qui autorise de multiples expériences 2D à temps de mélange différents. Une séquence de pulses précédemment décrite a été adaptée et implémentée^[85].

Dans le dichlorométhane, les signaux ^1H du proton H_8 sont peu séparés mais la séparation des signaux des phosphores est bonne ($\Delta\delta\{^{31}\text{P}, \text{DCM}\} = 5 \text{ ppm}$). La bonne solubilité dans ce solvant permet de maximiser la concentration et ainsi de limiter le nombre de scans et le temps requis sur le spectromètre. Une série de 13 expériences a été réalisée avec des temps de mélange variant de 0.1 à 1.2 s. Un résultat typique d'une série d'expériences est présenté Figure IV-36.



L'analyse des données et le calcul des constantes de vitesses ont été réalisés selon le protocole habituel décrit en détail dans la littérature^[89, 92] et détaillé à nouveau par la suite par Willem *et coll*^[90]. Le tracé du volume normalisé du pic hors diagonale en fonction du temps de mélange donne une droite dont le coefficient directeur est égal à la constante de vitesse de l'échange. La légère dispersion des points ici observée est causée par faible nombre de scans enregistrés (8 par ligne). La réaction étant du premier ordre, le temps de demi-vie $t_{1/2}$ est proportionnel à l'inverse de la constante de vitesse k (Equation 1):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Equation 1})$$

La barrière de rotation est obtenue à partir de l'équation d'Eyring simplifiée qui néglige les effets de temps de corrélation :

$$\Delta G_{ij}^\ddagger = RT \cdot \ln[(k_B \cdot T)/(k_{ij} \cdot h)]$$

La valeur de la constante d'équilibre calculée d'après l'équation 2 ($K_{th}=0.247$), et la valeur mesurée expérimentalement par intégration des pics ($K_{obs} = 0.230$) sont très proches.

$$K = \frac{[m]}{[M]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{Equation 2})$$

| 298 K, CD ₂ Cl ₂ | 10 ² .k (s ⁻¹) | ΔG [‡] (kJ.mol ⁻¹) | t _{1/2} (s) |
|---|---------------------------------------|---|----------------------|
| k ₁ : majoritaire → minoritaire | 4.4 ± 0.7 | 80.7 ± 0.4 | 16 |
| k ₋₁ : minoritaire → majoritaire | 18 ± 2 | 77.2 ± 0.3 | 3.9 |

Tableau IV-3 : Constantes de vitesse et barrières d'énergies caractérisant la rotation du naphthyle dans **II-10**.

b) Expériences ¹H.

Les expériences de 2D ³¹P EXSY ont donc permis une évaluation précise de la constante de vitesse de rotation du groupement naphthyle dans (*rac*)-**II-10**. Cependant, le nombre de scans étant limité le rapport signal sur bruit moyen entraîne une légère dispersion des points par rapport à la droite idéale. Afin d'avoir une série de données avec une dispersion moins importante, deux possibilités se présentaient : soit reproduire les expériences ³¹P en augmentant le nombre de scans (au minimum en doublant) et/ou en augmentant la résolution (notamment dans la direction t₁), soit en changeant de noyau et en réalisant une série d'expériences ¹H EXSY, qui sont nettement moins longues (de l'ordre de la minute par expérience). 22 expériences 1D ¹H EXSY ont été réalisées pour le phospharuthénocène (*rac*)-**II-10** et 7 expériences 2D ¹H EXSY pour le phosphaférocène (*rac*)-**IV-74**. Dans les deux cas, le solvant C₆D₆ a été choisi en raison de l'éclatement des signaux aromatiques qu'il provoque. Comme signalé précédemment, les protons H₈ sont ainsi dans une zone libre de tout autre signal.

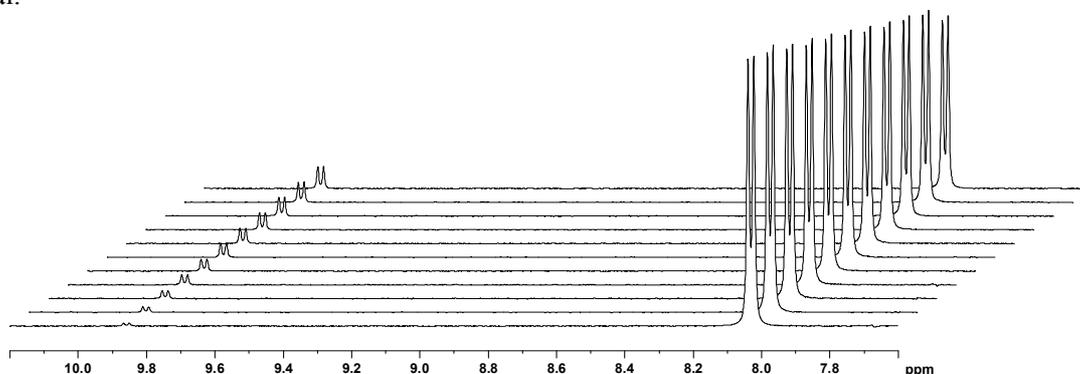


Figure IV-37 : Phospharuthénocène *endo*-**II-10**. Série de spectres montrant le transfert d'aimantation suite à l'excitation sélective du proton H₈ minoritaire à 8.1 ppm. Les temps de mélange augmentent de l'avant vers l'arrière de 0.1 à 1.2 s. (Pour des raisons graphiques, les spectres ont été inversés et les pics normalement négatifs apparaissent positifs sur cette figure).

Pour les expériences 1D, une séquence "double pulsed field gradient spin echo"^[83, 85] a été utilisée. L'avantage d'utiliser une telle séquence par rapport aux méthodes historiques de "nOe difference" est la très grande qualité et la clarté des spectres obtenus. L'excitation est parfaitement sélective, et les spectres obtenus ont un excellent rapport signal sur bruit avec uniquement des pics liés aux effets nOe et d'échange. Ici, l'inversion sélective du proton H₈ a été utilisée comme source lors du transfert de moment magnétique pendant le temps de mélange. Pour les deux conformères *endo* et *exo*, une collection de 11 spectres a été accumulée avec des temps de mélange variant entre 0.1 et 1.2 secondes.

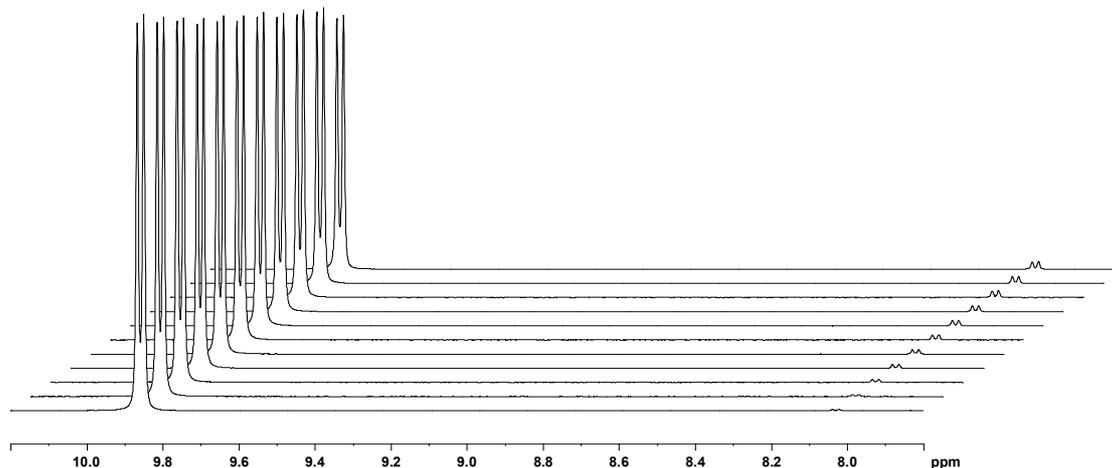
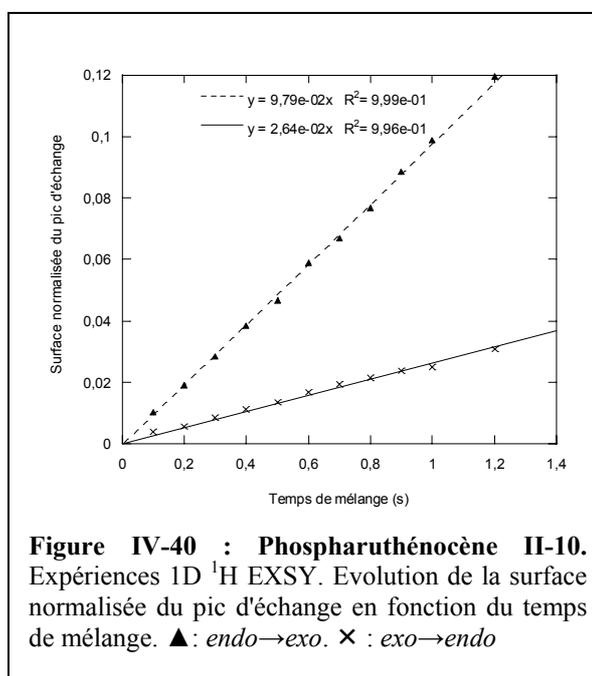
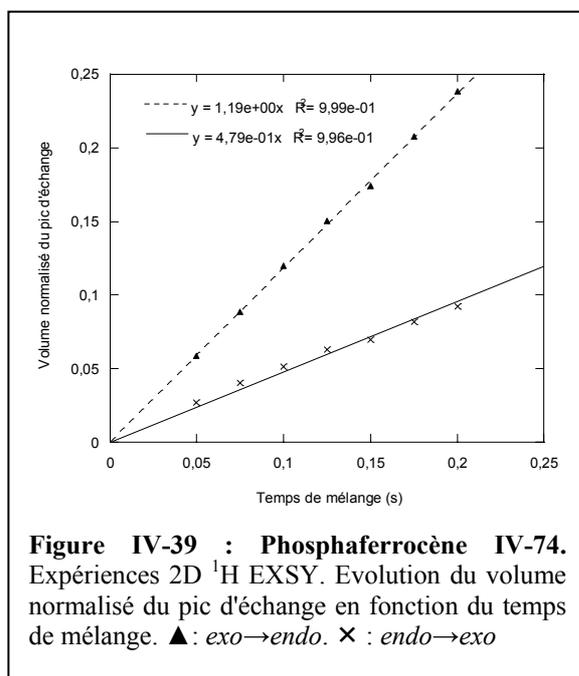


Figure IV-38 : Phospharuthénocène *endo*-II-10. Série de spectres montrant le transfert d'aimantation suite à l'excitation sélective du proton H₈ majoritaire à 8.9 ppm. Les temps de mélange augmentent de l'avant vers l'arrière de 0.1 à 1.2 s. (Pour des raisons graphiques, les spectres ont été inversés et les pics normalement négatifs apparaissent positifs sur cette figure).



Sur le tracé de l'intégrale normalisée du pic d'échange en fonction du temps de mélange la pente des droites est égale à la constante de la vitesse de l'échange. Les constantes de vitesses calculées dans cette expérience sont en accord avec celles trouvées précédemment. La dispersion des points est ici négligeable ce qui souligne la qualité de cette méthode. La différence d'un facteur 2 entre les constantes de vitesses d'échange dans le benzène et dans le dichlorométhane est probablement due à des effets de solvants. Pour le phosphaferrocène, les constantes de vitesses ont été obtenues de la

même façon à partir des spectres 2D ^1H EXSY. Les barrières de rotation calculées sont présentées dans le tableau ci dessous :

| T/K | 298 K, C_6D_6 | $10^2 \cdot k$ (s^{-1}) | ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | $t_{1/2}$ (s) |
|-----|--|------------------------------------|---|---------------|
| 298 | k_1 : II-10 <i>exo</i> → <i>endo</i> | 2.6 ± 0.1 | 82.0 ± 0.1 | 27 |
| 298 | k_{-1} : II-10 <i>endo</i> → <i>exo</i> | 9.8 ± 0.2 | 78.74 ± 0.05 | 7.1 |
| 295 | k_1 : IV-74 <i>endo</i> → <i>exo</i> | 119 ± 1 | 71.8 ± 0.1 | 0,58 |
| 295 | k_{-1} : IV-74 <i>exo</i> → <i>endo</i> | 48 ± 3 | 74.0 ± 0.1 | 1,4 |

Tableau IV-4 : Constantes de vitesse et barrières d'énergies caractérisant la rotation du naphthyle dans (*rac*)-**II-10** et (*rac*)-**IV-74**.

La barrière à la rotation est donc inférieure d'environ 8 kJ/mol dans le cas du phosphoferrocène (*rac*)-**IV-74** par rapport au phospharuthénocène (*rac*)-**II-10**. Pour toutes les espèces, le temps de demi-vie reste inférieur à la minute à température ambiante. D'après la définition fixée par Oki^[93], la limite entre un comportement *tropos* ou *atropos* se situe pour une demi-vie de 1000s (16.7 min) ce qui correspond à une barrière de rotation de 93.3 kJ/mol. Ces valeurs sont considérées comme nécessaires pour pouvoir isoler chimiquement une espèce. Dans le cas présent nous sommes donc légèrement en dessous ce qui explique que nous n'ayons pas réussi à modifier l'enrichissement par cristallisation/redissolution (toutes choses égales par ailleurs : solvant, température...). Par comparaison BIPHEP qui est considéré comme fluxionnel a une barrière de rotation de 92 kJ/mol à 398 K^[94], et les 1,1'-binaphtyles atropisomères tels que BINAP et BINOL ont des barrières de rotation bien plus élevées, respectivement de 100 kJ/mol à 373 K et 156 kJ/mol à 398 K.

Outre son intérêt de caractérisation, cette étude indique que de faibles modifications structurales (Fe/Ru) ont un effet notable sur le comportement dynamique. Un faible incrément d'encombrement stérique sur le naphthyle pourrait induire un comportement *atropos*.

4.6.5. Synthèse de nouveaux composés phospharuthénocènes contenant un groupement naphthyle

De nombreuses méthodes sont décrites pour la déprotection d'un éther d'aryle^[95] qui est une étape clef pour l'élaboration ultérieure de (*rac*)-**II-10**. Les essais de déprotection par TMSI^[96] et $\text{BCl}_3\cdot\text{SMe}_2$ ^[97] ont conduit à une dégradation plus ou moins rapide du phospharuthénocène (*rac*)-**II-10**. Ceci est probablement dû à une oxydation. Le phospholure **II-9** est capable, lors d'un chauffage prolongé, de déméthyle une autre molécule de **II-9** (la formation inattendue du phosphoferrocène naphthol (*rac*)-**IV-78** avait été observée lors d'une première synthèse non optimisée). Un phosphore tel que LiPPh_2 , dont l'utilisation pour la déprotection d'éther de méthyles et d'aryles est décrite^[95, 98, 99], semblait donc bien adapté notamment en raison de son caractère non oxydant.

Dans un premier temps cette déprotection a été tentée en amont, sur le phosphole **II-8** pour maximiser la souplesse synthétique. Cette réaction de déprotection est en général relativement difficile et le chauffage du milieu réactionnel est nécessaire. Ces conditions dures peuvent provoquer simultanément un réarrangement sigmatropique et une déprotonation du produit réarrangé par LiPPh_2 . Dans les premières expériences, la réaction a donc été conduite à une température inférieure à celle du shift. La formation de MePPh_2 , qui est un bon indicateur en ^{31}P de la déprotection (le naphtolate formé se présente en général sous la forme d'un pic large), indique que la réaction a bien lieu. Après hydrolyse, deux produits (^{31}P : $\delta = -29.8$ et 3.0 ppm) sont obtenus en mélange. Leurs concentrations évoluent lentement en fonction du temps en faveur du produit dont le déplacement chimique ^{31}P est à 3.0 ppm.

Ces espèces n'ont pas été séparées mais un examen attentif des spectres de RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et de masse permet d'identifier l'espèce à -29.8 ppm comme le phosphole déprotégé **IV-75**. La seconde espèce serait d'après les spectres le phospholène (*rac*)-**IV-76** résultant de l'attaque intramoléculaire du

naphtolate sur le système diénique. En raison de cette réactivité inattendue, cette méthode n'a pas été poursuivie.

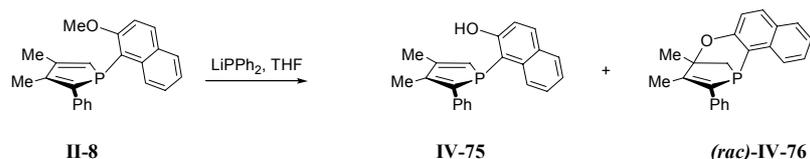


Figure IV-41

Etant donné que ces conditions semblent adaptées pour déprotéger ce type de système, la déprotection a été réalisée directement sur le phosphamétalloène.

Les phosphamétalloènes méthoxynaphtyle (*rac*)-II-10 et (*rac*)-IV-74 sont déprotégés par un excès de LiPPh₂ (2 eq.), au reflux du THF pendant 16 h. Le produit (*rac*)-IV-77 est alors isolé sous forme d'un solide microcristallin jaune-pale avec un rendement de 87 % ((*rac*)-IV-78 est isolé avec un rendement identique sous forme d'un solide rouge-orangé). (*rac*)-IV-77 et (*rac*)-IV-78 cristallisent lors du refroidissement lent d'une solution saturée dans le toluène. Contrairement aux dérivés méthoxynaphtyles (*rac*)-II-10 et (*rac*)-IV-74, un seul rotamère est observé, aussi bien dans le cas (*rac*)-IV-78 (M=Fe) que (*rac*)-IV-77 (M=Ru). Les excellents rendements obtenus dans des conditions relativement dures soulignent la stabilité du squelette phosphamétalloène.

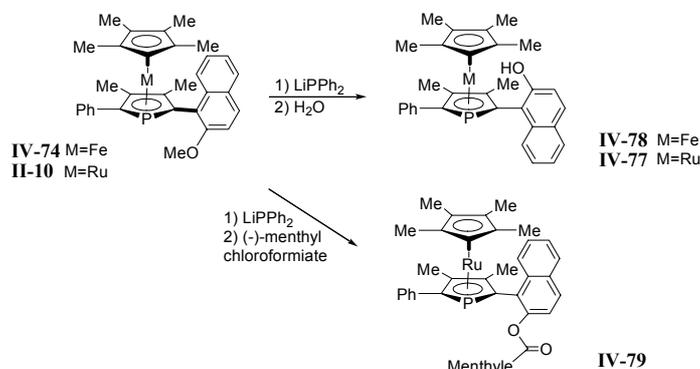


Figure IV-42

Une comparaison des structures cristallographiques indique que les deux structures sont quasiment superposables mis à part l'allongement de distance inter cyclique^a de 7.1 % pour le phospharuthénocène (3.61 Å dans le cas de (*rac*)-IV-77 contre 3.37 Å pour (*rac*)-IV-78). Dans le cas du ruthénium, l'hydrogène du groupement OH a été trouvé sur la carte finale des différences de densités électronique. Il est localisé entre l'oxygène et le ruthénium. La distance Ru-H(--O), 2.648 Å est plus courte que la distance Fe-H(--O) de 2.94(3) Å observée dans le cas d'un dérivé du ferrocène^[100]. Pour le phosphaférocène (*rac*)-IV-78, l'hydrogène a été localisé du côté opposé à l'atome de fer par rapport à l'atome d'oxygène. En RMN ¹H, l'hydrogène naphtolique a un déplacement chimique caractéristique (8.51 ppm pour Ru et 8.36 ppm pour Fe). Dans le cas M=Ru, l'échange avec le deutérium est lent (de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes en présence de D₂O dans CDCl₃).

Au lieu d'hydrolyser l'anion naphtolate formé, il est possible de le piéger par l'ajout de chloroformiate de menthyle. Les diastéréoisomères de IV-79 ainsi obtenus sont potentiellement intéressants pour la résolution de la chiralité planaire. De manière alternative, le 2-hydroxynaphtyl phospharuthénocène IV-79 réagit avec un excès de chloroformiate de menthyle dans un mélange dichlorométhane triéthylamine (pour une résolution du BINOL IV-68 par cette méthode voir ^[101, 102]). Après purification des deux diastéréomères par chromatographie, la séparation est à nouveau effectuée par cristallisation dans un mélange éther/méthanol. Les deux diastéréomères ont été complètement caractérisés par RMN. Le déplacement caractéristique du proton 8-Np indique une configuration *exo* du cycle naphthyle qui a été confirmée lors de la diffraction des rayons X sur le diastéréomère de configuration (*S_{Rc}*) qui cristallise sous forme de fines aiguilles jaunes (le diastéréomère de

^a distance de centroïde du Cp* au centroïde du phospholyte.

configuration (R_{Rc}), cristallise sous forme de plaquettes). Pour l'élaboration ultérieure, les dérivés racémiques ont été utilisés pour la mise au point des méthodes.

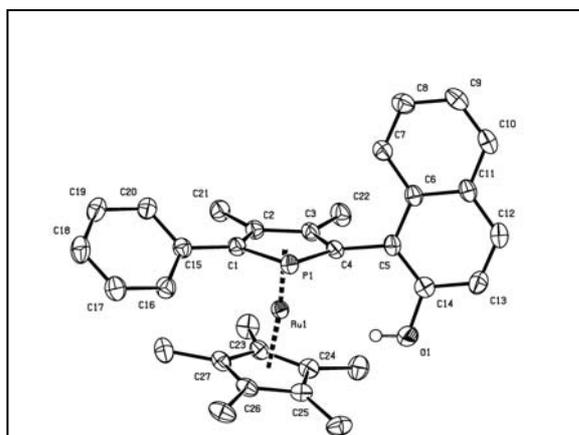


Figure IV-43 : Structure du composé (R^*_{Rc}, aS^*)-(\pm)-IV-77. Distances et angles particuliers

Ru(1)-P(1), 2.4192(5) ; Ru(1)-C(1), 2.221(2) ; Ru(1)-C(2), 2.192(2) ; Ru(1)-C(3), 2.201(2) ; Ru(1)-C(4), 2.254(2) ; Ru(1)-C(23), 2.198(2) ; Ru(1)-C(24), 2.205(2) ; Ru(1)-C(25), 2.224(2) ; Ru(1)-C(26), 2.204(2) ; Ru(1)-C(27), 2.186(2) ; P(1)-C(1), 1.791(2) ; P(1)-C(4), 1.787(2) ; C(1)-C(2), 1.437(3) ; C(2)-C(3), 1.437(3) ; C(3)-C(4), 1.420(3) ; C(4)-C(5), 1.494(2) ; C(1)-C(15), 1.482(3) Å. Angles : phospholyle-C(4)-C(5), 10.6 ; phospholyle/naphtyle, 78.2 ; phospholyle/Cp*, 10.3 °.

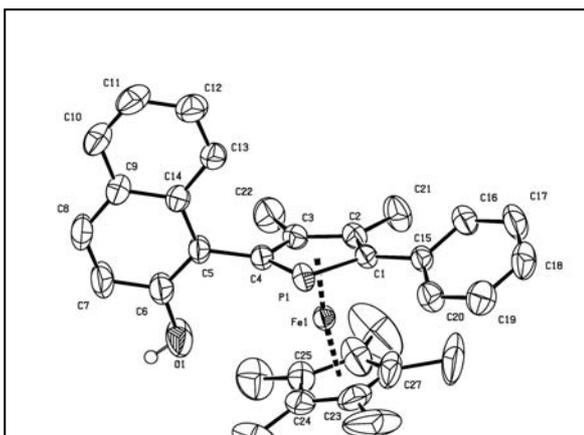


Figure IV-44 : Structure du composé (S^*_{Rc}, aR^*)-(\pm)-IV-78. Distances et angles particuliers :

Fe(1)-P(1), 2.2959(6) ; Fe(1)-C(1), 2.109(2) ; Fe(1)-C(2), 2.080(2) ; Fe(1)-C(3), 2.093(2) ; Fe(1)-C(4), 2.145(2) ; Fe(1)-C(23), 2.068(3) ; Fe(1)-C(24), 2.093(2) ; Fe(1)-C(25), 2.102(2) ; Fe(1)-C(26), 2.076(3) ; Fe(1)-C(27), 2.057(3) ; P(1)-C(1), 1.793(2) ; P(1)-C(4), 1.771(2) ; C(1)-C(2), 1.426(3) ; C(2)-C(3), 1.429(3) ; C(3)-C(4), 1.423(3) ; C(4)-C(5), 1.494(3) Å. Angles : plan C(1-4)/liaison C4-C5, 12.8 ; plan C(1-4)/naphtyle, 86.3 ; C(1-4)/Cp*, 10.1 °.

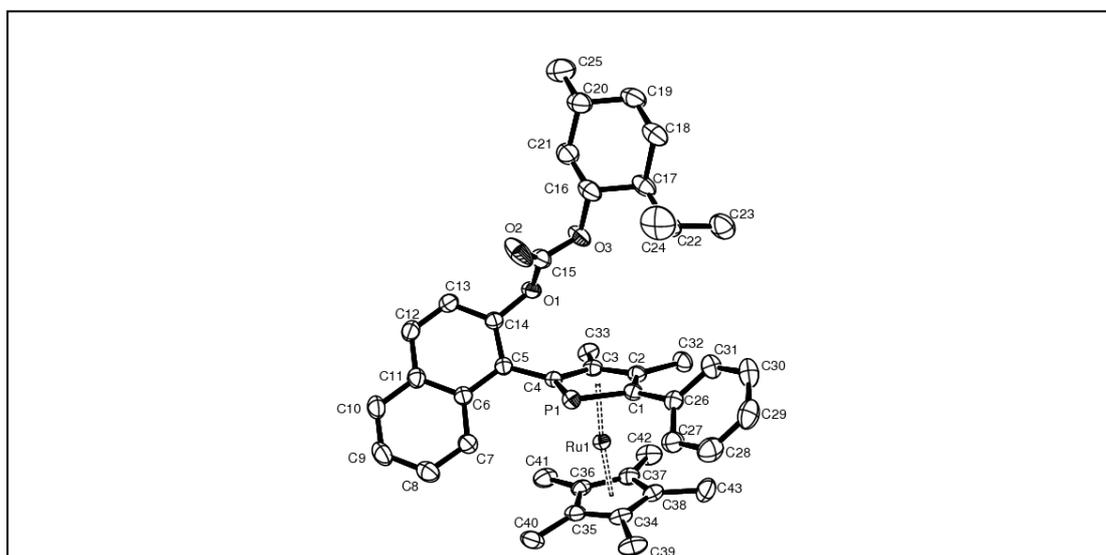


Figure IV-45 : Structure du composé (R_{Rc}, aR)-IV-79. (Aiguilles jaunes). Distances et angles particuliers :

Ru(1)-C(38), 2.175(2) ; Ru(1)-C(2), 2.184(2) ; Ru(1)-C(37), 2.198(2) ; Ru(1)-C(3), 2.200(2) ; Ru(1)-C(1), 2.200(2) ; Ru(1)-C(34), 2.201(2) ; Ru(1)-C(36), 2.202(2) ; Ru(1)-C(35), 2.216(2) ; Ru(1)-C(4), 2.264(2) ; Ru(1)-P(1), 2.4202(6) ; P(1)-C(1), 1.782(2) ; P(1)-C(4), 1.788(2) ; O(1)-C(15), 1.336(3) ; O(1)-C(14), 1.407(3) ; O(2)-C(15), 1.185(3) ; O(3)-C(15), 1.331(3) ; O(3)-C(16), 1.464(3) ; C(1)-C(2), 1.426(3) ; C(1)-C(26), 1.486(3) ; C(2)-C(3), 1.423(3) ; C(3)-C(4), 1.434(3) ; C(4)-C(5), 1.493(3) Å. Angles : plan (C1-4)/liaison C(4)-C(5), 12.3° ; plan(C1-4)/naphtyle, 53.5° ; plan(C1-4)/plan du Cp*, 10.2 °.

Lors de la synthèse du ligand MeOMOP **II-7**, l'étape de triflation est réalisée dans le dichlorométhane en présence de pyridine et d'anhydride triflique (rendement : 96 %) ^[103]. Dans ces mêmes conditions, la triflation du 2-naphtol (qui a été utilisé comme substrat test) mène au triflate correspondant avec un rendement de 93% après 24 h de réaction. Dans le cas du phospharuthénocène naphtol (*rac*)-**IV-77**, aucune réaction intéressante n'est observée en présence de pyridine et d'anhydride triflique. Si au lieu d'utiliser la pyridine, DMAP est utilisée ^[74], il n'y a pas non plus de formation de triflate observée.

La compatibilité des phospharuthénocènes avec l'anhydride triflique ne semble pas être en cause. Dans les réactions témoins aucune dégradation du η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -tétraphténylphospholyle ruthénium(II) ou du phospharuthénocène parent (*rac*)-**II-17** n'a été observée en présence d'un large excès d'anhydride triflique. Il n'y a non plus aucune réaction observée entre le phospharuthénocène (*rac*)-**II-17** et le triflate de 2-naphtol ; les motifs phospharuthénocène et triflate semblent donc compatibles. La pyridine et DMAP ont alors été remplacées par des bases plus fortes telles que NaH et BuLi. Dans les deux cas, la triflation par réaction du naphtolate formé sur l'anhydride triflique donne un rendement faible et un produit secondaire X (^{31}P : $\delta = -27$ ppm). Les spectres de masse, de phosphore, proton (1D et 2D), de ce produit inconnu sont compatibles avec celui que l'on attendrait de l'éther de butyle dérivé du phospharuthénocène naphtol (*rac*)-**IV-77**. La chaîne butyle ne semble pas provenir du BuLi puisque le même produit est observé avec NaH. Sachant que le Ti_2O est capable d'initier la polymérisation du THF, des essais ont été conduits dans le THP et dans ce cas bien que le rendement soit très faible, le triflate attendu se forme proprement et aucun produit secondaire n'est observé. Une autre méthode de triflation par le 4-nitrophényl triflate ^[104, 105] a pu être employé avec succès. Le DMF est décrit comme le solvant de choix ^[104, 105] pour favoriser la dissolution du K_2CO_3 . Nous ne l'avons pas utilisé en raison de rendements moins bons qu'avec la combinaison 18C6/THF. Dans ces dernières conditions, le composé (*rac*)-**IV-80** est isolé avec un rendement de 73%. Si la déprotonation est effectuée par BuLi et non par $\text{K}_2\text{CO}_3/18\text{C6}$, le produit final est le même produit secondaire que précédemment.

| | Base | Agent de triflation | Solvant | Température | Indication de rendement |
|---|-------------------------------------|-----------------------|---------|-------------|---|
| 1 | Pyridine | Ti_2O | DCM | 0°C puis TA | aucune conversion |
| 2 | DMAP | Ti_2O | DCM | 0°C puis TA | aucune conversion |
| 3 | NaH | Ti_2O | THF | -78 °C | produit inconnu + triflate (10 % environ) |
| 4 | NaH | Ti_2O | THP | -78 °C | uniquement le triflate mais conversion très faible |
| 5 | BuLi | Ti_2O | THF | -78 °C | triflate et produit inconnu en rapport 50/50 mais conversion faible |
| 6 | K_2CO_3 | 4-nitrophényltriflate | DMF | reflux | triflate mais rendement faible (dégradation compétitive) |
| 7 | BuLi | 4-nitrophényltriflate | THF | -78°C | uniquement produit inconnu |
| 8 | $\text{K}_2\text{CO}_3/18\text{C6}$ | 4-nitrophényltriflate | THF | TA | Triflate IV-80 , rendement isolé 73 % |

Tableau IV-5 : Mise au point de la triflation

Comme cela était attendu en raison de l'encombrement stérique du groupement triflate, (*rac*)-**IV-80** se présente sous forme d'un seul rotamère et les spectres de RMN sont suffisamment explicites pour attribuer la géométrie de ce dernier sans recourir à une structure par diffraction des rayons X. Parmi les déplacements caractéristiques de cette géométrie, le plus significatif est le proton H_8 (9.79 ppm) dont le déplacement indique un positionnement entre les deux cycles. Le carbone aromatique porteur du triflate^a a une constante de couplage caractéristique de $J_{\text{CF}}=321$ Hz (contre 247 Hz, pour le triflate de phényle ^[106]).

^a 64000 scans, 36 h d'accumulation sur Avance 300 MHz, pour 30 mg de produit.

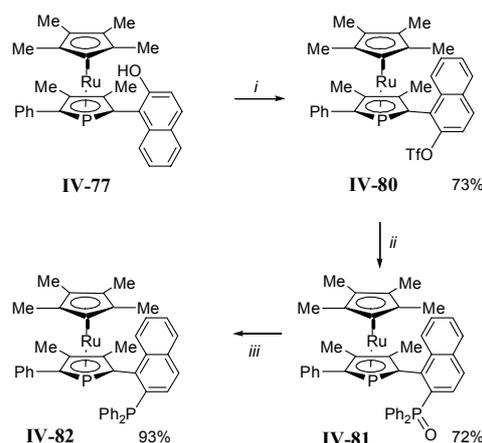


Figure IV-46 : *i*) 4-nitrophényltriflate, K_2CO_3 , 18C6, THF, TA, 12h ; *ii*) $Pd(OAc)_2$, dppp, $NaHCO_3$, DMSO, $85\text{ }^\circ C$, 1h30, *iii*) PMHS, $Ti(i-OPr)_4$, THF, reflux, 3h.

(rac)-IV-80 est un produit clef qui permet en principe la préparation de nombreux dérivés azotés^[68], carbonés^[107], sans fonction (H)^[108], phosphorés. Nous nous sommes concentrés sur le phosphore. De nombreuses méthodes de couplage entre un triflate de naphyle et des phosphines^[109] (Procédé Merck), oxydes de phosphines^[103], phosphines borane^[110-112] (procédé Takeda Chemicals), chlorophosphines^[113] (Procédé Monsanto) pour la BINAP sont décrites.

D'après la littérature aucun couplage n'est observé entre la diphenylphosphine borane et le triflate de 2-naphtol en présence de $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 dans l'acétonitrile. Seul le nonaflate correspondant permet d'obtenir le produit^[111]. En revanche lorsque $[Pd(dppf)Cl_2]$, K_2CO_3 dans l'acétonitrile sont utilisés, le couplage a lieu en 4 jours à température ambiante (si au lieu de K_2CO_3 , TMSOK^[110] est utilisée dans le THF, une dégradation importante se produit). Ces mêmes conditions ont été testées dans le cas du phospharuthénocène **(rac)-IV-80** mais probablement en raison d'un manque de solubilité aucune réactivité n'est observée après deux jours. Les premiers essais de couplage avec la diphenylphosphine directement en présence de $[Ni(dppe)Cl_2]$, DABCO dans le DMF n'ont conduit qu'à une dégradation rapide.

| Réactif | Conditions | Rendement |
|----------------|---|------------------------------|
| 1 H_3BPHPh_2 | $[Pd(dppf)Cl_2]$ K_2CO_3 , CH_3CN , 2 jours, $45\text{ }^\circ C$ | aucune réaction |
| 2 $HPPH_2$ | $NiCl_2$, dppe, DABCO, DMF, $100\text{ }^\circ C$, 1h | dégradation |
| 3 $O=PPh_2$ | $Pd(OAc)_2$, dppp, $NaHCO_3$, DMSO, $85\text{ }^\circ C$, 1h30 | quantitatif par RMN ^{31}P |

Tableau IV-6 : Mise au point des conditions de préparation de **(rac)-IV-81**

La méthode de couplage entre un triflate et un oxyde de phosphine semble être en général la moins dépendante du substrat mais la réduction du produit formé requiert parfois des conditions assez dures (au contraire, la phosphine borane se déprotonne en général *in situ*). Après des expériences préliminaires, la méthode de fonctionnalisation de **(rac)-IV-80** retenue est donc celle qui repose sur le couplage entre le triflate et l'oxyde de diphenylphosphine en présence d'hydrogénocarbonate catalysé par un complexe de palladium avec dppp dans le DMSO^[74]. La réaction est rapide (1h30 à $85\text{ }^\circ C$ comparée au cas du couplage du dérivé Quinap **IV-72** qui prend 20 h dans les mêmes conditions) et donne **(rac)-IV-81** avec un rendement de l'ordre de 80% (Figure IV-46).

Aussi bien dans le cas de la Quinap^[74] que dans le cas de la BINAP, l'oxyde de phosphine est ensuite réduit de manière classique en présence de $HSiCl_3/Et_3N$ ^[114] dans des conditions plus ou moins dures. Dans le cas du phospharuthénocène **(rac)-IV-81**, les résultats étaient peu reproductibles et la réaction a toujours conduit dans ces conditions à beaucoup de dégradation. $PhSiH_3$ ne semble pas non plus être en mesure de réaliser cette réduction. AlH_3 ^[115] ne donne pas non plus de résultat intéressant. La combinaison $CeCl_3/LiAlH_4$ ^[116] est efficace dans le cas d'oxydes de phosphine encombrés et la seule méthode donnant de bons résultats pour le dérivé Aryl-MOPF **IV-73**^[78]. Sachant néanmoins qu'une réactivité est observée avec $HSiCl_3$ malgré la dégradation, nous avons testé dans un premier temps le

système PMHS/Ti(O*i*-Pr)₄^{[117]a}. Ce polysilane est bon marché^b, peu toxique (notamment par rapport au triéthoxysilane), facilement manipulable et ne génère que des silicates lors de l'hydrolyse. Ces derniers sont facilement éliminés en phase aqueuse ce qui simplifie grandement le traitement. En présence d'un excès de réducteur, la conversion atteint 95 % en RMN ³¹P après 4 heures de reflux dans le THF et le rendement isolé est de 93 %. (*rac*)-*exo*-**IV-82** a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P et par masse. Le déplacement chimique du proton 8-Np indique que le groupement naphthyle adopte une conformation *exo* par rapport au Cp*.

Bien que nous ayons réussi à résoudre la chiralité planaire à l'étape du naphtol **IV-77**, nous avons aussi mis à profit l'expérience acquise au chapitre II lors de la synthèse de phospholures ester de menthyle. Nous avons donc préparé un phospholure mixte comportant un groupement ester de menthyle et un groupement méthoxynaphthyle (description du schéma synthétique suivi : Figure IV-47).

La synthèse du phospholure adéquat **IV-85** se fait de manière assez similaire à celle de **II-8**. La purification par chromatographie du phosphole méthoxynaphthyle **IV-85** doit cependant se faire sous atmosphère inerte et pour simplifier la manipulation une étape supplémentaire de protection-déprotection par sulfuration est possible. Le phosphole sulfuré **IV-84** se purifie alors par chromatographie sous air. Les conditions de shift sont ensuite semblables, mais la durée nécessaire est nettement raccourcie. La réaction du phospholure **IV-85** ainsi formé avec le chloroformiate de menthyle est suivie de la séquence de shift déprotonation et la coordination au centre [RuCp*Cl] donne 4 isomères pour **IV-88** (*endo*-(*R*_{Rc}), *exo*-(*R*_{Rc}), *endo*-(*S*_{Rc}), *exo*-(*S*_{Rc})). La séparation des deux paires de diastéréoisomères rotamères (paire [*endo*-(*R*_{Rc}), *exo*-(*R*_{Rc})] séparée de la paire [*endo*-(*S*_{Rc}), *exo*-(*S*_{Rc})] est particulièrement performante sur colonne d'alumine ce qui confirme l'intérêt du groupement ester de menthyle pour la séparation des phosphamétalloènes. Bien que par la suite l'ester de menthyle puisse être modifié en groupements fonctionnels, dans un premier temps nous avons préféré l'utiliser uniquement comme copule chirale. Ainsi, après la séparation, l'ester est réduit en méthyle par réduction par LiAlH₄ puis BH₃.SMe₂ *in situ* pour donner **IV-89** (quantitatif d'après la RMN ³¹P). La procédure de réduction directe par BH₃.SMe₂ est aussi possible mais le temps de réaction est nettement allongé^[100].

^a revue sur l'utilisation de PMHS ^[118].

^b PMHS est un coproduit de l'industrie des silicones, donc peu onéreux.

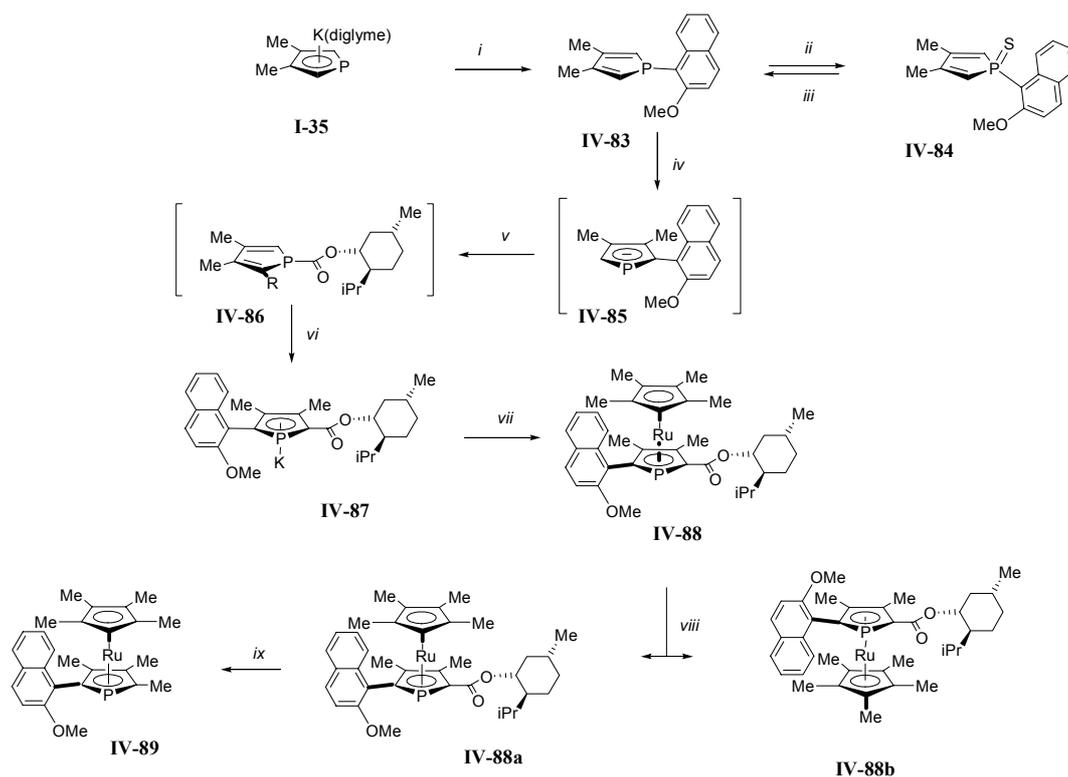


Figure IV-47 : *i*) 1-iodo-2-méthoxynaphtalène, *t*-BuOK, THF, 45°C, 60h ; *ii*) S₈ ; *iii*) P(CH₂CH₂CN)₃, toluène, reflux, 24h ; *iv*) *t*-BuOK, diglyme, 150°C, 3h ; *v*) (-)-MenthylOCOCl, THF, 0°C ; *vi*) THF, 60°C, 1h30 puis *t*-BuOK, THF, 0°C ; *vii*) [RuCp*Cl]₄, THF, 60°C, 30 min ; *viii*) séparation par chromatographie sur alumine ; *ix*) LiAlH₄, THF, reflux, 1h puis BH₃.SMe₂, THF, reflux, 1h.

4.7. Perspectives

Parmi les nombreux ligands dont la préparation est envisageable à partir des différentes briques et réactions présentées, trois exemples de développements ultérieurs envisageables sont présentés ci dessous.

Le carbocation **III-19** a été engagé dans la réaction avec le diéthylphosphite pour conduire au phosphonate **IV-91** et avec le triéthylphosphite pour donner **IV-90**. La réduction éventuelle de **IV-91** par LiAlH₄/TMSCl^[119] par exemple pourrait donner accès à l'intermédiaire RPH₂ **IV-92** qui pourrait avoir une bonne stabilité (compte tenu de la stabilité de FcCH₂PH₂ **IV-93**^[120, 121]). Par la suite une réaction sur un sulfate cyclique approprié pourrait donner un phosphétane tel que le ferrotane **IV-94**^[122, 123] ou un phospholane **IV-95**^[124, 125]. Pour une éventuelle réaction de Wittig Horner, le phosphonate **IV-90** semble aussi un bon précurseur.

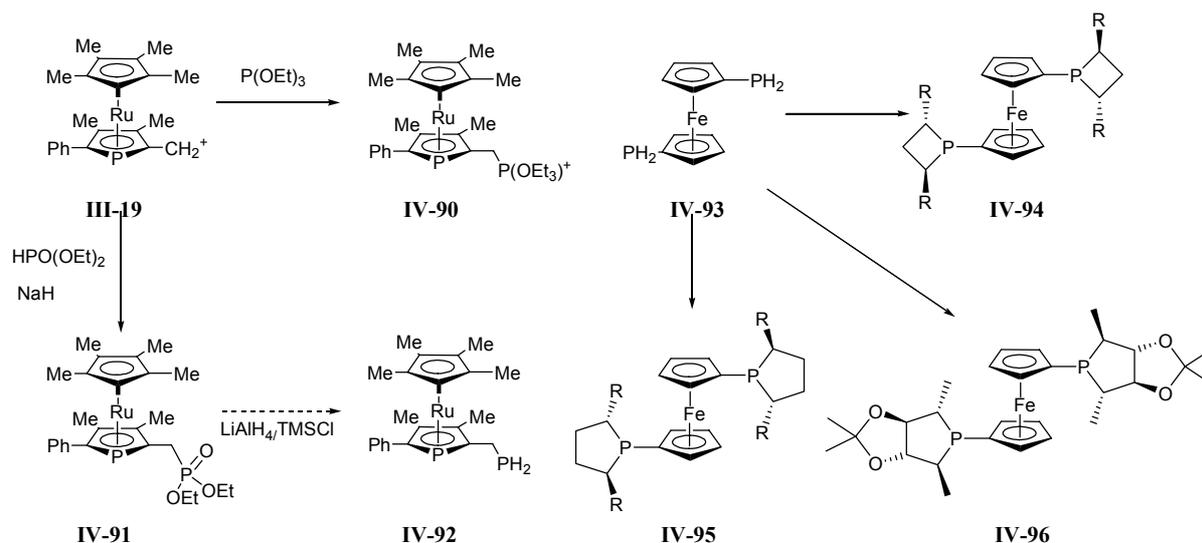


Figure IV-48

Afin d'accroître la différence électronique entre les deux atomes donneurs, un phospharuthénocène/carbène serait intéressant. Des ligands mixtes tels que carbène/oxazoline^[126, 127], carbène/phosphine^[128, 129], tridentes PCP apparentés au modèle Pigiphos PCP^[130] ont montré de très bonnes performances en catalyse asymétrique. En suivant le type d'approche développée par Gade qui autorise une grande modularité, le phospharuthénocène imidazolium IV-97 a été préparé par simple réaction du carbocation III-19 avec l'imidazole souhaité. La déprotonation pourrait ensuite s'effectuer par Ag_2O ou dans la sphère de coordination du rhodium avec un précurseur tel que $[\text{Rh}(\text{O}t\text{-Bu})(\text{nbd})]$.

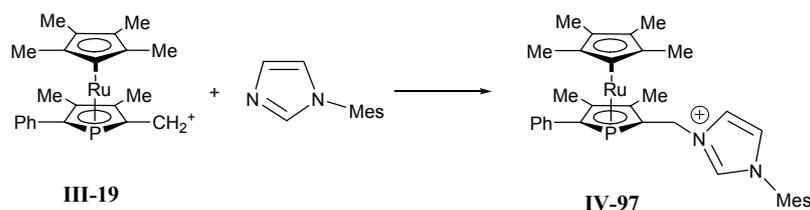


Figure IV-49

Enfin, il serait possible de profiter du phospharuthénocène carbocation IV-36 ayant servi à préparer des phospharuthénocènes-phosphines avec un pont modifié. La synthèse du nitrile IV-98 et de l'acide carboxylique IV-99 a été validée à l'échelle RMN et il pourrait être intéressant de préparer un ligand mixte phospharuthénocène oxazoline IV-100 au pont modifié. En effet pour des ligands de type bisoxazoline l'introduction de deux méthyles sur le pont modifie les propriétés des ligands.

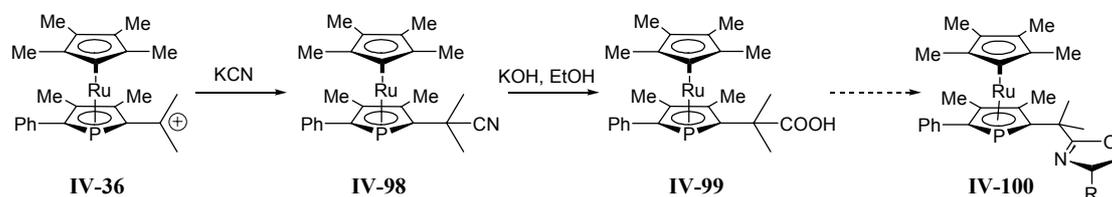


Figure IV-50

Ces derniers exemples laissent entrevoir l'éventail de possibilités de synthèse de ligands autour d'une unité phospharuthénocène. Peu de réactions sont vraiment interdites et la robustesse du squelette permet souvent, lors des réactions de fonctionnalisation périphériques, de ne le considérer que comme un groupement aromatique très encombré.

4.8. Références bibliographiques

- [1] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, S. L. Parisel, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2131.
- [2] T. Hayashi, in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, pp. 105.
- [3] A. Togni, in *Metallocenes, Vol. 2* (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 685.
- [4] H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 3.
- [5] T. J. Colacot, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3101.
- [6] H. U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *231*, 1.
- [7] J. McGarrity, F. Spindler, R. Fuchs, M. Eyer, *EP0624587 assigned to LONZA AG (CH)* **1994**.
- [8] H. U. Blaser, R. Hanreich, H. Schneider, F. Spindler, B. Steinacher, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions* (Eds.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley, Weinheim, **2004**, pp. 55.
- [9] D. A. Dobbs, K. P. M. Vanhessche, E. Brazi, V. Rautenstrauch, J. Y. Lenoir, J. P. Genet, J. Wiles, S. H. Bergens, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 1992.
- [10] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 5389.
- [11] G. Wagner, R. Herrmann, in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH : Weinheim, New York, **1995**, pp. 173.
- [12] G. Argouarch, O. Samuel, H. B. Kagan, *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2885.
- [13] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6207.
- [14] G. Argouarch, O. Samuel, O. Riant, J. C. Daran, H. B. Kagan, *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2893.
- [15] W. B. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 7995.
- [16] J. Kang, J. H. Lee, S. H. Ahn, J. S. Choi, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 5523.
- [17] S. Qiao, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 4168.
- [18] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4062.
- [19] H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *553*, 285.
- [20] H. J. Drexler, S. L. Zhang, A. L. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, *15*, 2139.
- [21] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9870.
- [22] K. Tanaka, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8177.
- [23] J. Klankermayer, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2002**.
- [24] H. Danjo, W. Sasaki, T. Miyazaki, T. Imamoto, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 3467.
- [25] P. B. Dias, M. E. M. Depiedade, J. A. M. Simoes, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, *135*, 737.
- [26] T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1635.
- [27] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7183.
- [28] Y. Yamanoi, T. Imamoto, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 2988.
- [29] I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2001**, *343*, 118.
- [30] K. Nagata, S. Matsukawa, T. Imamoto, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 4185.
- [31] N. Oohara, K. Katagiri, T. Imamoto, *Tetrahedron-Asymmetry* **2003**, *14*, 2171.
- [32] H. Tsuruta, T. Imamoto, *Tetrahedron-Asymmetry* **1999**, *10*, 877.

- [33] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. P. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9594.
- [34] R. M. Stoop, A. Mezzetti, F. Spindler, *Organometallics* **1998**, *17*, 668.
- [35] M. Stankevic, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2005**.
- [36] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chemistry-a European Journal* **1998**, *4*, 2148.
- [37] B. G. Ramsey, R. W. Taft, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 3058.
- [38] S. Barlow, A. Cowley, J. C. Green, T. J. Brunker, T. Hascall, *Organometallics* **2001**, *20*, 5351.
- [39] A. Cecon, G. Giacometti, A. Venzo, D. Paolucci, D. Benozzi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *185*, 231.
- [40] Q. H. Fan, Y. M. Li, A. S. C. Chan, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3385.
- [41] E. Brule, Y. R. de Miguel, K. K. Hii, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, 1971.
- [42] P. Barbaro, A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 3570.
- [43] P. Barbaro, C. Bianchini, W. Oberhauser, A. Togni, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1999**, *145*, 139.
- [44] A. D. Sadow, I. Haller, L. Fadini, A. Togni, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14704.
- [45] D. A. Evans, M. C. Kozlowski, J. A. Murry, C. S. Burgey, K. R. Campos, B. T. Connell, R. J. Staples, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 669.
- [46] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691.
- [47] H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4151.
- [48] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 336.
- [49] R. Shintani, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10778.
- [50] A. Suarez, C. W. Downey, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11244.
- [51] R. Shintani, G. C. Fu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 4082.
- [52] K. A. Jorgensen, M. Johannsen, S. L. Yao, H. Audrain, J. Thorhauge, *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 605.
- [53] P. Stepnicka, I. Cisarova, *Organometallics* **2003**, *22*, 1728.
- [54] P. Braunstein, F. Naud, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 680.
- [55] M. Peer, J. C. deJong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhagen, B. Wiese, G. Helmchen, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7547.
- [56] H. Witte, W. Seeliger, *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1974**, 996.
- [57] C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 1173.
- [58] A. Pinner, *Chemische Berichte* **1890**, *23*, 2917.
- [59] G. Balavoine, J. C. Clinet, I. Lellouche, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 5141.
- [60] H. Vorbruggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 4471.
- [61] H. Vorbruggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9353.
- [62] N. Seeboth, *Rapport de DEA (Ecole Polytechnique), Palaiseau* **2002**.
- [63] S. Akutagawa, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, **1999**, pp. 1461.
- [64] T. Hayashi, *Acta Chemica Scandinavica* **1996**, *50*, 259.
- [65] T. Hayashi, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 354.
- [66] Y. F. Luo, F. Wang, G. G. Zhu, Z. G. Zhang, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, *15*, 17.
- [67] S. Vyskocil, M. Smrcina, P. Kocovsky, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 9289.
- [68] T. Hamada, S. L. Buchwald, *Organic Letters* **2002**, *4*, 999.
- [69] A. Herrbach, A. Marinetti, O. Baudoin, D. Guenard, F. Gueritte, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 4897.
- [70] P. N. M. Botman, O. David, A. Amore, J. Dinkelaar, M. T. Vlaar, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, I. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 3471.
- [71] Y. N. Belokon, N. B. Bespalova, T. D. Churkina, I. Cisarova, M. G. Ezernitskaya, S. R. Harutyunyan, R. Hrdina, H. B. Kagan, P. Kocovsky, K. A. Kochetkov, O. V. Larionov, K. A. Lyssenko, M. North, M. Polasek, A. S. Peregudov, V. V. Prisyazhnyuk, S. Vyskocil, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12860.
- [72] R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 1095.

- [73] M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Kocovsky, *Synlett* **1991**, 231.
- [74] N. W. Alcock, J. M. Brown, D. I. Hulmes, *Tetrahedron-Asymmetry* **1993**, 4, 743.
- [75] C. W. Lim, O. Tissot, A. Mattison, M. W. Hooper, J. M. Brown, A. R. Cowley, D. I. Hulmes, A. J. Blacker, *Organic Process Research & Development* **2003**, 7, 379.
- [76] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, 346, 497.
- [77] P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 3213.
- [78] H. L. Pedersen, M. Johannsen, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, 7982.
- [79] S. B. Wild, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 166, 291.
- [80] E. Hey, A. C. Willis, S. B. Wild, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1989**, 44, 1041.
- [81] T. D. W. Claridge, J. M. Long, J. M. Brown, D. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4035.
- [82] K. Kamikawa, T. Watanabe, M. Uemura, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 1375.
- [83] K. Stott, J. Keeler, Q. N. Van, A. J. Shaka, *Journal of Magnetic Resonance* **1997**, 125, 302.
- [84] H. Brunner, T. Zwack, *Organometallics* **2000**, 19, 2423.
- [85] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Tetrahedron Organic Chemistry, Vol. 19*, Pergamon, Oxford, **1999**.
- [86] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chemical Reviews* **1990**, 90, 935.
- [87] C. L. Perrin, R. K. Gipe, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 4036.
- [88] S. Macura, *Journal of Magnetic Resonance Series B* **1994**, 104, 168.
- [89] R. Willem, M. Biesemans, K. Hallenga, G. Lippens, F. Malaiselagae, W. J. Malaisse, *Journal of Biological Chemistry* **1992**, 267, 210.
- [90] I. Pianet, E. Fouquet, M. Pereyre, M. Gielen, F. Kayser, M. Biesemans, R. Willem, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1994**, 32, 617.
- [91] R. Abraham, J. Fisher, P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, **1988**.
- [92] S. Macura, B. T. Farmer, L. R. Brown, *Journal of Magnetic Resonance* **1986**, 70, 493.
- [93] M. Oki, *Topics in Stereochemistry* **1983**, 14, 1.
- [94] O. Desponds, M. Schlosser, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 507, 257.
- [95] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis-Stuttgart* **1983**, 249.
- [96] M. E. Jung, M. A. Lyster, *Journal of Organic Chemistry* **1977**, 42, 3761.
- [97] W. Gerrard, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society* **1952**, 1486.
- [98] F. Mann, M. J. Pragnell, *Journal of the Chemical Society* **1965**, 4120.
- [99] R. E. Ireland, D. M. Walba, *Tetrahedron Letters* **1976**, 1071.
- [100] L. Routaboul, J. Chiffre, G. G. A. Balavoine, J. C. Daran, E. Manoury, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 637, 364.
- [101] D. Fabbri, G. Delogu, O. Delucchi, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 6599.
- [102] D. W. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, in *Organic Syntheses, Vol 76 - 1999, Vol. 76*, **1999**, pp. 1.
- [103] Y. Uozumi, M. Kawatsura, T. Hayashi, *Organic Syntheses, Collective Volume 10*, 363.
- [104] J. P. Zhu, A. Bigot, M. Dau, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 1181.
- [105] L. Neuville, A. Bigot, M. Dau, J. P. Zhu, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 7638.
- [106] G. A. Olah, A. H. Wu, *Synthesis-Stuttgart* **1991**, 204.
- [107] H. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzuki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11827.
- [108] K. Ishihara, K. Inanaga, S. Kondo, M. Funahashi, H. Yamamoto, *Synlett* **1998**, 1053.
- [109] D. W. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, in *Organic Syntheses, Vol 76 - 1999, Vol. 76*, **1999**, pp. 6.
- [110] A. C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chemical Communications* **1999**, 63.
- [111] B. H. Lipshutz, D. J. Buzard, C. S. Yun, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 201.
- [112] G. MITSUTAKA, Y. MITSUHISA, *EP1452537* **2004**.
- [113] D. J. Ager, M. B. East, A. Eisenstadt, S. A. Laneman, *Chemical Communications* **1997**, 2359.
- [114] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 7012.
- [115] A. Bootle-Wilbraham, S. Head, J. Longstaff, P. Wyatt, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 5267.
- [116] T. Imamoto, T. Takeyama, T. Kusumoto, *Chemistry Letters* **1985**, 1491.
- [117] T. Coumbe, N. J. Lawrence, F. Muhammad, *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 625.

- [118] N. J. Lawrence, M. D. Drew, S. M. Bushell, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1999**, 3381.
- [119] E. P. Kyba, S. T. Liu, R. L. Harris, *Organometallics* **1983**, *2*, 1877.
- [120] N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. K. Sarfo, J. Fawcett, D. R. Russell, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 4377.
- [121] N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Chemical Communications* **1997**, 31.
- [122] A. Marinetti, F. Labrue, J. P. Genet, *Synlett* **1999**, 1975.
- [123] A. Marinetti, D. Carmichael, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 201.
- [124] M. J. Burk, M. F. Gross, *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 9363.
- [125] D. Liu, W. Li, X. M. Zhang, *Organic Letters* **2002**, *4*, 4471.
- [126] V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2002**, *21*, 5204.
- [127] L. H. Gade, V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 1014.
- [128] E. Bappert, G. Helmchen, *Synlett* **2004**, 1789.
- [129] H. Seo, H. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 618.
- [130] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2004**, *23*, 2479.

ξ Dans une réaction témoin, l'addition d'un équivalent de triéthylamine sur le phosphacymantène **II-47a** mène à un produit dont la structure pourrait correspondre à **IV-101**. L'ajout d'un équivalent de HBF_4 permet ensuite de récupérer le phosphacymantène de départ de manière quantitative d'après la RMN (aucune racémisation n'est observée).

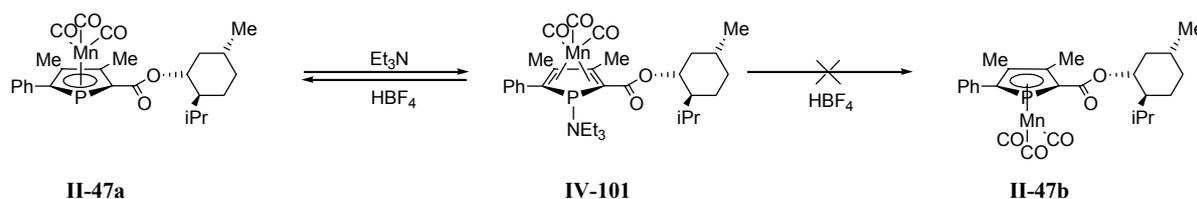


Figure IV-51

Pour le phosphacymantène, une méthode en deux étapes semble donc indispensable. La réaction du *tert*-butyldiméthylsilyl-valinol avec le chlorure d'acide **IV-102** donne le phosphacymantène amide **IV-103** avec des rendements de l'ordre de 50% (non optimisé). Ce composé a été caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et spectrométrie de masse. Pour ce composé, une perspective évidente serait de déprotéger le groupement silylé puis réaliser la cyclisation pour former l'oxazoline.

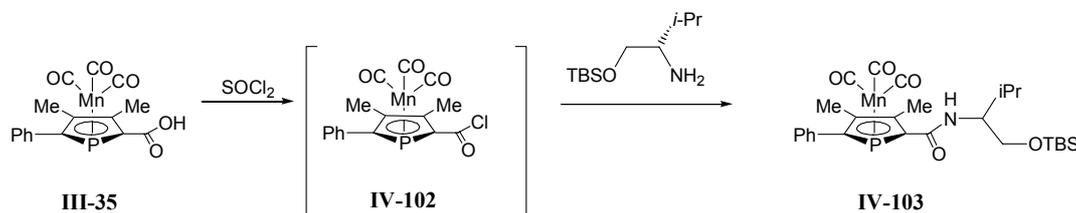


Figure IV-52

Chapitre V : Chimie de coordination des phospharuthénocènes. Tests catalytiques

Avant ce travail, les connaissances sur la chimie de coordination des phospharuthénocènes se limitaient à un complexe diphospharuthénocène- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$, instable, publié par Hayashi *et coll*^[1]. Au contraire, la chimie de coordination des phosphaferrrocènes est largement développée et plusieurs excellentes revues sont disponibles sur le sujet^[2-4]. D'autre part, pour certains aspects, la chimie du couple métal-phospholyte des phosphamétalloènes comporte des analogies avec des complexes de phosphinines dont la chimie de coordination a été également résumée^[5].

Grâce à la disponibilité des phospharuthénocènes décrits dans les chapitres précédents, il devient possible d'approfondir l'étude des propriétés de ces complexes. Dans ce chapitre, des complexes de coordination de phosphamétalloènes avec le platine(II), le palladium(II) et le rhodium(I) seront présentés. Enfin les résultats en catalyse d'hydrogénation énantiosélective des énammides par des complexes de rhodium cationique avec des phospharuthénocènes et des phosphaferrrocènes seront détaillés.

1. Chimie de coordination des phospharuthénocènes

1.1 Complexes de phosphamétalloènes et de platine(II)

Le platine forme des complexes très stables avec les ligands contenant un atome de phosphore et quelques uns de ces complexes ont montré des propriétés intéressantes en catalyse^[6-8]. D'un point de vue plus fondamental, ces complexes sont d'une grande utilité pour l'étude des ligands coordonnés car beaucoup de données structurales sont disponibles^a. De plus, la présence de l'isotope ^{195}Pt ($I=1/2$, 34%), permet d'extraire de nombreux renseignements à partir de l'analyse des spectres RMN ^{31}P : les complexes du platine sont aisément identifiables et l'analyse des différentes constantes de couplage est souvent assez riche d'informations^[9, 10]. En général, bien qu'il ne soit pas possible de relier le caractère s d'un donneur phosphine dans la liaison P-Pt directement à celle de la valeur de la constante de couplage $^1J_{\text{P-Pt}}$ ^[11], l'analyse de ce paramètre devrait permettre de retirer quelques renseignements lors de l'étude d'une classe de ligands structurellement apparentés. Les premières études de la chimie de coordination des nouveaux ligands phospharuthénocènes ont donc été menées sur ces complexes de platine.

1.1.1. Complexes de phospharuthénocènes monodentes du type $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{phospharuthénocène})]$

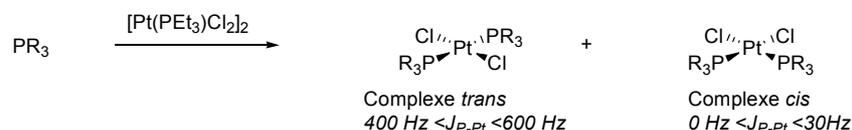


Figure V-1

Le précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)]_2$ a été choisi pour les raisons suivantes : sa structure de dimère ponté par le chlore le rend assez coordinant avec la plupart des phosphores donneurs, même avec ceux dont le pouvoir de coordination est faible. La série des complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\text{L}]$ est en générale très cristalline ce qui facilite l'obtention de données structurales^a. Enfin la formulation même du complexe permet de comparer le phosphore sp^2 avec une référence interne $\text{P}_{(\text{sp}^3)}$ (PEt_3) à la fois par cristallographie et par RMN. L'ampleur du couplage $^2J_{\text{PP}}$ entre les différents atomes de phosphore permet de déterminer sans ambiguïté la

^a une recherche de structures sur la base de Cambridge (CCDC) le 22/07/2005, ayant pour squelette général $[\text{Pt}(\text{P})_2\text{Cl}_2]$ donne 203 structures sans désordre avec un R inférieur à 5%.

géométrie *cis* ou *trans* autour du métal même dans des bruts réactionnels (Figure V-1) ^[9, 10]. Enfin, la combinaison des ligands phosphamétallocènes et PtEt_3 fournit un premier modèle approché des ligands phosphamétallocènes phosphines développés au chapitre 4.

La réactivité de tous les complexes de phosphamétallocènes étudiés est globalement la même vis à vis du précurseur $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$. Le phospharuthénocène ester de menthyle **II-24** réagit rapidement pour donner dans un premier temps le complexe de configuration *trans-V-2* uniquement. Celui-ci s'isomérise lentement (environ 12 h) pour donner le complexe *cis*. Les configurations *trans* et *cis* ont été attribuées d'après les constantes de couplages entre les deux phosphores. Cette réaction avait aussi été effectuée sur le phosphaferrrocène analogue **II-44** qui réagit de façon similaire ^[12]. En revanche, le cas du phospharuthénocène méthoxynaphtyle **II-10**, étudié dans un précédent travail ^[13], est rendu plus complexe par la présence de rotamères ; deux isomères *trans-II-11* sont d'abord observés puis l'isomérisation se produit ensuite lentement pour donner deux complexes *cis-II-12* (cf chap II, 1.2). Dans le cas du phosphacymantrène ester de menthyle **II-47**, seul le complexe de géométrie *cis* est observé. **V-3** dégrade assez rapidement ce qui n'a pas permis de l'isoler ^[14].

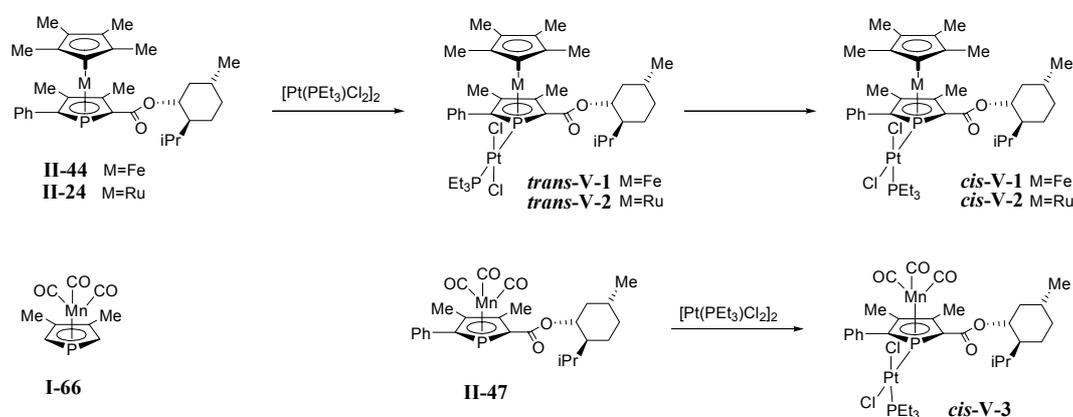


Figure V-2

 Etude RMN ³¹P

| Ligand ^[ref] | ¹ J _{P-Pt} (Hz) | ¹ J _{PEt₃-Pt} (Hz) | ² J _{PP} (Hz) |
|--|-------------------------------------|---|-----------------------------------|
| II-24 (M=Ru) | 2663 | 2995 | 580 |
| II-44 (M=Fe) | 2669 | 2994 | 569 |
| II-10 (M=Ru) | 2637 | 2955 | 562 |
| MesP=CPh ₂ ^[11] | 2590 | 2844 | 544 |
| (OC ₆ H ₃ F ₂)Ph ₂ P ^[15] | 2498 | 2837 | 522 |
| [Cp* ₂ Ru(PC ₄ t-Bu ₂ H ₂)] ^[16] | 2559 | 2882 | 559 |

 Tableau V-1 : Constantes de couplages pour les complexes *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{L})]$.

| Ligand ^[ref] | ¹ J _{P-Pt} (Hz) | ¹ J _{PEt₃-Pt} (Hz) | ² J _{PP} (Hz) |
|--|-------------------------------------|---|-----------------------------------|
| II-24 (M=Ru) | 4696 | 3178 | 23 |
| II-44 (M=Fe) | 4681 | 3183 | 24 |
| II-10 (M=Ru) | 4552 | 3184 | 25 |
| II-47 (M=Mn) | 4737 | 3118 | 23 |
| PCl ₃ ^[11] | 6057 | 2977 | 17 |
| PhCl ₂ P ^[17] | 5007 | 3164 | 17 |
| (PhO)Ph ₂ P ^[15] | 4362 | 3407 | 16 |
| PPh ₃ ^[11] | 3815 | 3373 | 17 |
| PEt ₃ ^[11] | 3520 | 3520 | 17 |
| I-66 ^[14] | 4598 | 3096 | 21 |

 Tableau V-2 : Constantes de couplages pour les complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)(\text{L})]$.

Les constantes de couplage J_{PMcPt} et J_{PEl3Pt} des complexes *trans* sont données dans le Tableau V-1 et celles des complexes *cis* dans le Tableau V-2. Pour les composés *cis*, les données montrent que ces ligands phosphamétalloènes ressemblent plus à des phosphines peu donneuses qu'à des phosphines telles que PPh_3 ou PEt_3 . Si on classe par ordre de constante de couplage P-Pt décroissante les 5 complexes *cis* contenant des phosphamétalloènes, on trouve :

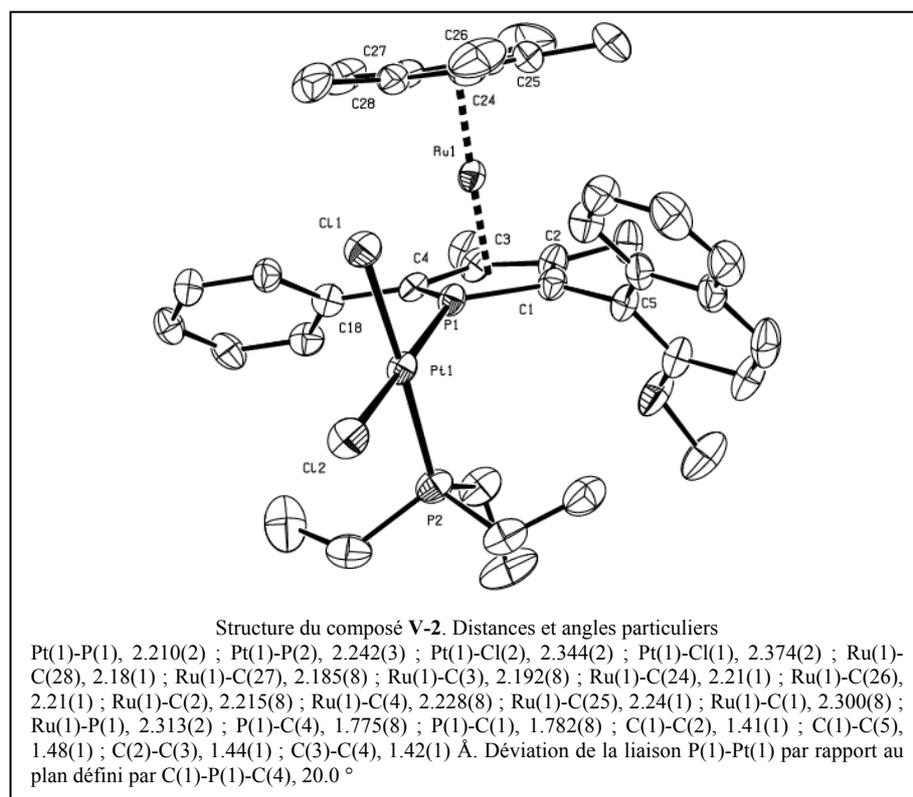
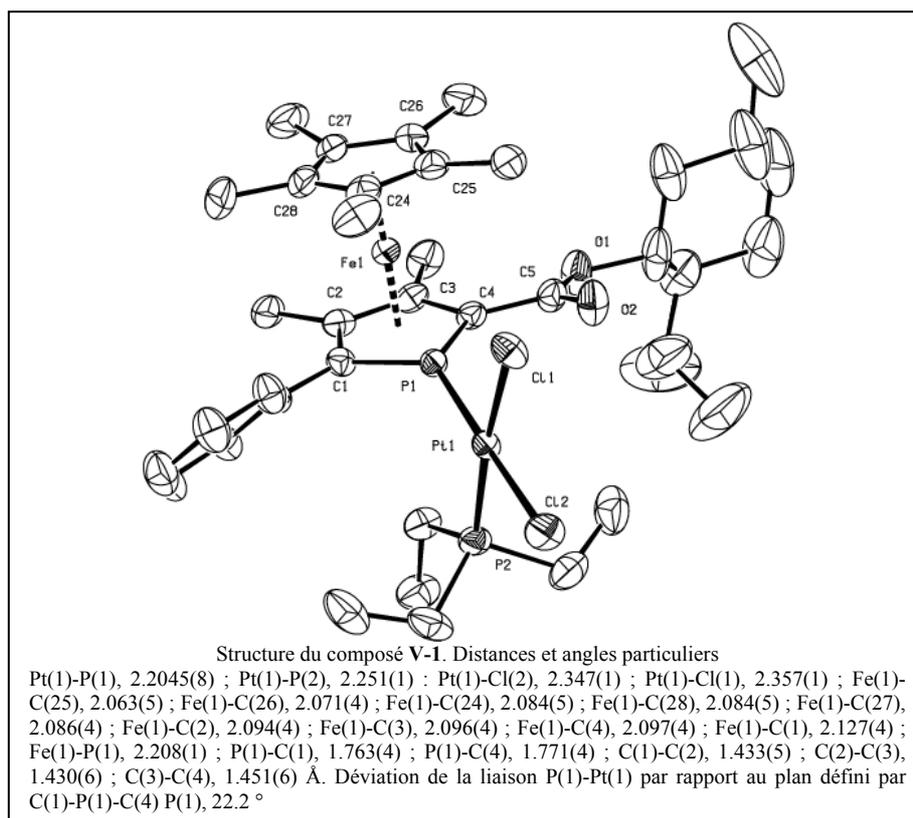


Au chapitre 1, la comparaison des niveaux d'énergies des paires libres de phosphores du phospharuthénocène **I-90** et phosphaférocène **I-89** avaient montré que les orbitales "donneuses" (HOMO -5 et HOMO -7) du phospharuthénocène avaient des énergies légèrement inférieures à celles du phosphaférocène correspondant et que le caractère *s* de la paire libre était légèrement plus marqué pour le phospharuthénocène (54 % [M=Ru] contre 50 % [M=Fe]). Si l'on associe un caractère *s* plus élevé (orbitale moins directionnelle) et ainsi une capacité donneuse a priori moins marquée avec une constante $^1J_{\text{PPt}}$ plus élevée^[9], alors cette tendance calculée se retrouve expérimentalement pour les deux complexes phosphamétalloènes ester **V-1** (M=Fe) et **V-2** (M=Ru). Les phospharuthénocènes seraient ainsi légèrement moins bons donneurs que les phosphaférocènes.

Etude structurale

Une recherche sur la base du centre cristallographique de Cambridge (CCDC), indique qu'aucune structure de complexes de platine avec un phosphamétalloène des groupes 7 à 10 n'a été publiée^a. Les complexes **V-1** (voir Figure V-2) et **V-2** (voir Chap II, Figure II-5) ont été cristallisés dans un mélange DCM/hexane et l'analyse des cristaux par diffraction des rayons X confirme la géométrie *cis* qui avait été déduite par l'analyse RMN. Dans les deux cas, le groupement PEt_3 se place du côté opposé au Cp^* . Les liaisons Pt(1)-P(1) (phosphamétalloène) valent respectivement 2.210(2) et 2.2045(8) Å ; elles sont assez courtes ce qui est cohérent avec un caractère *s* élevé. De même la faible influence *trans* se traduit par des distances Pt(1)-Cl(2) 2.344(2) et 2.347(1) Å assez courtes^[11, 18, 19]. Enfin la déviation de la liaison P(1)-Pt(1) par rapport au plan défini par C(1)-P(1)-C(4) de 20.0 (**V-1** M=Fe) et 22.2° (**V-2** M=Ru) traduit à nouveau le caractère assez sphérique du doublet du phosphore : une déviation par rapport à l'axe principal du doublet (coplanaire au phospholyle) n'est probablement pas trop coûteux du point de vue énergétique et réduit l'interaction stérique avec le Cp^* . Ceci confirme donc que les ligands phosphamétalloènes devraient pouvoir accommoder des géométries variables^[20, 21].

^a recherche effectuée le 25/07/2005.



Pour le complexe de phosphacymantrène **V-3**^a, malgré les nombreuses espèces présentes en solution (d'après la RMN ³¹P), des cristaux d'un complexe ont été obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé une structure où l'unité phosphacymantrène a été rompue et

^a **II-47** ayant été cristallisé et contrôlé en RMN, la présence d'anion phospholure **II-33** ou de cyclodimère [4+2] **II-30** est exclue comme source du ligand phospholyle dans **V-6**.

où il ne reste qu'un phospholure en pont η^1, μ^2 entre deux atomes de platine. Ce complexe pourrait être formé par l'insertion de l'atome de platine dans la liaison P-Mn suivie d'un départ du fragment ["Mn(CO)₃Cl"]. La littérature indique que la réaction d'un phosphacymantrène avec [PdCl₂(PhCN)₂] et [Rh(thf)₂(CO)₂]CF₃SO₃ donne des complexes dimériques résultant de l'insertion de Pd ou Rh dans la liaison P-Mn^[14, 22] mais, dans ces cas, l'essentiel du squelette phosphacymantrène avait été conservé. En raison du groupement ester électroattracteur, le ligand phosphacymantrène-ester **II-47** peut probablement subir plus facilement une addition oxydante que les phosphacymantrènes **V-4** et **I-66** ce qui pourrait expliquer la facilité d'insertion du platine dans la liaison P-Mn.

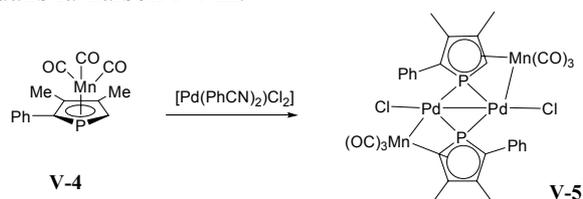
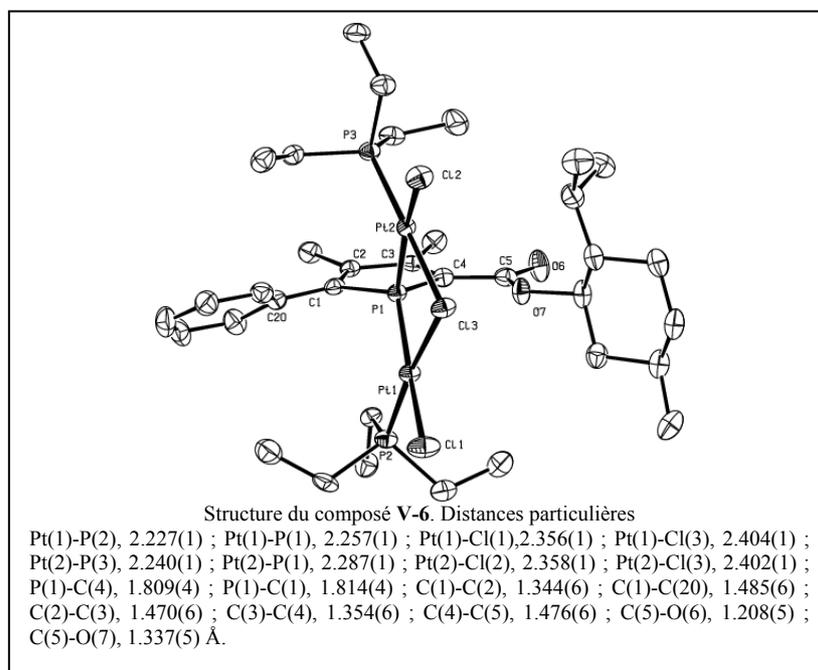


Figure V-3



1.1.2 Complexes de platine(II) avec les phospharuthénocènes bidentes **IV-49** et **IV-37**

En présence du précurseur [PtCl₂(PhCN)₂], la réaction de complexation des deux ligands **IV-49** et **IV-37** est immédiate (Figure V-4). Le sel de phosphonium **IV-37** qui résiste à la déprotonation par NaOH (Chap IV) est déprotoné dans la sphère de coordination du platine^a. Pour le ligand **IV-82** le précurseur [PtCl₂(COD)] a été utilisé.

| Ligand | J _{PMc-Pt} (Hz) | J _{PR3-Pt} (Hz) |
|--------------|--------------------------|--------------------------|
| IV-49 | 3982 | - |
| IV-37 | 4207 | 3166 |
| IV-82 | 4214 | 3269 |

Tableau V-3

^a pour un exemple similaire de déprotonation mais dans la sphère de coordination du rhodium voir réf.^[23]

Avec des valeurs supérieures à 3500 Hz, les constantes de couplage sont typiques de complexes *cis*^[9]. Pour le ligand **IV-49**, le pont qui comprend 5 atomes entre les deux atomes de phosphore reste probablement trop court pour pouvoir accommoder une géométrie *trans*. Les précédents complexes ayant de tels cycles à 7 incorporant un Pt(II) en *trans* ont des atomes donneurs très coordinants^[24]. La structure la plus probable semble être **V-7** (Figure V-4).

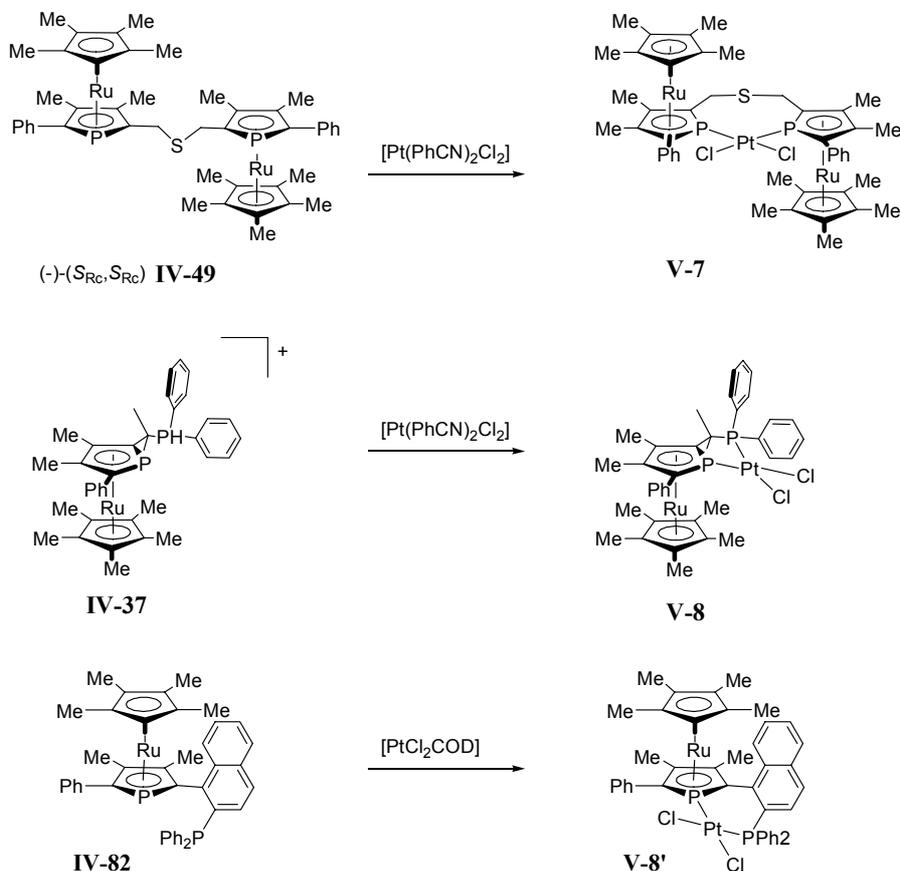
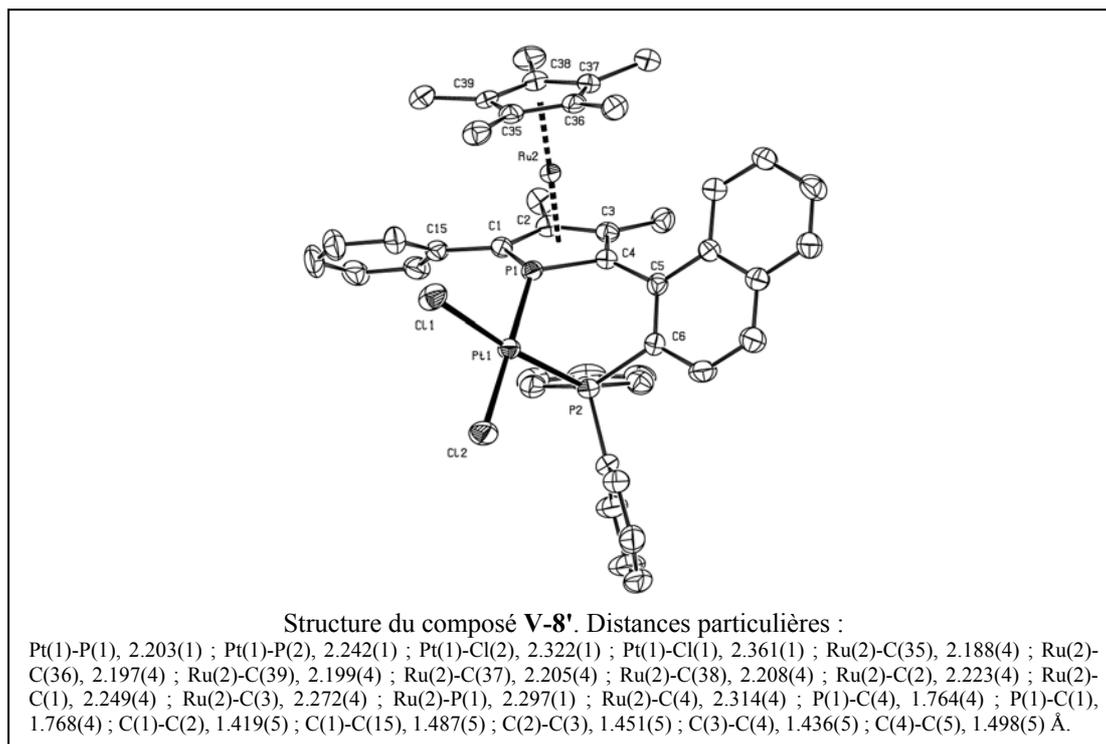


Figure V-4



Le complexe **V-8'** a pu être cristallisé dans un mélange dichlorométhane-méthanol et caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C et par diffraction des rayons X. La structure cristallographique confirme l'orientation *exo* du groupement diphénylphosphino. L'angle entre le plan défini par le naphthyle avec le plan défini par les 4 atomes de carbones du cycle phospholyle est de 52° . Cet angle assez important est cependant plus faible que pour des complexes de type [Pt-BINAP] (74° en moyenne pour les trois structures KOSKUY^[25], ULILAC^[26] et ZIHHUT^[27]) ou que pour des complexes de type [Pd-QUINAP] (71° en moyenne pour les deux structures PEJGUG^[28] et YIMXIB^[29]). La liaison Pt-Cl(2) *trans* au phosphamétallocène est plus courte de 1.65 % que la liaison Pt-Cl(1) *trans* au groupement diphénylphosphino. De même la liaison phosphamétallocène platine P(1)-Pt est plus courte de 1.74 % que la liaison diphénylphosphino platine P(2)-Pt. Cette observation sera détaillée ci après pour les complexes de rhodium et de palladium.

1.2 Complexe du palladium (II)

Les complexes de platine et de phosphamétallocènes avaient été peu étudiés, en revanche les complexes de palladium avec des phosphaferrrocènes ont été examinés avec plus de détail dans la littérature. La plupart des études ont été conduite à la lumière d'applications potentielles pour la catalyse notamment pour les couplages de Suzuki^[30], Miyaura^[31] et l'alkylation allylique^[32-34]. Des données cristallographiques sont disponibles pour trois complexes phosphaferrrocène-phosphines sur un centre [PdCl₂]^[35, 36]. La synthèse et l'étude structurale d'un phospharuthénocène-phosphine sur le même centre a été réalisée.

En présence du précurseur [Pd(COD)Cl₂], le ligand **IV-15** réagit instantanément pour donner le complexe **V-9** de couleur rouge intense (^{31}P (CH₂Cl₂): $\delta = 62.6$ (d, $J_{P-P} = 4.7$ Hz), 57.4 (d, $J_{P-P} = 4.7$ Hz)).

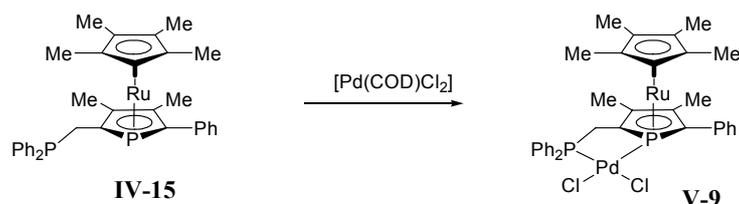


Figure V-5

Des cristaux ont pu être obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de V-9 dans le dichlorométhane. Les paramètres géométriques autour de l'atome de palladium sont comparés avec ceux de trois autres structures des complexes Pd(II)-phosphaferrocènes phosphine V-10^[35], V-11^[36] et V-12^[36].

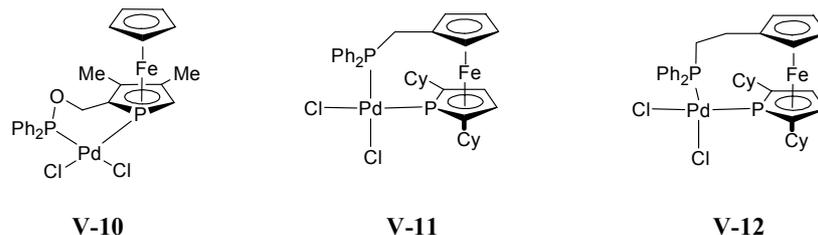
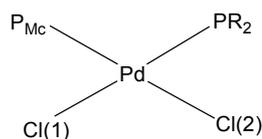


Figure V-6

Si un plan moyen est défini avec les 5 atomes Pd, Cl(1), Cl(2), P(1) et P(2), la distance maximale de 0,088 Å à ce plan est trouvée pour l'atome P du diphénylphosphino. La somme des angles autour du palladium de 360.11° confirme cette géométrie plane. L'angle de morsure P(2)-Pd-P(1) de 84.0° pour V-9 est le plus faible de cette série (89.3 pour V-10, 93.4 pour V-11 et 96.6° pour V-12).

Pour le complexe V-9, la liaison Pd-P est plus courte du côté du phospharuthénocène de -2.4 % (moyenne -2.0 % pour les 4 structures) par rapport à la liaison Pd-PPh₂. La liaison Pd-Cl(2) *trans* au phospharuthénocène est très légèrement plus courte de -0.48 % (moyenne pour les quatre structures -0.53 %) que celle *trans* au PPh₂ ce qui suggère une influence *trans* plus faible pour le phospharuthénocène que pour le groupe diphénylphosphino. Cette dissymétrie des liaisons Pd-Cl se retrouve pour les trois autres structures V-10, V-11 et V-12.

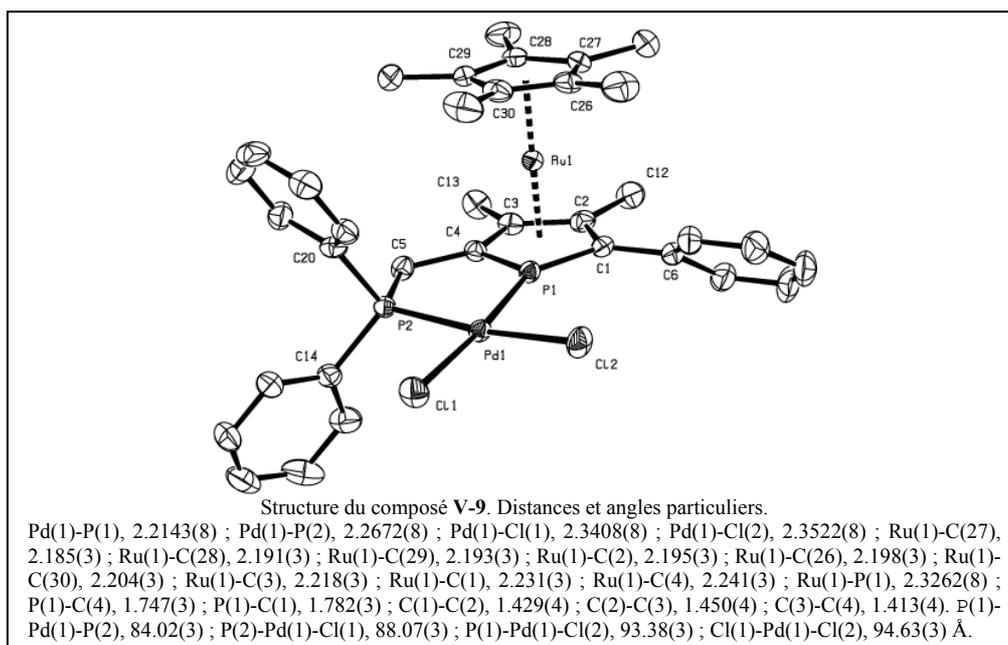


Numérotation des atomes Cl(1) et Cl(2)

Figure V-7

| Complexe | Pd-Cl(1) | Pd-Cl(2) | Pd-P _{Mc} | Pd-PR ₂ |
|----------|-----------|-----------|--------------------|--------------------|
| V-12 | 2.358(2) | 2.322(2) | 2.226(2) | 2.269(2) |
| V-11 | 2.369(1) | 2.328(1) | 2.223(1) | 2.261(1) |
| V-10 | 2.367(3) | 2.329(4) | 2.201(4) | 2.243(3) |
| V-9 | 2.3522(8) | 2.3408(8) | 2.2143(8) | 2.2672(8) |

Tableau V-4



Le complexe V-9 montre une très bonne stabilité : aucune dégradation (d'après les spectres ^{31}P , ^1H) n'a été observée après plusieurs jours en solution et plusieurs mois à l'état solide sous atmosphère inerte. Les résultats publiés indiquent que pour les phosphaferrrocènes monodentes ou les diphosphaferrrocènes, la stabilité des complexes de palladium(II) est parfois limitée et un problème souvent rencontré est l'insertion de l'atome de palladium dans la liaison fer-phosphore^[37] ; un complexe de monophosphaferrrocène du type $[\text{PdCl}_2(\text{P})_2]$ se dégrade après quelques heures dans le dichlorométhane pour donner un complexe dimérique^[38]. L'excellente stabilité de V-9 pourrait s'expliquer par deux possibilités :

- la chélation limiterait la dissociation et bloquerait l'insertion dans la liaison P-Ru,
- une stabilité intrinsèque des phospharuthénocènes supérieure à celle des phosphaferrrocènes. Des constatations expérimentales lors de la synthèse de complexes de rhodium(I) (ci dessous) suggèrent que cette seconde possibilité est la plus probable.

1.3 Complexes du rhodium (I)

1.3.1. Synthèse des complexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{phospharuthénocène})]\text{BF}_4$

La réaction de différents phospharuthénocène phosphines avec le précurseur $[\text{Rh}(\text{acac})\text{COD}]$ préalablement protoné par un équivalent d'acide tétrafluoroborique^[39], permet de préparer les complexes de rhodium cationiques de formule générale $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{ligand})]\text{BF}_4$ qui sont généralement d'excellents précurseurs pour la catalyse (Figure V-8)^[39]. Le précurseur $[\text{Rh}(\text{acac})\text{COD}]$ a été préféré à $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ en raison de la formation parfois observée^[39, 40] de complexes tétraphosphorés de type $[\text{Rh}(\text{P-P})_2]\text{BF}_4$ (Figure V-8). De tels complexes résultant d'une double substitution sur le centre rhodium peuvent aussi se former en présence d'un excès de ligand avec le précurseur $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{solvant})_2]\text{BF}_4$. Dans ce travail, pour éviter leur formation, une solution diluée de ligand est ajoutée sur la solution $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{solvant})_2]\text{BF}_4$, à basse température. De cette façon, la formation quantitative du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{ligand})]\text{BF}_4$ souhaité est observée. Après précipitation à l'éther ou au pentane ces complexes se présentent sous la forme d'un solide jaune orangé.

Le complexe V-14 a été caractérisé par RMN ^{31}P . La géométrie *trans*-V-14 est suggérée par la forme de triplet quasi parfaits. Dans ce cas où le couplage J_{PP} *trans* domine les couplages J_{PP} *cis* et les deux noyaux en *trans* sont isochrones est, le système AA'BB' se simplifie pour donner des pseudo triplets^[41] en RMN ^{31}P { $\delta(^{31}\text{P}, \text{THF})$: 66.9 (dt, $J_{\text{P-Rh}} = 124 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 39.6 \text{ Hz}$), 49.5 (dt, $J_{\text{P-Rh}} = 179 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 39.6 \text{ Hz}$).

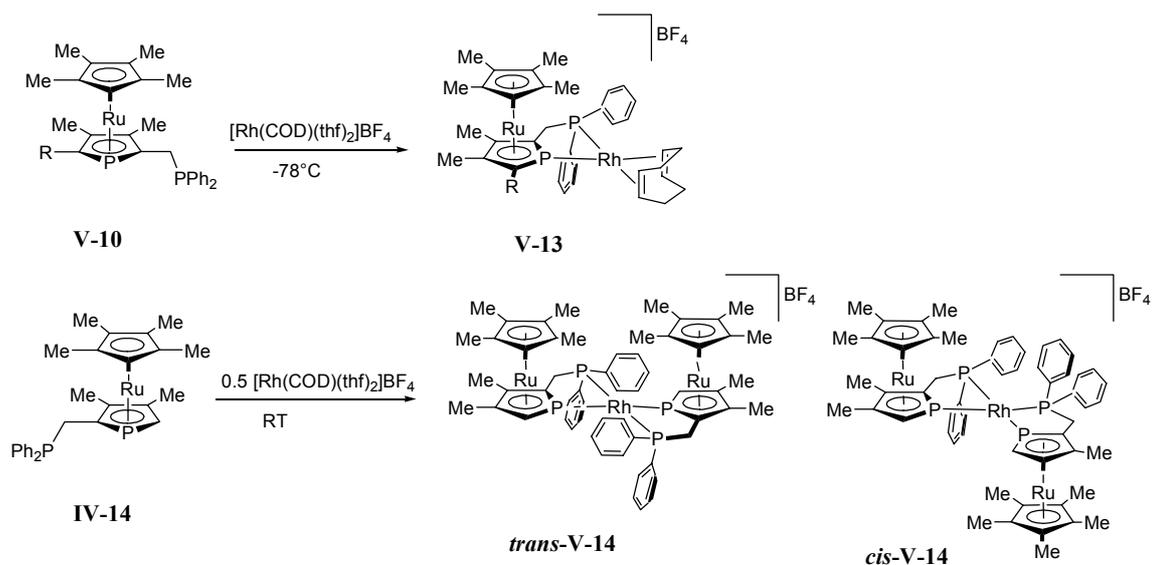


Figure V-8

1.3.2. Analyse RMN ^{31}P des complexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{phospharuthénocène})]\text{BF}_4$

Neuf complexes ont été préparés, isolés et caractérisés (Figure V-9).

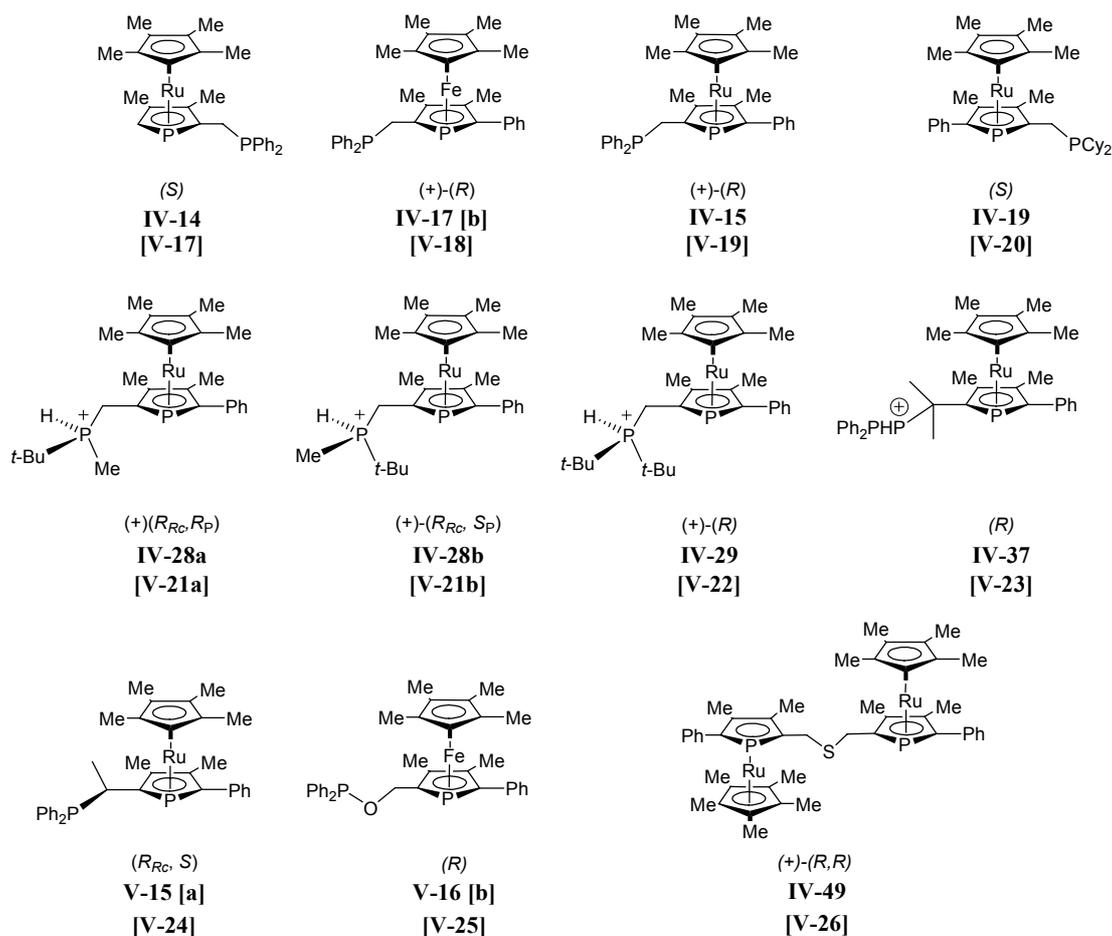


Figure V-9 : Ligands et complexes de rhodium(I) associés (les complexes sont indiqués entre crochets). [a] ref. ^[42] ; [b] ref. ^[43].

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sur les spectres ^{31}P ont été comparés (Tableau V-5).

| | Ligand | Complexe | δ_p | δ_{PMc} | $^1J_{\text{P1-Rh}}$ | $^1J_{\text{PMc-Rh}}$ | J_{PP} |
|----|--------|-------------------|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|
| 1 | IV-14 | V-17 | 60.5 | 32.1 | 138 | 168 | 29 |
| 2 | IV-17 | V-18 | 61.7 | 23.5 | 138 | 169 | 26 |
| 3 | IV-15 | V-19 | 61.3 | 36.7 | 138 | 170 | 27 |
| 4 | IV-19 | V-20 | 69.7 | 36.7 | 133 | 172 | 27 |
| 5 | IV-28b | V-21b | 62.8 | 35.8 | 131 | 171 | 24 |
| 6 | IV-28a | V-21a | 66.5 | 33.6 | 135 | 170 | 27 |
| 7 | IV-29 | V-22 | 91.1 | 41.4 | 132 | 175 | 25 |
| 8 | IV-37 | V-23 | 80.7 | 38.5 | 131 | 170 | 41 |
| 9 | V-15 | V-24 ^a | 69.1 | 36.6 | 136 | 170 | 33 |
| 10 | V-16 | V-25 ^b | 122.0 | 30.7 | 156 | 170 | 65 |
| 11 | IV-49 | V-26 | - | 17.8 | - | 119 | - |

Tableau V-5: Paramètres ^{31}P , solvant THF, contre ion BF_4^- . [a] : ref.^[43], [b] ref. ^[42]

De ces paramètres assez homogènes entre les différents ligands, on peut remarquer que pour tous les phosphamétallocènes phosphines ayant un pont CH_2 , la constante de couplage J_{PMcRh} vaut en moyenne 170 Hz. La constante de couplage $J_{\text{PR}_2\text{-Rh}}$ est plus faible d'environ 30-40 Hz et la différence entre les constantes J_{PMcRh} et $J_{\text{PR}_2\text{-Rh}}$ est plus importante pour les ligands où PR_2 est une dialkylphosphine. Comme dans le cas des complexes de platine, cette dissymétrie des constantes de couplages J_{PMcRh} et $J_{\text{PR}_2\text{-Rh}}$ devrait résulter d'un fort caractère s du ligand phosphamétallocène^[44].

En principe les deux méthyles situés sur le pont entre la phosphine et le phospharuthénocène dans le ligand IV-37 (complexe V-23), devraient induire une modification importante de la géométrie du ligand, notamment à travers les interactions entre les protons du méthyle axial et les protons *ortho* des phényles qui jouent un rôle important pour l'orientation de ces derniers^[45]. Le dérivé V-15 porteur d'un seul méthyle sur le pont ainsi que son complexe de rhodium V-24 ont aussi été préparés récemment au laboratoire en collaboration avec le Dr. Stankevič^{a[42]}. Le schéma de substitution du pont phospharuthénocène- $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ a une influence sensible sur les paramètres RMN (comparaison des lignes 2 (CH_2), 8 (CMe_2) et 9 (CHMe) du Tableau V-5) : les constantes de couplages $J_{\text{PP}} = 33$ Hz et 41 Hz respectivement pour le monométhylé V-24 et le diméthylé V-23 sont plus élevées que pour les ligands des lignes 1 à 8 (moyenne 26 Hz). Ganter avait préparé deux complexes $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PP})]$ avec les deux phosphaferrrocènes V-27 et V-28 ne différant que par la présence d'un méthyle sur le pont. Les structures cristallographiques sont assez semblables d'un point de vue géométrique sauf en ce qui concerne l'orientation des groupements cyclohexyles. Ceci qui tend à confirmer l'influence du pont sur cette partie de la molécule^[46, 47].

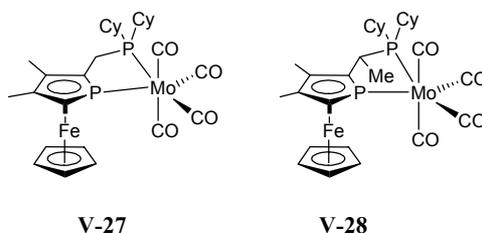
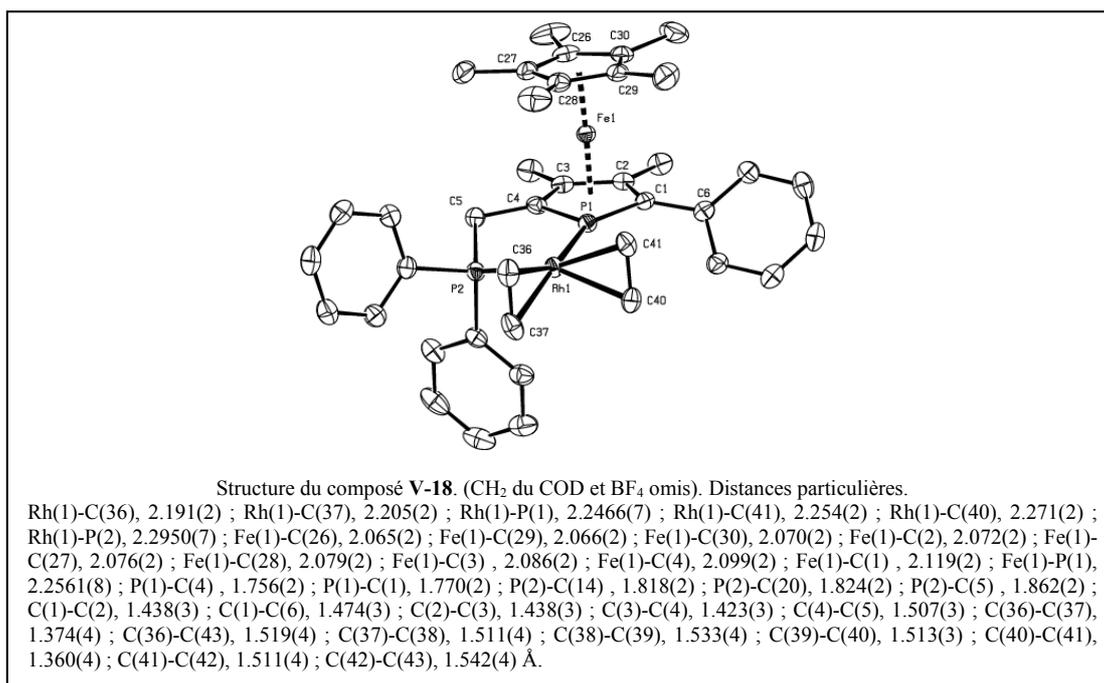


Figure V-10

^a Dans ce cas, la structure par diffraction des rayons X a indiqué que sur le diastéréoisomère préparé le méthyle a une position *endo* par rapport au fragment métallique ce qui permet d'attribuer la configuration absolue (R_{RC} , S).

1.3.3. Analyse structurale des complexes $[Rh(COD)(\text{phosphamétallocène})]BF_4$

Par rapport aux structures des complexes $[Pt(P)_2Cl_2]$ le nombre de structures de complexes de formule schématique $[Rh(P)_2(\text{dioléfine})]^+$ est limité^a. Pour les complexes **V-18** et **V-19** des monocristaux ont pu être obtenus et analysés par diffraction des rayons X^[12]. Les structures ont été comparées avec celles de $[Rh(COD) \text{ I-140}]PF_6$ et $[Rh(COD) \text{ I-145}]ClO_4$ déjà publiés^[48, 49]. La structure du complexe de phosphaferrrocène **V-18** est affinée avec une excellente précision alors que celle du phospharuthénocène **V-19** ($R = 5.48\%$, le contre anion et le solvant ont été traités par la fonction Squeeze^[50] du programme Platon) montre des ellipsoïdes plus étendus et un certain désordre notamment sur les carbones *meta* et *para* sur des phényles du PPh_2 .



^a Une recherche de structures sur la base de Cambridge (CCDC) le 22/07/2005, ayant pour squelette général $[Rh(P)_2(C=C)_2]^+$ donne 59 structures sans désordre avec un R inférieur à 5%. (110 sans désordre et sans condition sur R et 170 sans aucune condition de qualité).

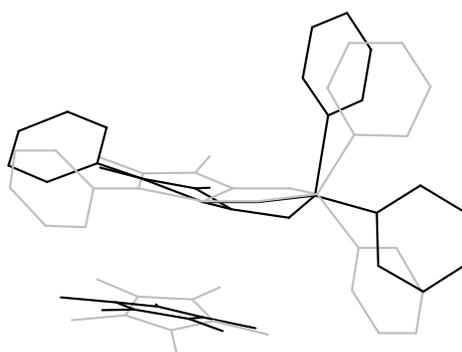
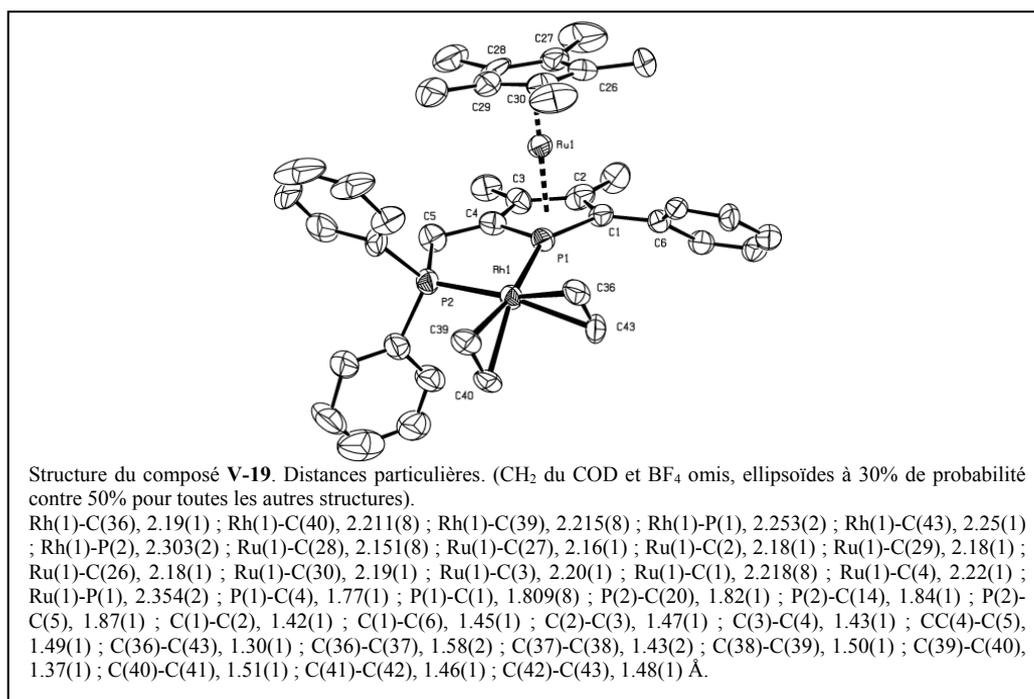


Figure V-11 : Superposition de **V-18** ($M=\text{Fe}$, noir) et **V-19** ($M=\text{Ru}$, gris) sur la base du plan P-Rh-P. Les métaux centraux (Fe, Ru) ainsi que les COD ont été omis pour raison de clarté.

Une superposition des images des structures des complexes **V-18** et **V-19** montre une différence très importante de la forme générale du pont entre les deux phosphores et de l'orientation des phényles (Figure V-11).

Ayant constaté des différences apparentes entre les deux structures, il est important de savoir si ces structures sont représentatives des deux classes des complexes de rhodium-phosphamétallocène-phosphine ($M=\text{Fe}$, Ru). Une question supplémentaire concerne la validité des raisonnements menés dans d'autres phases à partir des géométries cristallographiques ; l'une ou l'autre des géométries (**V-18** ou **V-19**) pourrait être liée à des effets dus à la phase (cristalline) considérée^[51].

Une première partie de la discussion suivante est consacrée aux paramètres simples de longueurs de liaisons et d'angles autour de l'atome de rhodium. Une seconde partie de l'analyse quantifie plus spécifiquement les paramètres qui caractérisent les positions des groupements phényles qui sont connues pour avoir une influence importante sur l'énantiosélectivité. Enfin comme cette dernière analyse est surprenante au vu de la performance catalytique des phospharuthénocènes (section 2 de ce chapitre), la représentativité de la structure cristallisée du complexe de phospharuthénocène par rapport à une structure dans d'autres phases a été mise en doute et une analyse théorique de ces structures par ONIOM puis DFT a été réalisée.

a) Analyse des longueurs de liaison et angles autour de l'atome Rh :

i) Comparaisons au sein de la classe des phosphamétalloènes

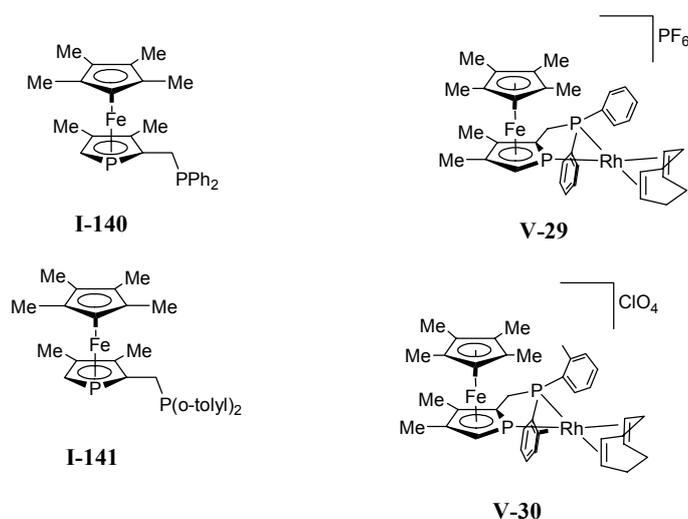


Figure V-12

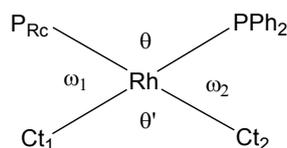

 Définition des angles
autour du rhodium

Figure V-13 : Les centroïdes Ct_1 et Ct_2 sont définis comme les milieux des liaisons éthyléniques du COD. Ct_1 est le centroïde *trans* à la phosphine et Ct_2 est le centroïde *trans* au phosphamétalloène.

| | Distances (Å) | | | | | Angles (°) | | | | |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|-----------|------------|------------|-------------------|
| | P_{Rc} -Rh/ P-Rh | C_1 -Rh/ C_1' -Rh | $(C=C)_1$ / $(C=C)_2$ | C_2 -Rh/ C_2' -Rh | Ct_1 Rh/ Ct_2 Rh | θ | θ' | ω_1 | ω_2 | Σ (angles) |
| V-29 ¹ | 2.2544(19) 2.302(2) | 2.226(7) 2.240(9) | 1.368(13) 1.366(14) | 2.199(8) 2.188(8) | 2.126 2.084 | 80.2 | 86.6 | 101.0 | 94.4 | 362.2 |
| V-30 ² | 2.2244(18) 2.313(2) | 2.202(7) 2.239(8) | 1.332(15) 1.366(12) | 2.246(10) 2.203(8) | 2.123 2.113 | 82.3 | 86.3 | 96.6 | 96.0 | 361.2 |
| V-18 | 2.2466(7) 2.2950(7) | 2.254(2) 2.271(2) | 1.360(4) 1.374(7) | 2.191(2) 2.205(2) | 2.157 2.088 | 79.5 | 85.6 | 101.8 | 93.7 | 360.6 |
| V-19 ^a | 2.253(2) 2.303(2) | 2.25(1) 2.19(1) | 1.30(1) 1.37(1) | 2.211(8) 2.215(8) | 2.126 2.105 | 81.3 | 85.2 | 100.9 | 93.1 | 259.6 |
| V-9 | 2.2143(8) 2.2672(8) | - - | - - | - - | 2.3522(8) 2.3408(8) | 84.0 | 94.6 | 93.4 | 88.1 | 360.1 |

Tableau V-6 : Comparaison de longueurs (Å) et d'angles (°) caractéristiques autour du métal. [1] : ref^[52] (nom CCDC : OCOVUX). [2] : ref^[49] (nom CCDC : NERGEW). Pour les 4 premières lignes (M=Rh), les centroïdes Ct_1 et Ct_2 sont définis comme les milieux des liaisons C_1 - C_1' et C_2 - C_2' . Ct_1 est le centroïde *trans* à la phosphine et Ct_2 est le centroïde *trans* au phosphamétalloène.

Les paramètres analogues de la structure isoélectronique du complexe de palladium(II) V-9 sont rappelés en dernière ligne du (Tableau V-6). Ils mettent en évidence une similitude entre

^a en raison d'une incertitude plus élevée traduisant un léger désordre sur certains atomes, les paramètres de cette structure doivent être considérés avec précaution.

les complexes de formule générale $[\text{PdCl}_2\text{P}_2]$ et $[\text{RhP}_2(\text{COD})]^+$ (voir la superposition Figure V-14) déjà remarquée par Evans *et coll* pour des comparaisons sur un ligand mixte P/S^[53].

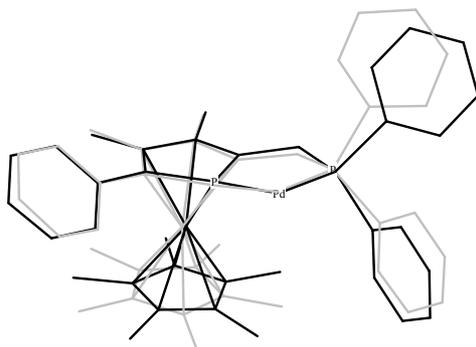


Figure V-14 : Superposition des structures RX de du complexe de rhodium(I) **V-19** (gris) et du complexe de palladium(II) **V-9** (noir). Le COD de **V-19** et les chlores de **V-9** ont été omis pour raisons de clarté.

Les résultats les plus importants moyennés sur les quatre structures des complexes de rhodium du Tableau V-6 sont :

- 1) les comparaisons deux à deux des longueurs et des angles des liaisons autour de l'atome rhodium n'indiquent pas de différences majeures entre les structures **V-18** (M=Fe) et **V-19** (M=Ru).
- 2) la liaison Rh-P(phosphamétalloène) est plus courte en moyenne de 2.51 % que la liaison Rh-P(Ar₂).
- 3) la liaison Rh-centroïde *trans* au phosphamétalloène est plus courte en moyenne de 1.46 % que la liaison Rh-centroïde *trans* à la diarylphosphine.
- 4) la liaison éthylénique C=C du COD *trans* au phosphamétalloène est en moyenne légèrement allongée (de l'ordre de 3σ cependant) par rapport à la liaison C=C *trans* à la phosphine.

La deuxième constatation est cohérente avec un caractère *s* plus important pour le phosphore du phosphamétalloène que pour la diarylphosphine^a. La troisième pourrait suggérer que le phosphamétalloène est moins bon donneur que la diarylphosphine ce qui renforce l'analyse des longueurs de liaisons P-Pd sur la structure du complexe de palladium(II) **V-9**.

La liaison C=C *trans* au phosphamétalloène est allongée et son centroïde est plus proche du rhodium que celui de la liaison C=C *trans* à la phosphine. Ceci impliquerait que cette liaison Rh-(C=C) *trans* au phosphamétalloène est plus forte que celle *trans* au PAR₂, ce qui traduirait une densité électronique plus faible du côté *trans* au phosphamétalloène. Cette constatation est cohérente avec la dissymétrie observée dans les liaisons Pd-Cl du complexe **V-9**^[55].

ii) Comparaisons avec d'autres complexes $[\text{Rh}(\text{C}=\text{C})_2(\text{PP})]^+$

Les complexes présentés dans le Tableau V-6 peuvent être comparés avec 37 composés^b de type $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{dioléfine})]^+$ présents dans la base structurale de Cambridge CCDC en 2003 qui ont été étudiés par Heller *et coll*^[56]. Dans les complexes **V-18** et **V-19** la liaison Rh-P est proche de la moyenne observée dans l'étude de Heller (2.290 Å) alors que la liaison Rh-

^a Sur la structure publiée XUVSAI d'un complexe de $[\text{Rh}(\text{phosphinine})(\text{COD})]^+$, les liaisons P_(sp²)-rhodium sont beaucoup plus longues (distance moyenne P-Rh = 2.288 Å, structure XUVSAI) probablement en raison de la contrainte stérique présente dans le complexe de phosphinine^[54].

^b 50 structures car plusieurs anions différents.

phosphamétalloène est plus courte^a. Dans le Tableau V-6, l'angle de morsure θ (P-Rh-P) a pour moyenne 80.8° ce qui classe ces structures de complexes de rhodium (I) phosphamétalloènes-phosphines parmi celles au plus faibles angles de morsures pour les complexes $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{dioléfine})]^+^{[56]}$. Si l'on suit une analyse classique, ce faible angle de morsure devrait causer une donation efficace de densité électronique des doublets des phosphores du phosphamétalloène et de la diarylphosphine^[57].

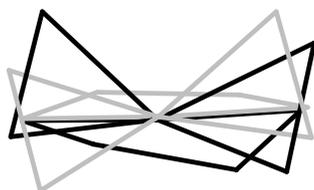
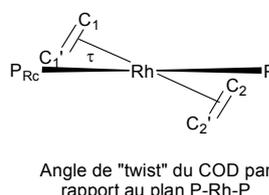


Figure V-15



Angle de "twist" du COD par rapport au plan P-Rh-P

Figure V-16

| Composé | Twist τ |
|-------------------------|----------------------|
| V-29 | 17.0 horaire |
| V-30 | 17.4 horaire |
| V-18 | 9.4 horaire |
| V-19^b | 10.6 Anti-horaire |

Tableau V-7 : **A gauche**, (Figure V-15) : superposition des structures **V-18** (M=Fe, noir) et **V-19** (M=Ru, Gris). Le plan P-Rh-P, pris pour base commune entre les deux structures, est, sur cette représentation, orthogonal au plan de la figure. Les seuls atomes conservés pour cette représentation sont les carbones oléfiniques, les atomes P-Rh-P et les atomes de carbones formant le pont entre les deux phosphores. Les liaisons entre les carbones du COD et le rhodium apparaissent en pointillé. **Au milieu** (Figure V-16) : définition de l'angle de twist. Le sens horaire ou anti-horaire est défini selon le signe de τ avec pour choix de convention que le COD est vers l'avant et le rhodium vers l'arrière. **A droite** : valeurs et signes de cet angle pour les complexes de rhodium considérés.

Aux paramètres précédemment étudiés, Heller rajoute une analyse de l'angle de twist τ^b qui traduit l'angle entre les plans P-Rh-P et $\text{Ct}_1\text{-Rh-Ct}_2$ (Tableau V-7). Cette dernière comparaison des angles τ suggère une géométrie différente pour le phospharuthénocène par rapport aux trois autres complexes avec des phosphoferrocènes.

La première analyse des paramètres de liaisons autour du rhodium (paragraphe 1.3.3.a.i) n'a pas montré de différences très nettes entre les structures **V-18** (M=Fe) et **V-19** (M=Ru). L'analyse de cet angle de twist^c suggère en revanche une distorsion importante de la structure du phospharuthénocène **V-19** par rapport à celle du phosphoferrocène **V-18** : la rotation horaire dans le cas du phosphoferrocène **V-18** contraste avec la rotation de valeur quasiment opposée pour le phospharuthénocène **V-19** (en regardant du côté du COD, voir Tableau V-7).

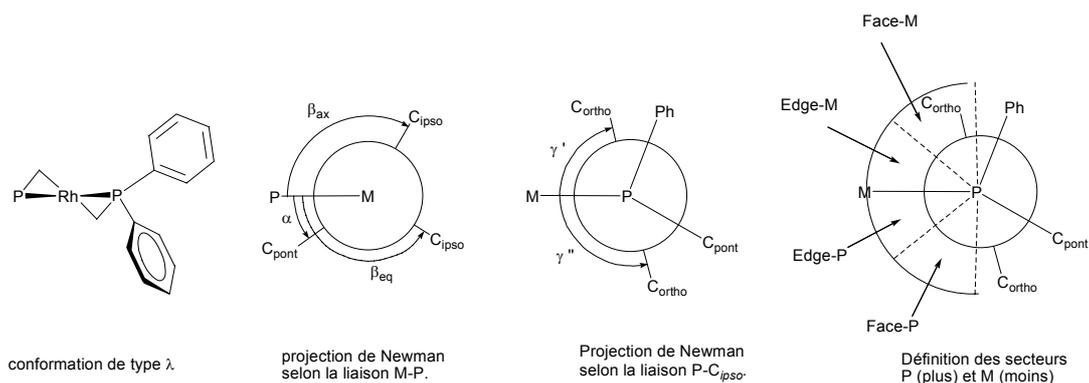
b) Analyse de la géométrie du pont $\text{PRc-CH}_2\text{-PPh}_2$ et du positionnement des phényles du PPh_2

Une analyse détaillée de différents angles dans des complexes de formule schématique $[\text{ML}_n(\text{Ar}_2\text{P}(\text{CR}_2)_n\text{PAr}'_2)]$, (R=H, alkyl) proposée par Brunner *et coll* permet de caractériser plus finement les ligands bis-(phosphines) afin de les comparer^[45]. Bien que les ligands phosphamétalloènes phosphine ne comportent qu'un seul groupement diarylphosphino il semble important d'étudier les paramètres définis par Brunner, pour affiner la caractérisation de l'orientation des groupements phényles.

^a Heller remarque pour la structure **V-30** (NERGEW) la distance P(PFc)-Rh de 2.224 Å est la plus courte des distances publiées pour une liaison Rh-P dans de tels complexes.

^b en raison d'une incertitude plus élevée traduisant un léger désordre sur certains atomes, les paramètres de cette structure doivent être considérés avec précaution.

^c Pour les complexes plan-carré de type $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{dioléfine})]$, les centroides des liaisons éthyléniques peuvent être légèrement décalés par rapport au plan P-Rh-P. Cette déviation se caractérise par l'angle de "twist" τ . Son signe définit le sens horaire ou antihoraire. Pour une discussion sur l'influence du signe de l'angle de twist sur le sens d'induction asymétrique pour l'hydrogénation d'énamides : voir refs^[58-61]. Pour un contre exemple et les précautions nécessaires quant à cette extrapolation : cf ref.^[51, 62]


Figure V-17 : Définition des angles apparaissant dans le tableau 7.

| | R/S | pont | Prc α | PPh ₂ α | Ph ₁ β | ax/eq | γ | Orient. | Ph ₂ | | | |
|---------------------|-----|-----------|-----------------|------------------------------|----------------------------|-------|----------|---------|-----------------|-------|----------|---------|
| | | | | | | | | | β | ax/eq | γ | Orient. |
| OCOVUX ^a | R | λ | 14.6 | -21.3 | 94.6 | ax | -1.9 | Edge-P | -145.9 | eq | 89.7 | Face-M |
| V-18 (M=Fe) | R | λ | 11.4 | -21.9 | 93.0 | ax | -1.2 | Edge-P | -146.6 | eq | 76.5 | Face-M |
| V-19 (M=Ru) | R | * | -7.6 | 3.8 | 120.3 | eq | -59.7 | Face-P | -113.2 | ax | 4.2 | Edge-M |
| V-9 (M=Pd) | R | # | -8.6 | 10.0 | 130.5 | eq | -75.4 | Face-P | -108.2 | ax | -13.7 | Edge-P |

a : ref^[52]. Dans le cas du phospharuthénocène, la conformation du pont n'est pas définie étant donné la planéité de l'ensemble Rh-P-C-C-P. * la déviation des atomes par rapport au plan moyen défini par Rh-P-C-C-P est très faible ; # dans ce cas la déviation par rapport au plan moyen Rh-P-C-C-P est P_(Re) : -0.069, Rh : 0.078, P_{Ph2} : -0.086, C : 0.059, C : 0.019 Å

Tableau V-8 : Analyse avec les paramètres définis par Brunner^[45]

L'analyse des angles montre que la structure obtenue pour le phosphaferrrocène **V-18** est peu différente de celle précédemment publiée pour le phosphaferrrocène **V-29**. Celle-ci ne diffère que par l'absence du phényle en position 5 sur le cycle phospholyle et par le contre-ion (BF₄⁻ dans **V-18** contre PF₆⁻ dans **V-29**). En revanche, les différences notables apparaissent pour le phospharuthénocène **V-19**. L'angle β du phényle Ph₁ devient supérieur à l'angle β du phényle Ph₂, ce qui se traduit en pratique par une interversion des positions axiales et équatoriales. D'autre part, les valeurs absolues de β (Ph₁) et β (Ph₂) sont assez voisines ($\Delta\beta = 7^\circ$) ; dans le cas des complexes de Prophos analysés par Brunner, l'écart moyen en valeur absolue est de 44° . La discrimination axiale/équatoriale des phényles est donc beaucoup plus faible sur la structure du phospharuthénocène **V-19** que sur celles des phosphaferrrocènes **V-18**, **V-29** et **V-30**.

Cette dernière analyse des structures cristallographiques confirme des différences importantes de géométrie entre les deux classes de phosphamétalloènes (M=Fe, M=Ru). La structure globale du phospharuthénocène est peu courante, notamment à cause de la planéité du pont entre les deux phosphores et en raison de l'orientation des phényles. Étant donné ces différences, on pourrait éventuellement envisager que le cristal obtenu ne soit pas forcément représentatif de la géométrie la plus stable dans une autre phase (en solution ou en phase gazeuse par exemple). Des calculs ONIOM MQ/MM et DFT ont été entrepris pour modéliser ces complexes de [Rh(PP)dioléfine]⁺ et pour essayer de compléter ces observations.

1.3.4. Calcul ONIOM MQ/MM et DFT sur les structures **V-18** et **V-19** {complexes Rh(I)}

a) Calcul ONIOM

Des calculs mixtes de type mécanique quantique mécanique/moléculaire MQ/MM au niveau ONIOM^[63] (B3PW91/UFF) ont été réalisés. Cette technique assez récente a été utilisée pour d'autres complexes de rhodium pour la catalyse asymétrique^[64-66]. Dans le modèle simplifié que nous avons choisi, le COD a été remplacé par deux éthylènes et, dans un

premier temps, seules deux couches ont été utilisées dans le calcul. La première couche est un cœur contenant le squelette phosphamétallocène, le pont CH₂P, le rhodium et les éthylènes a été calculé par DFT avec la méthode B3PW91^[67] et les bases 6-31G*^[68-70] pour l'éthylène, 6-31G pour les autres atomes du cœur et LANL2DZ^[71] associée au pseudo potentiel pour les atomes de phosphore, ruthénium/fer et rhodium. La deuxième couche qui comprend le système global a été traitée en mécanique moléculaire (UFF : Universal Force Field^[72]). Des bases relativement simples ont été employées en raison du grand nombre d'atomes qu'il faut calculer au niveau quantique dans les métallocènes.

La structure cristallographique a été utilisée comme point de départ pour les optimisations pour le phosphaferrrocène **V-18**. Dans le cas de la modélisation du phospharuthénocène **V-19** deux géométries de départ ont été considérées : l'une correspond à la structure cristallographique **V-19** ; l'autre est basée sur la structure cristallographique du phosphaferrrocène **V-18** (Tableau V-9). L'énergie des deux structures a été évaluée par un calcul simple point purement quantique (méthode B3PW91).

| M | Structure RX modélisée | Géométrie de départ | Méthode de calcul | Nom de la structure calculée |
|----|------------------------|---------------------|-------------------|------------------------------|
| Fe | V-18 | V-18 | MQ/MM | V-31 |
| Ru | V-19 | V-19 | MQ/MM | V-32 |
| Ru | V-19 | V-18 | MQ/MM | V-33 |
| Ru | V-19 | V-33 | MQ | V-34 |

Tableau V-9

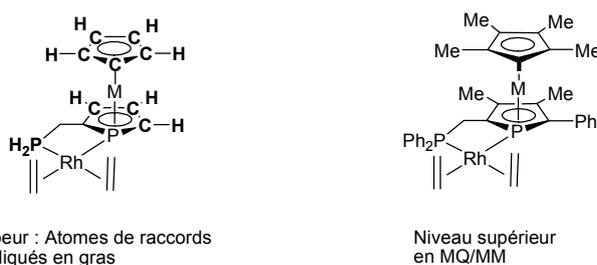


Figure V-18 : Détail des deux couches de calculs utilisées

| | M | Distances (Å) | | | Angles (°) | | | | |
|-------------|-----------|--------------------------------------|--|---|-------------|-------------|----------------|----------------|--------------|
| | | P _{Rc} Rh/ PRh | (C=C) ₁ / (C=C) ₂ | C _{t1} Rh/ C _{t2} Rh | θ | θ' | ω ₁ | ω ₂ | Σ(angles) |
| V-18 | Fe | 2.2466(7) 2.2950(7) | 1.360(4) 1.374(7) | 2.157 2.088 | 79.5 | 85.6 | 101.8 | 93.7 | 360.6 |
| V-31 | Fe | 2.346 2.336 | 1.378 1.389 | 2.137 2.093 | 76.4 | 91.7 | 98.2 | 94.3 | 360.6 |
| V-19 | Ru | 2.253(2) 2.303(2) | 1.30(1) 1.37(1) | 2.126 2.105 | 81.3 | 85.2 | 100.9 | 93.1 | 259.6 |
| V-32 | Ru | 2.421 2.440 | 1.384 1.390 | 2.103 2.078 | 75.9 | 93.0 | 96.5 | 95.1 | 360.5 |
| V-33 | Ru | 2.436 2.436 | 1.383 1.391 | 2.105 2.071 | 75.7 | 93.5 | 96.6 | 94.6 | 360.4 |

Tableau V-10 : Comparaisons de paramètres géométriques autour du rhodium entre les structures X (en gras) et celles calculées par la méthode ONIOM (police normale). Distances en Å et angles en °.

| | M | pont | PRc | PPh ₂ | Ph ₁ | | | Ph ₂ | | | | |
|-------------|-----------|----------|-------------|------------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|---------------|-----------|-------------|---------------|
| | | | α | α | β | ax/eq | γ | Orient | β | ax/eq | γ | Orient |
| V-18 | Fe | λ | 11.4 | -21.9 | 93.0 | ax | -1.2 | Edge-P | -146.6 | eq | 76.5 | Face-M |
| V-19 | Ru | * | -7.6 | 3.8 | 120.3 | ax | -59.7 | Face-P | -113.2 | eq | 4.2 | Edge-M |
| V-32 | Ru | λ | 9.89 | -16.18 | 100.69 | ax | -4.12 | Edge-P | -144.53 | eq | 78.79 | Face-M |
| V- 33 | Ru | -- | -8.93 | 9.5 | 133.6 | eq | -75.2 | Face-P | -111.66 | ax | 4.0 | Edge-M |

Tableau V-11 : Comparaisons de paramètres géométriques (pont et position des phényles) entre les structures X et les structures calculées par la méthode ONIOM pour le phospharuthénocène, soit en partant d'une géométrie de départ correspondant à la structure cristallographique du phospharuthénocène V-19, soit avec une structure de départ correspondant à la structure cristallographique du phosphaferrrocène V-18.

En partant des structures cristallographiques données, les calculs convergent vers des structures peu différentes de la géométrie initiale. Pour la dernière ligne du Tableau V-11, le point de départ choisi pour le calcul du phospharuthénocène **V-19** est la structure cristallographique du phosphaferrrocène correspondant **V-18**. Dans ce cas le calcul converge vers la structure **V- 33** dont l'énergie est significativement plus faible (61 kJ.mol^{-1}) que celle de **V-32** calculée à partir de la géométrie cristallographique de **V-19** (Tableau V-12). Les résultats concernant les niveaux énergétiques semblent donc confirmer les interrogations quant à la représentativité de la structure cristallographique du phospharuthénocène. Cependant ces résultats doivent être considérés avec précaution, sachant que les calculs sont effectués sur des systèmes modèles, en phase gazeuse et sans contre anions.

| | | Energie simple point (DFT) |
|---|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | E(V- 33) | -2398,95526432 Hartree |
| 2 | E(V-32) | -2398.93197811 Hartree |
| 3 | E(V- 33) - E(V-32) | -0.02328621 Hartree |
| 4 | E(V- 33) - E(V-32) | -61.14 kJ.mol^{-1} |

Tableau V-12 : Comparaisons énergétiques entre les deux structures calculées pour V-19 (M=Ru)

b) Calcul DFT

Lors de la modélisation du complexe $[\text{Rh}(\text{énamide})(\text{Me-DUPHOS})]^+$, Landis et Feldgus soulignent qu'un tel calcul ONIOM à deux couches ne permet pas de reproduire des paramètres expérimentaux critiques (tels que l'angle de morsure P-Rh-P dans le complexe $[\text{Rh}(\text{énamide})(\text{Me-DUPHOS})]^+$). Pour observer une bonne corrélation les atomes de carbones du cycle phospholane doivent être traité en mécanique quantique^[64]. Dans notre calcul ONIOM, où PPh₂ est modélisé par PH₂ au niveau quantique, il est logique que des paramètres tels que la longueur de liaison CH₂=CH₂ de l'éthylène *trans* à la phosphine soit mal reproduits. Pour cette raison une optimisation complète en DFT du complexe de phospharuthénocène a été réalisée à partir de la structure ONIOM la plus stable (**V- 33** voir Tableau V-9).

Pour cette optimisation, les bases utilisées sont LANL2DZ pour Ru et Rh, 6-31G* pour les phosphores et les éthylènes et 6-31G pour tous les autres atomes. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-13.

| | P _{Rc} Rh/ PRh | (C=C) ₁ / (C=C) ₂ | Ct ₁ Rh/ Ct ₂ Rh | θ | θ' | ω ₁ | ω ₂ | Σ(angl.) |
|--------------|--------------------------------------|--|---|-------------|-------------|----------------|----------------|--------------|
| V-18 | 2.2466(7) 2.2950(7) | 1.360(4) 1.374(7) | 2.157 2.088 | 79.5 | 85.6 | 101.8 | 93.7 | 360.6 |
| V-19 | 2.253(2) 2.303(2) | 1.30(1) 1.37(1) | 2.126 2.105 | 81.3 | 85.2 | 100.9 | 93.1 | 259.6 |
| V- 34 | 2.314 2.364 | 1.376 1.387 | 2.252 2.099 | 79.6 | 92.8 | 96.03 | 91.6 | 360.03 |

Tableau V-13 : Comparaisons de paramètres géométriques autour du rhodium entre les structures cristallographiques V-18 et V-19 (en gras) et la structures calculées par DFT V- 34 (police normale).

L'analyse théorique renforce donc les incertitudes liées à la transférabilité des paramètres observés sur la structure cristallographique du complexe de phospharuthénocène^[51]. La différence d'influence *trans* entre le phosphamétalloène et la diaryl phosphine est bien reproduite avec une distance Rh-centroïde plus courte en *trans* du phospharuthénocène qu'en *trans* de la phosphine PPh₂. Ceci suggère que pour un substrat comprenant deux groupements donneurs différents, le meilleur σ donneur se placerait en *trans* au phosphamétalloène plutôt qu'en *trans* de la phosphine.

2. Hydrogénation de dérivés de l'acide α -acétamidocinnamique

Parmi les réactions de catalyse utilisées industriellement, les hydrogénations asymétriques tiennent une place privilégiée. Par exemple, elles sont énantio-déterminantes dans les synthèses industrielles de la L-Dopa^[73], la (+)-biotin^[74], le candoxatril^[75] ou le (S)-Metolachlor^[76].

L'hydrogénation des α -énamides qui conduit à des dérivés d'acides aminés α est couramment utilisée comme test pour des nouveaux ligands bis(phosphines) énantio-purs^[77]. Cette réaction a été étudiée en détail et le mécanisme d'hydrogénation d' α -acétamidocinnamates a été décrit pour des ligands bis(phosphines) habituels par Brown^[78-81] et Halpern^[82-85]. Dans ce cas classique le mécanisme comprend une première étape de coordination du substrat ; l'hydrogène est ensuite coordonné au catalyseur. Un point important pour ce mécanisme est qu'un diastéréomère minoritaire du complexe Rh-substrat mène au produit majoritaire. Dans le cas de ligands très donneurs, un second mécanisme fait intervenir une première étape de coordination de l'hydrogène, ensuite suivie de la coordination du substrat. Dans ce cas le complexe diastéréomérique majoritaire mène au produit majoritaire^[86, 87].

Cette réaction a été choisie malgré sa complexité car elle a servi de test pour le premier exemple de catalyse asymétrique avec des phosphaférocènes. Egalement étant donné la très large gamme de ligands qui ont été évalués via cette méthode les comparaisons avec d'autres ligands seront facilitées^[48].

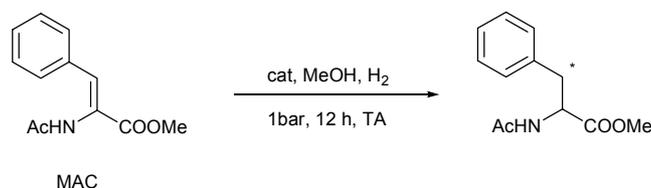


Figure V-19 : Hydrogénation de l' α -méthylacétamidocinnamate (MAC).

Douze ligands comprenant une unité phosphamétalloène ont été testés en catalyse d'hydrogénation du MAC. Ils se répartissent globalement en trois familles : les ligands mixtes phosphamétalloènes diphénylphosphines, les ligands mixtes phospharuthénocènes dialkylphosphines et enfin les ligands incorporant deux phospharuthénocènes.

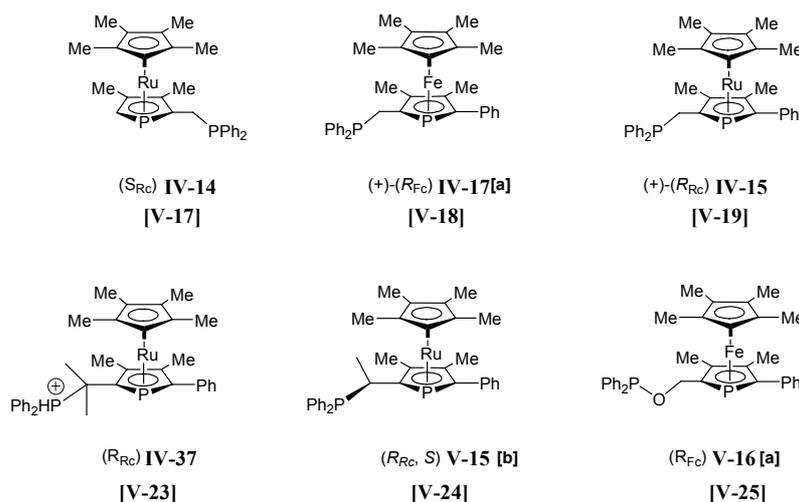


Figure V-20 : Famille 1 : Phosphamétalloènes-diarylphosphines. Les numéros entre crochets indiquent les complexes de rhodium correspondants. [a]^[12], [b]^[42]

| | M | catalyseur | (mol %) | rdt | ee | config |
|---|----|--|---------|------|----|----------|
| 1 | Fe | (<i>S_{FC}</i>)-V-29 ^a | 5 | >99% | 86 | <i>R</i> |
| 2 | Ru | (<i>S_{RC}</i>)-V-17 | 1 | >99% | 90 | <i>R</i> |
| 3 | Fe | (<i>R_{FC}</i>)-IV-17 + [Rh(cod) ₂]PF ₆ | 1 | >99% | 79 | <i>S</i> |
| 4 | Ru | (<i>R_{RC}</i>)-IV-15 + [Rh(cod) ₂]PF ₆ | 1 | >99% | 96 | <i>S</i> |
| 5 | Ru | (<i>R_{RC}</i>)-V-19 | 0.5 | >99% | 97 | <i>S</i> |
| 6 | Fe | (<i>R_{FC}</i>)-V-18 | 0.5 | >99% | 84 | <i>S</i> |
| 7 | Fe | (<i>R_{RC}</i>)-V-25 | 1 | >99% | 45 | <i>S</i> |
| 8 | Ru | (<i>R_{RC}</i>)-V-23 | 2 | >99% | 55 | <i>S</i> |
| 9 | Ru | (<i>R_{RC}</i> , <i>S_P</i>)-V-24 | 2 | >99% | 34 | <i>S</i> |

Tableau V-14 : Famille 1. Résultats d'hydrogénation du MAC par des phosphamétalloènes-diarylphosphines. Conditions : MeOH, H₂ (1 bar), 12h, TA. [a] ref^[48]

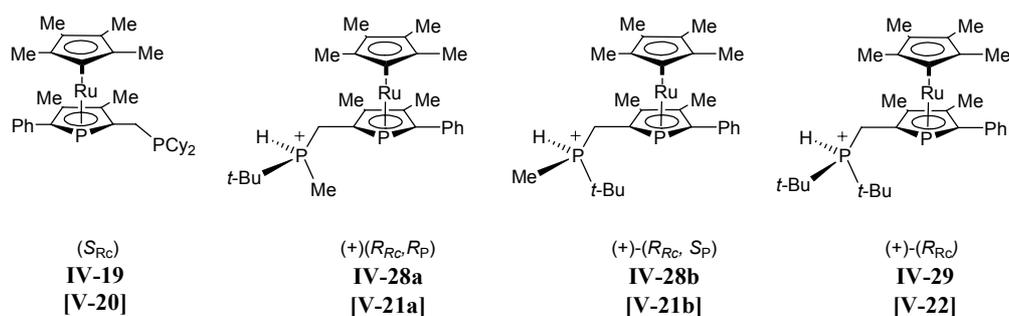
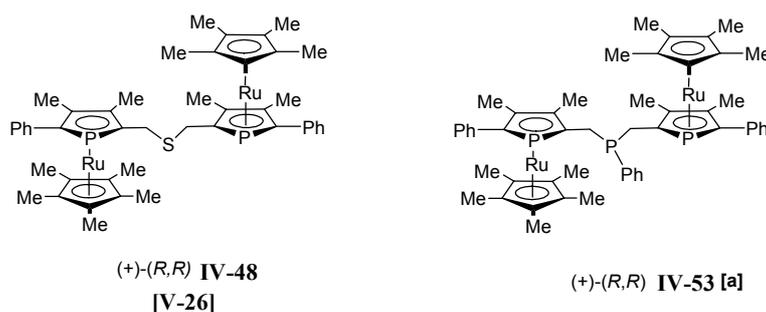


Figure V-21 : Famille 2 : phospharuthénocène/dialkylphosphine. Les numéros entre crochets indiquent les complexes de rhodium correspondants.

| | catalyseur | (mol %) | rdt | ee | config |
|----|--|---------|-------|----|----------|
| 10 | (<i>S_{RC}</i>)-V-20 | 1 | 92% | 82 | <i>R</i> |
| 11 | (<i>R_{RC}</i> , <i>R_P</i>)-V-21a | 2 | >99 % | 94 | <i>S</i> |
| 12 | (<i>R_{RC}</i> , <i>S_P</i>)-V-21b | 2 | >99 % | 94 | <i>S</i> |
| 13 | (<i>R_{RC}</i>)-V-22 | 2 | 50 % | 91 | <i>S</i> |

Tableau V-15 : Hydrogénation du MAC par des ligands phospharuthénocènes dialkylphosphines.

**Figure V-22.** Famille 3. Le numéro entre crochets indique le complexe de rhodium. [a]^[12].

| | catalyseur | Temp. | durée | mol % | Rdt | ee | Config |
|----|--|-------|-------|-------|-----|----|--------|
| 14 | (R_{Rc}, R_{Rc})-V-26 | TA | 14 | 2 | 4 | - | - |
| 15 | (R_{Rc}, R_{Rc})-V-26 | TA | 120 | 2 | 18 | 38 | S |
| 16 | (R _{Rc} , R _{Rc})- [Rh(cod) IV-53]BF ₄ | TA | 20 | 2 | <5 | - | - |
| 17 | (R _{Rc} , R _{Rc})- [Rh(cod) IV-53]BF ₄ | 50 °C | 15 | 2 | 29 | - | - |
| 18 | (R _{Rc} , R _{Rc})- [Rh(cod) IV-53]BF ₄ | 50°C | 70 | 2 | 95 | 56 | S |

Tableau V-16 : Hydrogénation du MAC par des ligands tridentes.

Les résultats de la littérature pour le phosphaférocène (**S_{Fc}**)-**V-29** ont été rappelés en première ligne. Le fait que le complexe de rhodium soit isolé où formé *in situ* ne semble pas avoir d'influence. Alors que pour le système **V-29** l'anion PF₆⁻ semblait donner de meilleurs excès énantiomériques (par rapport à d'autres contre anions)^[48], nous n'avons pas noté de différence significative entre PF₆⁻ et BF₄⁻ pour le phospharuthénocène-phosphine **IV-15** testé (lignes 4 et 5 du Tableau V-14) ; ainsi toutes les catalyses ont été effectuées avec le complexe cationique [Rh(COD)(PMcCH₂PR₂)]BF₄ isolé.

Pour cette réaction, le phospharuthénocène (**R_{Rc}**)-**V-19** donne de meilleurs excès énantiomériques que le phosphaférocène (**R_{Fc}**)-**V-18** (lignes 5 et 6). La présence du groupement phényle en position 5 sur le phospholyle a un effet bénéfique mais plutôt secondaire. Un effet positif similaire du groupement phényle en 5 sur les excès énantiomériques avait déjà été remarqué dans la réaction d'alkylation d'énonés par le dialkyl zinc catalysée par un complexe de phosphaférocène et de cuivre^[88].

Les données indiquent que si l'orientation du pont CH₂ est volontairement perturbée par la présence des deux méthyles, l'excès énantiomérique chute. Bien que la structure cristallographique du complexe **V-23** n'aie pas pu être réalisée, on peut supposer que, pour éviter une gêne stérique, le pont adopte une configuration plus ou moins plane où le méthyle du cycle phospholyle serait intercalé entre les deux méthyles du pont. Ceci devrait symétriser dans une certaine mesure l'orientation des groupements aryles. Dans un cas pareil il semble que l'énantiosélection induite par les phényles du PPh₂ devrait jouer un rôle mineur ce qui pourrait expliquer les faibles excès énantiomériques pour ce complexe (**R_{Rc}**)-**V-23**.

Pour les ligands dialkyles, si l'encombrement est très important comme dans le complexe **V-22**, l'activité du catalyseur est pénalisée. L'excès énantiomérique diminue dans une moindre mesure (91% contre 94 % avec **V-21a** ou **b**). Il n'y a pas d'effet d'appariement ou de non-appariement entre les chiralité des centres phospharuthénocène et P(*t*-Bu)Me. Dans **V-21a** et **V-21b**, malgré l'inversion de configuration autour de la dialkylphosphine, le sens de l'induction et l'excès énantiomériques ne sont pas modifiés. Dans ce cas, la chiralité planaire du phospharuthénocène domine clairement face au groupement P(*t*-Bu)Me habituellement très performant dans ce système catalytique^[89].

Les ligands incorporant deux unités phospharuthénocène **IV-48** et **IV-53** se caractérisent tous deux par une faible activité catalytique et une faible énatioinduction. Une explication éventuelle des faibles activités serait l'existence d'un troisième point de coordination (réversible ou non par les atomes S ou P) réduisant l'accès du substrat à la sphère de coordination du rhodium.

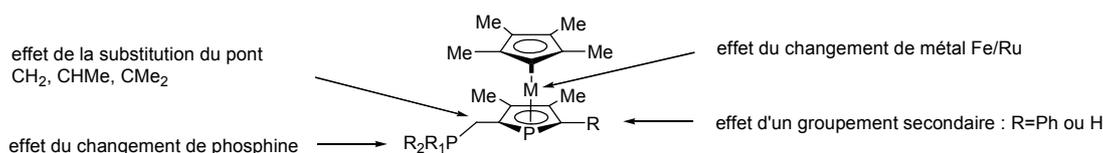


Figure V-23

Les modifications apportées sur les ligands indiquent dans l'ordre décroissant d'importance : un rôle majeur du schéma de substitution du pont [$\max(\Delta ee) = 60\%$], un rôle important du métal du phosphamétallocène [$\max(\Delta ee) = 20\%$] et de la phosphine [$\max(\Delta ee) = 15\%$], et un rôle bénéfique mais plus secondaire du substituant en 5 sur le cycle phospholyle dans le cas du phospharuthénocène [$\max(\Delta ee) = 6\%$].

5.2.1. Influence du métal central sur les excès énantiomériques

Des études précédentes sur des métallocènes-phosphines en catalyse avaient montré que le changement Fe/Ru engendre des effets fortement dépendants du complexe considéré (voir Chap I paragraphe 3). Les premiers résultats sur le substrat MAC semblent indiquer que le phospharuthénocène **V-19** donne de meilleures inductions que le phosphaférocène **V-18**. Dans un but d'évaluer cette influence, une comparaison systématique de **V-19** et **V-18** a été effectuée sur 6 dérivés différents.

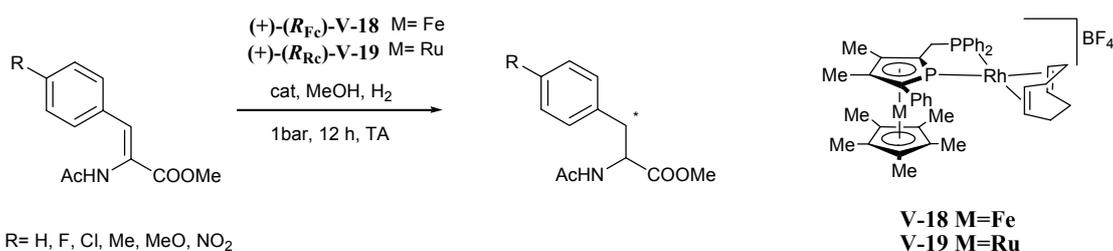


Figure V-24 : Hydrogénation de 6 dérivés du α -méthylacétamidocinnamate (MAC) par les complexes **V-18** et **V-19**.

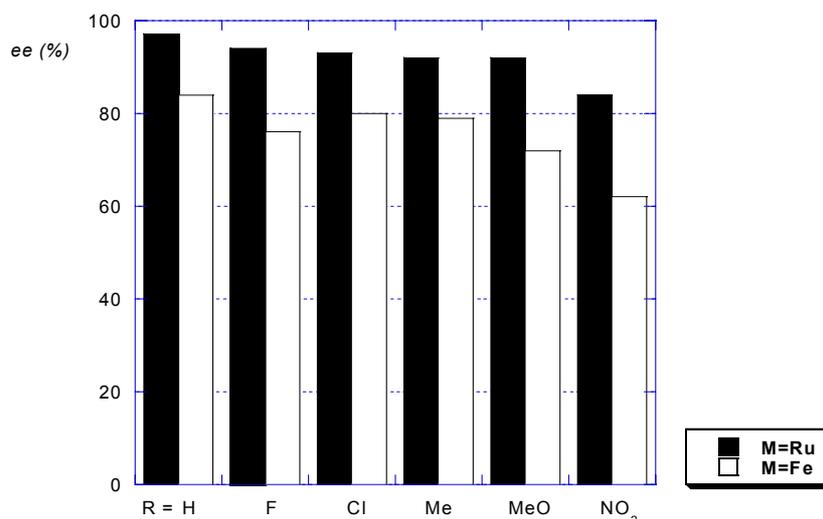


Figure V-25 : Comparaison des énantiométries entre **V-19** (M=Ru) et **V-18** (M=Fe) en fonction de différents énammides. Chaque résultat est la moyenne de ≥ 2 expériences. Rendements déterminés par intégration RMN ^1H et ee déterminés par HPLC Chiralcel OD/H (i -PrOH/hexane 5/95 ou par GC Chiralil L -Val).

Dans tous les cas testés (Figure V-25), le phospharuthénocène **V-19** donne de meilleures inductions asymétriques que le phosphaférocène **V-18** (ee pour **V-19** supérieurs en moyenne

de 16 % à ceux obtenus avec **V-18** : $ee_{\text{moyen}} (M=\text{Ru}) = 92$ contre $ee_{\text{moyen}} (M=\text{Fe}) = 76$). Pour un substrat oléfinique pauvre en densité électronique tel que le *p*-NO₂-MAC, l'excès est moins bon que pour le MAC dans les deux cas et l'écart entre les deux ligands est alors maximum avec 22 % de différence d'*ee*. De plus, de manière qualitative, il semble que la meilleure stabilité des phospharuthénocènes remarquée lors de la synthèse des ligands se manifeste aussi en catalyse par une meilleure reproductibilité des résultats. A l'inverse de **V-18**, **V-19** a pu être conservé pendant plus de deux ans sous azote sans dégradation notable (RMN et performances en catalyse).

5.2.2. Influence du métal du phosphamétallocène sur les activités

Toutes les expériences précédentes (à l'exception du **V-22**) ont été réalisées avec des temps de réactions tels qu'un rendement de 99% est atteint. Pour évaluer la fréquence de rotation (TOF), nous avons mené des expériences d'hydrogénation du MAC par **V-18** ou **V-19** au cours desquelles la pression d'hydrogène a été mesurée. Pour être sûr que la vitesse mesurée n'est pas en fait limitée par la diffusion de l'hydrogène dans la solution, une deuxième expérience dans le même volume de solvant mais avec le double de substrat et le double de catalyseur a été réalisée. Le temps de réaction restant le même, on devrait pouvoir déduire que ce n'est pas la vitesse de diffusion qui limite la réaction mais bien la performance du catalyseur. Si la vitesse de diffusion avait été atteinte, le temps de réaction serait plus long^[90].

La première expérience témoin a été effectuée pour l'hydrogénation racémique du MAC avec 5 mol % de [Rh(dppb)(nbd)]BF₄. Le temps d'induction est essentiellement négligeable, ce qui se traduit par une vitesse maximale d'hydrogénation dès que l'agitation est commencée. La réaction est terminée lorsque la pression ne diminue plus. Ce type de courbe avec une période d'induction quasi nulle est aussi observé pour le ligand PhanePhos dans le complexe [Rh(**IV-7**)(nbd)]BF₄ par exemple^[90].

Dans les conditions standard pour le test, les vitesses d'hydrogénation du MAC par 2 mol % de **V-18** ou **V-19** sont similaires bien que **V-19** (M=Ru) soit légèrement plus rapide que **V-18** (M=Fe) (Figure V-26). Pour obtenir deux courbes quasiment superposables il faut utiliser 1.2 eq de phosphoferrocène pour 1 eq de phospharuthénocène. La pression d'hydrogène (pression initiale = 2 bars) a été mesurée en fonction du temps et l'on peut constater qu'à température ambiante, dans le méthanol, la réaction est terminée après environ 1h50.

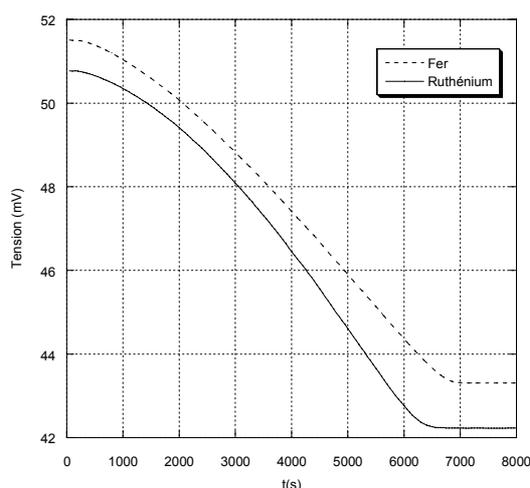


Figure V-26 : Evolution de la consommation d'hydrogène en fonction du temps lors de l'hydrogénation du MAC par **V-18** (M=Fe) et **V-19** (M=Ru).

Les complexes **V-18** et **V-19** ont une période d'induction notable^a ce qui est particulièrement net sur la courbe de la dérivée de la pression d'hydrogène en fonction du temps (Figure V-27): le plateau correspondant à la vitesse maximale d'hydrogénation n'est atteint qu'après environ 1h. Une fois passée cette période d'induction la vitesse d'hydrogénation est quasi constante jusqu'à la disparition du substrat. Dès lors, la pression ne varie plus et la RMN ¹H effectuée indique la conversion complète du substrat.

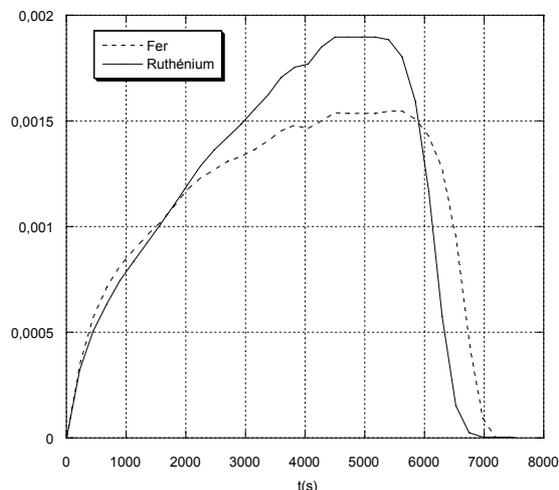


Figure V-27 : Evolution de la vitesse de consommation d'hydrogène en fonction du temps lors de l'hydrogénation du MAC par **V-18** (M=Fe) et **V-19** (M=Ru).

La fréquence de rotation maximale est atteinte sur le plateau de la courbe de la Figure V-27 et vaut alors 83 h⁻¹ pour le phospharuthénocène **V-19**. Pour le phosphoferrocène **V-18**, dans des conditions identiques, la vitesse est tout à fait comparable, quoique légèrement moins élevée (63 h⁻¹). Ces vitesses sont acceptables mais restent modestes par rapport à des ligands tels que PhanePhos **IV-7**^[90], ou DuanPhos^[92](Tableau V-17).

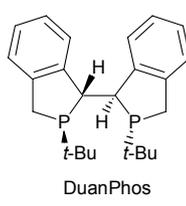
| Ligand | Conditions | TOF {mol H ₂ h ⁻¹ (mol cat) ⁻¹ } |
|--|---------------------|---|
|  V-18 (M=Fe) | MeOH, TA, 2 bars | 63 |
| V-19 (M=Ru) | MeOH, TA, 2 bars | 83 |
| PhanePhos | MeOH, 296 K, 2 bars | 1100 |
| DuanPhos | MeOH, TA, 1.3 bar | 5000 |
| DuPhos | MeOH, TA, 2 bars | 320 |

Tableau V-17

Une étude récente conduite au laboratoire^b concernant l'influence de la température sur les sélectivités observées lors de l'hydrogénation du *p*-MeO-MAC par **V-19** ([Rh(**IV-15**)(COD)]BF₄) montre que l'excès énantiomérique augmente avec la diminution de température. Ce résultat est compatible avec un système où le diastéréomère majoritaire du complexe Rh(**IV-15**)-(p-MeO-MAC) mène au produit hydrogéné majoritaire^[83, 93].

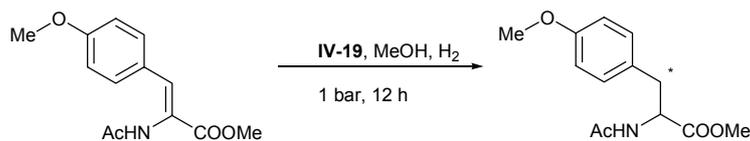


Figure V-28

^a Pour les complexes de type [Rh(PP)(dioléfine)], Heller *et coll* ont montré une différence très importante de vitesse de préhydrogénation des dioléfines (jusqu'à un facteur 10³ de différence) selon que la dioléfine est le COD ou le NBD. Les complexes de COD montrent souvent une période d'induction beaucoup plus longue que les complexes de NBD^[62]. Cependant ce point n'est pas handicapant dans des conditions industrielles^[91].

^b en collaboration avec le Dr. Marek Stankevič.

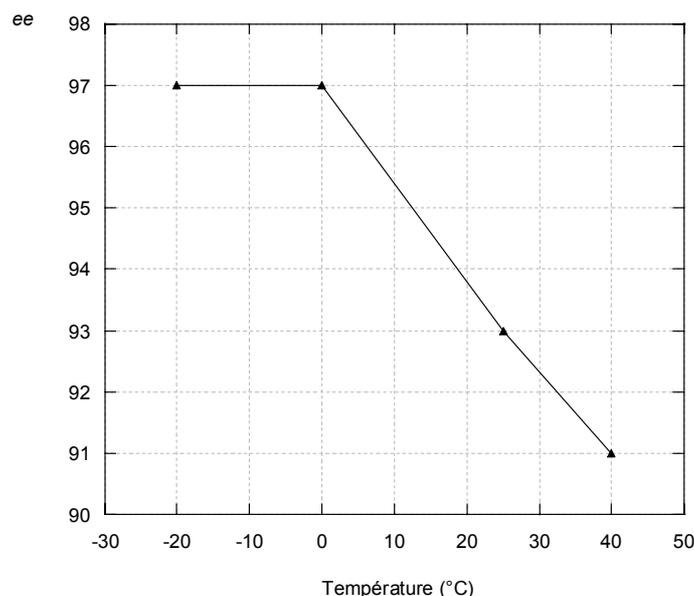


Figure V-29 : Excès énantiomérique en fonction de la température lors de l'hydrogénation du MeO-MAC par **V-19** (M=Ru). 12h, rendement >99%, sauf pour T = -40°C, 18 h, rdt = 70%.

3. Autres réactions testées

Etant donné la meilleure performance du complexe de phospharuthénocène **V-19** par rapport au complexe de phosphoferrocène **V-18** observée précédemment, d'autres systèmes catalytiques ont été étudiés rapidement.

3.1. Hydrogénation de β -cétoesters

L'hydrogénation asymétrique des β -cétoesters donne accès à des alcools importants pour la synthèse organique^[94]. En général ces réactions sont effectuées à des températures et/ou des pressions élevées (100 bars pour le complexe BINAP-Ru pour l'hydrogénation de l'acétoacétate de méthyle). La richesse électronique de la phosphine joue un rôle clef pour une activité élevée (*i*-PrBPE à 35 °C, sous 4 bars, 100 % en 20 h pour la même hydrogénation)^[95] et une bonne énantiosélectivité^[94].

Le pré-catalyseur **V-35** est préparé par réaction du ligand **IV-15** sur le précurseur de ruthénium(II) [Ru(COD)(η^3 -(CH₂CHCH₃CH₂)₂)] en 3h à 85 °C dans le toluène.

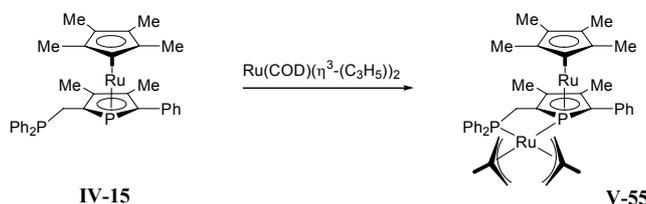
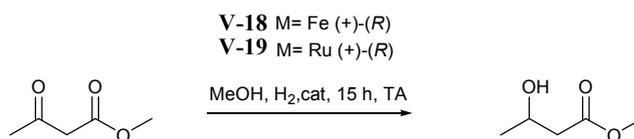


Figure V-30

La génération du catalyseur a ensuite été effectuée *in situ* par protonation de l'allyl soit par HBr généré *in situ* par réaction du bromotriméthylsilane avec le méthanol, soit par l'acide trifluoroacétique selon le protocole décrit par Genêt^[96]. L'hydrogénation a aussi été effectuée par les complexes de rhodium(I) **V-18** et **V-19**.


Figure V-31

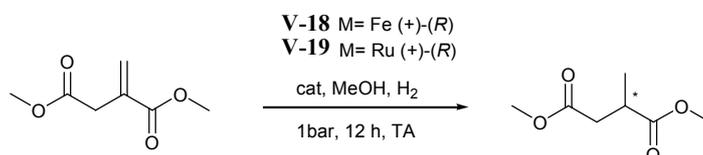
| | Précurseur | Préparation | Qté (mol %) | Pression (bar) | Rendement (%) |
|---|-------------|----------------------|-------------|----------------|---------------|
| 1 | V-19 | - | 1 | 20 | 46 |
| 2 | V-18 | - | 2 | 40 | 65 |
| 3 | V-35 | HBr | 3 | 1 | 11 |
| 4 | V-35 | HBr | 1 | 40 | 40 |
| 5 | V-35 | CF ₃ COOH | 1 | 40 | 54 |

Tableau V-18 : Hydrogénation de l'acétoacétate de méthyle. Température ambiante, 15h. (moyenne de deux expériences sauf pour 3).

Les activités restent assez faibles ce qui est en accord avec la faible basicité des ligands testés. Dans le cas des complexes de Ru(II) les résultats sont légèrement améliorés lorsque le précatalyseur est activé avec l'acide trifluoroacétique plutôt que HBr (entrées 4 et 5 du tableau précédent). D'autre part la reproductibilité est meilleure avec ce second mode de préparation. L'étude de ce système n'a pas été poursuivie (détermination des excès par exemple) en raison de ces résultats médiocres.

3.2. Itaconates

Les dérivés d'acides itaconiques sont, comme les dérivés d'acides déhydroaminés des substrats test classiques. Des essais ont été réalisés pour les complexes **V-18** et **V-19**. L'effet de changement de métal est ici moins sensible sur l'excès énantiomérique même s'il est à nouveau légèrement en faveur du ruthénium.

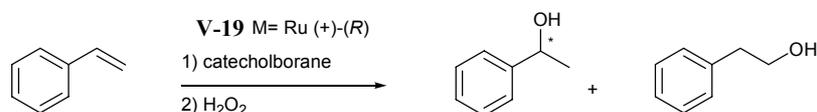


| | catalyseur | mol % | Rdt | ee | Config |
|----|--|-------|------|----|----------|
| 18 | (<i>R_{Rc}</i>)- V-19 | 1 | >99% | 90 | <i>R</i> |
| 19 | (<i>R_{Fc}</i>)- V-18 | 1 | >99% | 87 | <i>R</i> |
| 20 | (<i>R_{Fc}</i>)- V-25 | 1 | >99% | 59 | <i>R</i> |

Tableau V-19 : Hydrogénation du diméthylitaconate.

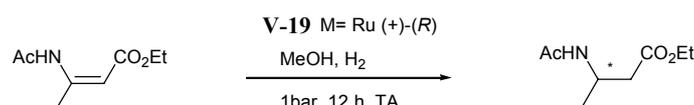
3.3. Hydroboration-oxydation

L'hydroboration catalytique asymétrique requiert l'utilisation d'un borane peu réactif pour limiter le chemin réactionnel non catalysé (et donc racémique)^[97]. Avec le styrène, la catalyse par **V-19** a donné une mauvaise régiosélectivité : 2-phényléthanol/1-phényléthanol : 0.8/1 couplée à une faible énantiosélectivité (environ 20 %, GC/Lipodex E). Aucun autre essai n'a donc été réalisé.


Figure V-32

3.4. Hydrogénation d'acides déhydroaminés β

Bien que dans la nature, les acides aminés β soient moins répandus que les acides aminés α , un certain nombre de composés incorporant des acides aminés β ont des propriétés biologiques intéressantes. Des peptides de synthèse modifiés où un acide aminé α a été remplacé par un β peuvent présenter des activités et stabilités améliorées in vivo^[98, 99]. La synthèse asymétrique des acides aminés β présente un enjeu important et l'hydrogénation de β -acylamido-acrylates semble être une méthode prometteuse pour leur production à grande échelle^[61]. Le complexe de rhodium **V-19** a été testé pour l'hydrogénation du (Z)-3-acétylamino-but-2-énoate d'éthyle.



| | catalyseur | Temp. | durée (h) | mol % | Rdt | ee | Config |
|----|--|-------|-----------|-------|-----|--------------------|----------|
| 21 | (<i>R_{Rc}</i>)- V-19 | TA | 24 | 2.5 | 15 | - | - |
| 22 | (<i>R_{Rc}</i>)- V-19 | TA | 240 | 2.5 | 81 | 15-20 ^a | <i>R</i> |

Tableau V-20 : Hydrogénation du (Z)-3-Acétylamino-but-2-énoate d'éthyle. [a] déterminé par polarimétrie

Dans les conditions testées et avec ce ligand, l'activité est faible et une évaluation rapide de l'excès énantiomérique par polarimétrie montre que ce dernier est très faible.

4. Conclusion

Les différents complexes de coordination observés montrent que du point de vue électronique, la différence entre les phospharuthénocènes et les phosphaférocènes est faible mais systématique. Les phospharuthénocènes seraient légèrement moins bons donneurs d'après les analyses des complexes de platine. Cette tendance est aussi observée dans les calculs où la paire libre des phosphamétalloènes est plus basse en énergie pour M=Ru que pour M=Fe. Pour un ligand phosphamétalloène-phosphine, la différenciation entre les deux phosphores du ligand pourrait donc être plus marquée dans le cas des phospharuthénocènes.

La préparation des ligands avait montré que les phospharuthénocènes présentent en général une meilleure stabilité que leurs analogues en version fer, ce qui permet souvent d'améliorer les rendements lors de la synthèse de ces complexes. Du point de vue de la catalyse cet effet a aussi été remarqué avec, dans des conditions équivalentes, des résultats plus reproductibles pour les phospharuthénocènes.

La réaction test d'hydrogénation des α -acétamidocinnamates par des complexes cationiques au rhodium a été étudiée. Pour cette réaction, les résultats, notamment en termes de sélectivité, ont montré qu'à activité quasiment comparable, les phospharuthénocènes donnent des excès énantiomériques supérieurs.

Ces résultats indiquent le bénéfice éventuel qu'on pourrait espérer tirer du changement de métal sur les performances catalytiques dans d'autres réactions.

5. Références bibliographiques :

- [1] M. Ogasawara, T. Nagano, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, *21*, 3062.
- [2] P. Le Floch, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, in press.
- [3] D. Carmichael, F. Mathey, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry I, Vol. 220* (Ed.: J.-P. Majoral), Springer, **2002**, pp. 27.
- [4] C. Ganter, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3541.
- [5] N. Mezaïlles, F. Mathey, P. Le Floch, *Progress in Inorganic Chemistry, Vol 49* **2001**, *49*, 455.
- [6] J. J. Becker, P. S. White, M. R. Gagne, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9478.
- [7] S. Doherty, C. R. Newman, R. K. Rath, H. K. Luo, M. Nieuwenhuyzen, J. G. Knight, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3863.
- [8] S. Doherty, P. Goodrich, C. Hardacre, H. K. Luo, D. W. Rooney, K. R. Seddon, P. Styring, *Green Chemistry* **2004**, *6*, 63.
- [9] P. Pregosin, R. Kunz, *NMR, Principles and Progress* **1979**, *16*, 1.
- [10] J. Nixon, A. Pidcock, *Annual Reports in NMR Spectroscopy*, *2*, 345.
- [11] H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, *1*, 89.
- [12] J. Klankermayer, *résultats non publiés* **2002**.
- [13] N. Seeboth, *Rapport de DEA (Ecole Polytechnique), Palaiseau* **2002**.
- [14] P. Toullec, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2002**.
- [15] M. J. Atherton, J. Fawcett, A. P. Hill, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders, R. M. J. Stead, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 1137.
- [16] D. Carmichael, *résultats non publiés*.
- [17] B. Jacobsen, Univ. of Sussex **1977**.
- [18] C. Elschenbroich, S. Voss, K. Harms, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1999**, *54*, 209.
- [19] K. B. Dillon, H. P. Goodwin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *469*, 125.
- [20] X. Sava, M. Melaimi, N. Mézaïlles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 1378.
- [21] X. Sava, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1233.
- [22] L. Brunet, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, *33*, 742.
- [23] H. Danjo, W. Sasaki, T. Miyazaki, T. Imamoto, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 3467.
- [24] C. A. Bessel, P. Aggarwal, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1031.
- [25] N. W. Alcock, J. M. Brown, J. J. Pereztorrente, *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 389.
- [26] G. J. Grant, J. A. Pool, D. G. VanDerveer, *Dalton Transactions* **2003**, 3981.
- [27] N. Tominaga, K. Sakai, T. Tsubomura, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, 2273.
- [28] N. W. Alcock, J. M. Brown, D. I. Hulmes, *Tetrahedron-Asymmetry* **1993**, *4*, 743.
- [29] N. W. Alcock, D. I. Hulmes, J. M. Brown, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, 395.
- [30] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899.
- [31] M. Melaimi, F. Mathey, P. Le Floch, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *640*, 197.
- [32] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444.
- [33] R. Shintani, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Organic Letters* **2000**, *2*, 3695.
- [34] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3913.
- [35] C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsbockel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862.

- [36] M. Ogasawara, Y. Ge, K. Nakajima, T. Takahashi, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 3943.
- [37] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chemistry-a European Journal* **2001**, 7, 3159.
- [38] X. Sava, Thèse, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2000**.
- [39] J. M. Brown, P. L. Evans, A. P. James, *Organic Syntheses* **1990**, 68, 64.
- [40] X. Sava, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, 18, 807.
- [41] J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, 2237.
- [42] M. Stankevic, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2005**.
- [43] J. Klankermayer, D. Carmichael, *résultats non publiés* **2002**.
- [44] G. G. Christoph, P. Blum, W. C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 894.
- [45] H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 553, 285.
- [46] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, 130, 1771.
- [47] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, 2148.
- [48] S. Qiao, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 4168.
- [49] K. Tanaka, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8177.
- [50] P. Vandersluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, 46, 194.
- [51] H. Tsuruta, T. Imamoto, K. Yamaguchi, I. D. Gridnev, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 2879.
- [52] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9870.
- [53] D. A. Evans, F. E. Michael, J. S. Tedrow, K. R. Campos, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 3534.
- [54] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mézailles, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 687.
- [55] M. Ahlmann, O. Walter, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 3117.
- [56] H. J. Drexler, S. L. Zhang, A. L. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, 15, 2139.
- [57] Z. Freixa, P. van Leeuwen, *Dalton Transactions* **2003**, 1890.
- [58] J. M. Brown, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, **1999**, pp. 119.
- [59] R. E. Davis, B. B. Meyer, K. L. Hassett, P. N. Juri, E. P. Kyba, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1984**, 40, 21.
- [60] E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri, K. R. Shirley, *Inorganic Chemistry* **1981**, 20, 3616.
- [61] J. Holz, A. Monsees, H. J. Jiao, J. S. You, I. V. Komarov, C. Fischer, K. Drauz, A. Borner, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 1701.
- [62] H. J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 621, 89.
- [63] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. matsubara, S. Sieber, K. J. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.
- [64] S. Feldgus, C. R. Landis, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 12714.
- [65] J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, P. van Leeuwen, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 7630.
- [66] G. Ujaque, F. Maseras, in *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I, Vol. 112*, **2004**, pp. 117.
- [67] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [68] M. M. Franel, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- [69] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- [70] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.

- [71] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [72] A. K. Rappé, C. J. Casewitt, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [73] J. Knowles, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions* (Eds.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley, Weinheim, **2004**, pp. 23.
- [74] J. McGarrity, W. Brieden, R. Fuchs, H. Mettler, E. Schmidt, O. Werbitzky, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions* (Eds.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley, Weinheim, **2004**, pp. 283.
- [75] M. Bulliard, B. Laboue, J. Lastennet, S. Roussiasse, *Organic Process Research & Development* **2001**, *5*, 438.
- [76] H. U. Blaser, R. Hanreich, H. Schneider, F. Spindler, B. Steinacher, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions* (Eds.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley, Weinheim, **2004**, pp. 55.
- [77] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*, 103.
- [78] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *Tetrahedron Letters* **1978**, 1877.
- [79] J. M. Brown, L. R. Canning, A. J. Downs, A. M. Forster, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *255*, 103.
- [80] J. M. Brown, D. Parker, *Organometallics* **1982**, *1*, 950.
- [81] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1980**, 344.
- [82] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorganica Chimica Acta* **1979**, *37*, L477.
- [83] C. R. Landis, J. Halpern, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 1746.
- [84] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5952.
- [85] A. S. C. Chan, J. Halpern, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 838.
- [86] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7183.
- [87] I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2001**, *343*, 118.
- [88] R. Shintani, G. C. Fu, *Organic Letters* **2002**, *4*, 3699.
- [89] T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1635.
- [90] N. J. Adams, University of Oxford **1999**.
- [91] C. J. Cobley, I. C. Lennon, R. McCague, J. A. Ramsden, A. Zanotti-Gerosa, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7481.
- [92] D. A. Liu, X. M. Zhang, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, 646.
- [93] C. R. Landis, J. Halpern, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6217.
- [94] T. Ohkuma, R. Noyori, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, **1999**, pp. 199.
- [95] M. J. Burk, T. G. P. Harper, C. S. Kalberg, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 4423.
- [96] J. P. Genet, C. Pinel, V. Ratovelomananavidal, S. Mallart, X. Pfister, M. C. C. Deandrade, J. A. Laffitte, *Tetrahedron-Asymmetry* **1994**, *5*, 665.
- [97] E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 1840.
- [98] D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9517.
- [99] F. Fulop, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2181.

Chapitre VI : Conclusion

1. Résultats

Le travail présenté ici rassemble les résultats obtenus sur la préparation de phosphamétallocènes essentiellement autour de M=Ru.

Une meilleure compréhension des phénomènes gouvernant la coordination de métaux de transition mous sur des anions phospholures et une préparation de phospholures modifiés par un groupement ester nous a permis de favoriser le mode de coordination η^5 et de résoudre la chiralité par simple cristallisation. Nous avons pu montrer que cette synthèse et cette méthode de résolution sont assez générales et s'appliquent dans ces cas où M=Fe, Ru et Mn.

En tenant compte des enjeux spécifiques liés à l'élaboration d'un ester peu réactif sur un squelette sensible à l'oxydation, des méthodes d'élaboration de phosphamétallocènes énantiopurs ont été mises au point. Disposant d'un accès aux quatre états d'oxydation alkyle, alcool/carbocation, aldéhyde, acide du carbone porté sur la position 2 du cycle phospholyle de nombreux dérivés peuvent être facilement préparés.

Pour mettre en valeur la modularité du squelette, importante pour la mise au point de catalyseurs asymétriques, la variation de quatre paramètres (métal central, phosphine, pont reliant les phosphores du chélate, substituant secondaire en position 5) a donné naissance à plusieurs familles de ligands.

Ces ligands ont été évalués sur la réaction test de l'hydrogénation des α -acétamidocinnamates et les excès énantiomériques sont meilleurs avec les phospharuthénocènes qu'avec les phosphoferrocènes testés. La dépendance des activités et des excès avec différents paramètres externes (température) ou propres aux ligands (substitution du pont, métal central, phosphine...) a été étudiée.

2. Perspectives

Des perspectives spécifiques à chaque chapitre ont été présentées à la fin de ces derniers. On peut en souligner quelques-unes :

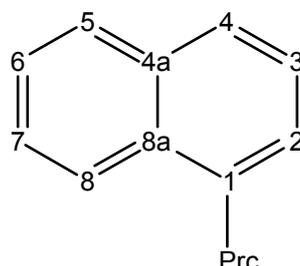
- l'extension des résultats concernant le ruthénium à d'autres métaux de transitions mous tels que les centres Co, Rh...
- une préparation de phospharuthénocène aldéhyde énantiopur à partir de l'ester de menthyle sans doute en commençant avec un dérivé phospharuthénocène porteur d'une fonction acide carboxylique
- l'élaboration des phosphacymantrènes énantiopurs et leur utilisation comme ligands
- la préparation des complexes avec les phospharuthénocènes oxazolines avec toutes les possibilités d'homologation et de modification du pont.
- la préparation de complexes incorporant deux ou plusieurs unités phosphamétallocènes. L'accès aisé à des briques phosphamétallocène énantiopures élimine les problèmes de séparations liés à la formation de diastéréomères lors de la synthèse de tels assemblages.
- l'utilisation d'un ligand à base de phospharuthénocène pour la catalyse d'isomérisation asymétrique des alcools allyliques. Etant donné les résultats acquis avec l'étude d'un système modèle, on peut espérer obtenir un comportement différent des phospharuthénocènes par rapport aux phosphoferrocènes.

Chapitre VII : Partie expérimentale

Les abréviations suivantes ont été utilisées dans la description des données RMN : s (singulet), d (doublet), t, (triplet), q (quadruplet), qn (quintuplet), sx (sextuplet), h (heptuplet), m (multiplet), br (large), Ψ (pseudo), dd (doublet de doublet), etc. L'unité des déplacements chimiques est le ppm. La plupart des spectres de masse en impact électronique (EI-MS) et en ionisation chimique positive avec de l'ammoniac (CI, NH_3) ont été effectués par introduction directe à 70 eV sur un spectromètre HP 5989B. Quelques uns ont été réalisés au Dyson Perrins Laboratory à Oxford par ionisation électrospray positive ou négative.

Les mesures de pouvoir rotatoires ont été effectuées sur place sur un polarimètre Perkin Elmer 241 avec la raie D du sodium à 589.3 nm ou à l'ICSN (Gif sur Yvette). Une cuve de 1dm a été utilisée et les concentrations sont exprimées en g/100mL. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse du CNRS (ICSN, Gif sur Yvette). Les expériences de RMN ont été effectuées sur Bruker AM 200, DPX 250, DPX 400, DQX 400, Avance 300, AMX 500, DRX 500. Les spectres ^1H sont référencés par rapport au signal proton du solvant non deutérié résiduel ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, CHCl_3 etc)^[1]. Les spectres ^{13}C sont référencés par rapport au signal du solvant deutérié. Les spectres ^{31}P sont référencés par rapport à H_3PO_4 (85 % aqueux). Le retraitement des données RMN a été effectué avec la suite de Bruker XWinNMR ou à l'aide du programme Mestrec. Les simulations éventuelles ont été réalisées avec le programme gNMR. Les excès énantiomériques ont été analysés par chromatographie HPLC sur colonne Chiralcel OD-H avec détection UV, ou par GC avec les colonnes Chirasil-(L)-Val, Lipodex A ou Chiraldex G-TA. Les structures cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa CCD et résolues avec les programmes SIR97 et SHELXL97. L'analyse des paramètres géométriques a été réalisée avec les programmes ORTEP, PLATON et Mercury. La voltamétrie cyclique a été effectuée avec un appareil Electrochemical Digital Analyser DEA-I (Radiometer Copenhagen) comportant un potentiostat DEA 332. L'électrode de travail est un disque d'or de diamètre 0.5 mm, la référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre électrode est une électrode de platine de surface 1cm². Les mesures de pression d'hydrogène ont été réalisées à l'aide du montage décrit dans l'annexe 2.

La numérotation des carbones et protons du groupement naphthyle a été réalisée conformément aux recommandations de l'IUPAC^{[2]a}



Sauf mention contraire, l'ensemble des manipulations a été effectué en utilisant des techniques de Schlenk sous atmosphère d'azote, ou dans une boîte à gants Braun Labmaster 130 sous atmosphère d'argon. Les colonnes de chromatographies sont réalisées avec de la silice (63-200 μm) ou de l'alumine neutre (50-160 μm). Le tétrahydrofurane est distillé sur sodium benzophénone et le pentane sur sodium benzophénone tétraglyme et sont conservés pour de courtes périodes sur tamis moléculaires 4 Å sous azote. Le diglyme et le diméthylsulfoxyde sont distillés sous pression réduite sur CaH_2 . L'acétonitrile est distillé sur CaH_2 sous azote. Le dichlorométhane est distillé sur P_4O_{10} sous azote. Le méthanol et l'éthanol sont distillés sur Mg, ou sur Na sous azote. Le toluène est distillé sur sodium sous azote. Le chloroforme-D est déacidifié sur alumine avant utilisation. Les autres solvants deutériés sont utilisés tels quels.

Je remercie Magali Siutkowski pour des échantillons de (R,R)-hydrobenzoïne.

Je remercie Duncan Carmichael de m'avoir fourni plusieurs lots de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $[\text{PtCl}_2\text{PEt}_3]_2$, Cp^*H , 1-phényl-3,4-diméthylphosphole, diorthotolylphosphine... Jürgen Klankermayer de m'avoir donné plusieurs centaines de grammes de 1-phényl-3,4-diméthylphosphole qui a été préparé selon la synthèse de McCormack à partir du 2,3-diméthylbutadiène^[3].

Je remercie Gabrielle Goldet de m'avoir donné la tertbutylméthylphosphineborane.

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (42 %Ru) [13815-94-6] a été acheté chez Strem (meilleurs rendements).

^a <http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract04/BB-prs310305/Chapter6-Sec60-64.pdf>

FeCl₂ [7758-94-3] est acheté avec la qualité 99,9 %. Une qualité inférieure donne de moins bons résultats lors de la préparation de [Cp*FeCl] et complique souvent le suivi ultérieur par RMN (ce qui pourrait être expliqué par la présence d'impuretés ferromagnétiques).

Le (-)-menthylchloroformate[7635-54-3] a été acheté chez Fluka.

L'alumine basique a été achetée chez Prolabo et les plaques de chromatographie sur couche mince chez Machery Nagel. Ces dernières sont activées 15 min à 120°C avant chaque utilisation conformément aux recommandations du fabricant.

Les autres réactifs utilisés ont été achetés indifféremment chez Aldrich, Acros, Lancaster, Fluka, Strem.

Précurseurs

1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopenta-1,3-diène (Cp*H) est préparé en trois étapes (rendement 29 %) à partir de la 3-pentanone et de l'acétaldéhyde, à l'échelle de 200g selon le mode opératoire décrit par Kohl et Jutzi^[4].

[PtCOD(PhCN)] et [PtCl₂PEt₃] sont préparés selon le protocole décrit dans^[5].

[RuCp*Cl₂]₂^[6, 7]

Dans ballon bicol de 2L est dissout 40.00 g de [RuCl₃, x H₂O] (43% Ru) dans 800 mL de méthanol. 55.0mL de 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène sont alors ajoutés et le tout est porté à reflux pendant 4 heures. Une fois refroidi, le volume est réduit à environ 700 mL. La solution brunâtre qui contient le produit sous forme de précipité microcristallin est laissée dans la carboglace pour la nuit. Après filtration et évaporation du méthanol résiduel, le solide est lavé deux fois au pentane pour éliminer le décaméthylruthénocène. Après séchage 43g (92 %) de [RuCp*Cl₂] sont recueillis.

[RuCp*Cl]₄^[6]

A une solution de [RuCp*Cl₂] (10.14 g, 33.0 mmol) dans 56 mL de THF est ajoutée une solution 1M de Superhydrure (LiBEt₃H) (33.0 mL, 33.0 mmol). Un fort dégagement d'hydrogène est observé et la couleur passe progressivement du rouge/brun foncé à l'orange. Après une heure d'agitation la solution est laissée dans la carboglace pour la nuit. Après filtration, le solide orangé est lavé deux fois avec un minimum de THF (2-3 mL maximum). Après séchage sous vide, le solide microcristallin orange, sensible à l'air (7.17g, 6.60 mmol, 80%) est stocké en boîte à gants.

[FeCp*Cl]_n^[8]

Une suspension de FeCl₂ (500mg, 3.94 mmol) (ouvert et broyé au mortier en boîte à gants) dans le THF (30 mL) est placée au reflux pendant 3h puis refroidie à 0°C. Une suspension de Cp*Li (559 mg, 3.94 mmol) dans le THF (30 mL) refroidie à 0°C est canulée (30 min) sur la solution précédente maintenue à 0°C. La solution initialement blanchâtre prend une couleur vert forêt caractéristique. La solution est utilisée telle quelle, rapidement, sans traitement supplémentaire. Ce précurseur est préféré à [Cp*Fe(Acac)]^[9] car sa préparation est plus rapide et donne de bons rendements.

[Mn(CO)₅Br]

A une solution de [Mn₂(CO)₁₀] (5.0 g, 12.8mmol) dans le dichlorométhane (100 mL) est ajouté le brome (2.5g, 0.8 mL, 15.6 mmol) en solution dans le dichlorométhane (40 mL) goutte à goutte (30 min). Après 2h d'agitation, les solvants sont évaporés. Le résidu est redissout dans le dichlorométhane puis filtré sur célite. Après évaporation des solvants le solide est sublimé sous vide dynamique (60 °C, 0.1 mbar). On recueille alors 6.82 g (24.8 mmol, 97 %) sous forme d'un solide cristallin orangé.

[Rh(COD)(Acac)]^[10]

[Rh₂(COD)₂(μ-Cl)₂] (0.91g) est dissout dans 25 mL de THF contenant NaAcac (0.7 g). La suspension est agitée pendant 12 h. La couleur s'éclaircit et un précipité blanc est formé. Le tout est filtré sur célite ("pad" de célite lavé avec 1mL de THF) et concentré sous pression réduite jusqu'à environ 3 mL (On peut aussi tirer à sec et contrôler en proton que la réaction est terminée). On cristallise à -40 °C.

1-iodo-2-méthoxynaphtalène^[11]

Le 2-méthoxynaphtalène (43.5 g, 0.275 mol) est dissout dans 300 mL d'acide acétique. 125 mL d'eau, 3.5 mL d'acide sulfurique concentré, l'iode (25.5 g, 0.100 mol) puis l'acide iodique (10 g, 57 mmol) sont ajoutés. Le tout est agité vigoureusement 1h à 50 °C puis 12 heures à température ambiante. Le précipité est filtré puis lavé avec environ 500 mL d'eau. La recristallisation dans l'éthanol donne 64.82 g (90.4 %) de 1-iodo-2-méthoxynaphtalène.

I-35 3,4-diméthylphospholure de potassium

A une solution de 1-phenyl-3,4-diméthylphosphole (21 g, 0.112 mol) dans le THF (100mL) est ajouté du lithium en ruban (1.5 g, 0.21 mol) et le tout est agité vigoureusement. Lorsque la réaction est terminée d'après la RMN ³¹P ($\delta = 63$ ppm) l'excès de lithium est retiré et le chlorure de *tert*butyle (24.4 mL, 0.224 mol, 2eq) est ajouté goutte à goutte et la solution s'éclaircit peu à peu. La solution précédente est rediluée dans 300 mL de THF et le 1,2-dibromoéthane (10.5 g, 4.8 mL, 56 mmol, 0.5 eq) en solution dans le THF (25 mL) est ajouté goutte à goutte (30 min). Les solvants sont évaporés sous vide pendant 12h. Le résidu est dissout dans le dichlorométhane (200 mL) et cette solution est extraite deux fois avec de l'eau salée dégazée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et les solvants sont évaporés pour donner le 1,2-bis(3,4-diméthylphosphole)éthane sous forme d'un solide jaune huileux (12.2g, 49 mmol, 87%) (Le 1,2-bis(3,4-diméthylphosphole)éthane peut être recristallisé dans le méthanol à froid mais sinon utilisé directement dans l'étape suivante.)

Le 1,2-bis(3,4-diméthylphosphole)éthane (15 g, 0.06 mol) est dissout dans 200 mL de THF et le potassium (4.69 g, 0.12 mol, 1.07 eq) en gros morceaux est ajouté. Le tout est agité au reflux du THF pendant environ 12h. La réaction est arrêtée lorsque la conversion est totale d'après la RMN ³¹P. Les morceaux de potassium en excès sont alors retirés et détruits avec précaution.

Lors du refroidissement le DMPK **I-35** cristallise spontanément. Les cristaux incolores sont alors filtrés et lavés avec un minimum de THF (50 mL). On recueille alors 8.0 g (53 mmol, 44 %). Les eaux mères sont évaporées et le solide microcristallin obtenu (pur en ³¹P et ¹H) bien que coloré (violet/noir) est suffisamment pur pour la plupart des synthèses ultérieures. (9.0 g, 0.060 mmol, 50 %). Si un solide incolore est souhaité, une nouvelle cristallisation dans le THF permet d'atteindre ce résultat.

I-39 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium^[12]

Au 3,4-diméthylphosphole (31.76 g, 0.169 mol) en solution dans 100 mL de diglyme distillé est ajouté le *tert*-butylate de potassium (17.1 g, 0.152 mol). La couleur passe du jaune clair à l'orange foncé. Le tout est porté à 140°C pendant 15 heures. La solution est ensuite ramenée à température ambiante ce qui provoque la cristallisation du phospholure. Le précipité blanc est filtré puis lavé une fois par de l'éther éthylique distillé puis deux fois par du pentane. Le solide microcristallin est séché sous vide. Le produit (51.48 g, 94 %) est recueilli sous forme d'une poudre blanche et stocké sous argon

Oxyde de diphenylphosphine^[13]

La chlorodiphenylphosphine (9.2 g, 42 mmol) est ajoutée sous courant d'azote goutte à goutte à 0°C sur une solution aqueuse molaire d'acide chlorhydrique (50 mL). La suspension huileuse est laissée agiter pour la nuit. La phase aqueuse est alors extraite au DCM. La phase organique est ensuite lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis une solution d'eau salée et enfin séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation à l'évaporateur rotatif puis sous pression réduite (30 min) on obtient un solide blanc suffisamment pur pour être utilisé tel quel par la suite.

³¹P (CH₂Cl₂): δ 19.4 ($J_{P-H} = 475$ Hz, $J_{P-H} = 12$ Hz)

4-nitrophenyl triflate

Méthode A^[14] :

NaH (60% dans l'huile minérale) (400 mg, 10 mmol), prélavé deux fois avec Et₂O est mis en suspension dans 40 mL d'Et₂O. 4-Nitrophenol (1.29 g, 9.27 mmol) en solution dans Et₂O (40 mL) est alors ajouté goutte à goutte à 0°C. Tf₂O (1.68 mL, 10 mmol) est alors ajouté goutte à goutte et la solution est ensuite portée au reflux pendant 4 heures. Après hydrolyse (avec précaution), la phase organique est lavée deux fois avec NaOH (10%) pour éliminer le nitrophenolate non réagi. Deux lavages à l'eau salée puis séchage sur Na₂SO₄ donnent après évaporation un solide cristallin pur en RMN ¹H mais légèrement coloré. Deux cristallisations à chaud dans

l'octane pur (avec filtration préalable à chaud pour éliminer un éventuel résidu noir) donnent après une nuit à 4°C des grosses aiguilles incolores.

Méthode B^[15] :

A une solution de 4-nitrophénol (1.38 g, 9.92 mmol) et de triéthylamine (4.17 mL, 29.73 mmol) dans le dichlorométhane (20 mL) à -10°C est ajouté l'anhydride triflique (2.5 mL, 14.87 mmol). Après 20 min d'agitation à cette température, le mélange réactionnel est dilué avec du dichlorométhane (20 mL) et la phase organique lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, de l'eau, puis de l'eau salée. Après évaporation des solvants le résidu est chromatographié sur colonne de silice (acétate d'éthyle/pentane 1/5). On recueille 2.5g (93%) de 4-nitrophényltriflate sous forme d'un solide blanc.

¹H (CDCl₃) : δ 8.36 (d, J_{HH}=9.2 Hz, 2H), 7.48 (d, J_{HH}=9.2 Hz, 2H).

N-mesityl-imidazole^[16, 17]

Dans un ballon de 250 mL, à température ambiante, sont ajoutés l'acide acétique glacial (50 mL,), le formaldéhyde (37 % dans l'eau, stabilisé par 10-15 % de méthanol) (15 mL, 0.18mol) et le glyoxal aqueux (40 % dans l'eau (23 mL, 0.16 mol). Le ballon est alors chauffé à 70 °C et une solution d'acide acétique glacial (50 mL), d'acétate d'ammonium (15.4 g, 0.20 mol), d'eau (5 mL), et de mésitylamine (28 mL, 0.20 mol) sont ajoutés goutte à goutte sur une durée de 30 min. La solution est agitée 12 h à 70°. Après refroidissement, le mélange est versé dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (147 g dans 1.5 L d'eau). Le précipité formé est collecté et lavé à l'eau et séché pour donner un solide noirâtre.

La purification est effectuée par recristallisations successives dans l'hexane à chaud, jusqu'à avoir des cristaux quasi incolores (environ 7 g, rendement de l'ordre de 20 %).

¹H (CDCl₃) : 7.43 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 6.97 (s, 2H), 7.43 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.99 (s, 6H).

Di-tert-butylphosphine borane

A une suspension de LiAlH₄ (283 mg, 3 eq) dans l'éther (20 mL) est ajoutée la di-tert-butylchlorophosphine (800 μL, 4.25 mmol) à 0°C. Le tout est laissé agiter 30 min. BH₃.SMe₂ pur (1mL, 2.5 eq) est ajouté. Après 5 min, le mélange est versé sur de la glace et le tout est agité pendant 45 min. Une solution de HCl (1M) est ajoutée jusqu'à ce qu'il n'y ai plus de dégagement gazeux. La phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Après séchage de la phase organique avec Na₂SO₄ et évaporation des solvants le produit est recueilli sous forme d'un solide blanc (670 mg, 99 %).

2-naphtyldiphénylphosphine borane^[18, 19]

Une solution de 2-naphtyl triflate (100 mg, 0.38 mmol), diphénylphosphine borane (77 mg, 0.38 mmol), carbonate de potassium (105 mg, 2eq), [PdCl₂(dppf)] (14 mg, 5 mol%) dans l'acétonitrile (10 mL) est agitée pendant 5 jours à température ambiante et la RMN 31P indique alors la disparition de la diphénylphosphine borane. Après évaporation des solvants, le résidu est purifié par chromatographie sur silice (éluant : pentane puis pentane/ DCM, 8/2). On recueille le produit sous forme d'un solide blanc (50 mg, 0.18 mmol, 48 %, non optimisé)

³¹P (DCM): δ 22.1 (m).

O-tert-butyl-diméthylsilyl-(*S*)-Valinol a été préparé selon le mode opératoire par décrit par^[20].

[Ru(COD)(η³-(CH₂)₂CHCH₃)₂] a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature^[21].

Substrats pour la catalyse

Enamides

Dérivés d'acides déhydroaminés préparés en suivant les synthèses décrites en détail et caractérisés dans ^[22].

Procédure typique :

N-acétylglycine^[23]

Dans un réacteur de 2 L muni d'un agitateur mécanique la glycine (75g, 1mol) est progressivement dissoute dans l'eau (300 mL) (Agitation vigoureuse jusqu'à la dissolution quasi complète). L'anhydride acétique glacial (210g, 2 mol) est ajouté d'un coup. L'agitation importante est maintenue. La réaction est exothermique et un refroidissement par un bain d'eau à température ambiante peut être nécessaire. La réaction est ensuite agitée

pendant encore 1 h à température ambiante et l'acétylglycine commence alors à précipiter. Après 12 h, la suspension est filtrée et le solide blanc obtenu est lavé à l'eau (0°C) puis séché à l'étuve (100-110 °C). Les eaux mères sont mises à cristalliser à 4°C et après filtration et lavage, plus de produit peut être récupéré.

Rendement : 105 g (90 %).

(Z)-methyl-4-phenylmethylene-5-oxazolone^[24]

Un mélange composé de N-acétylglycine (10g, 85 mmol), benzaldéhyde (13.8 g, 130 mmol), anhydride acétique (21 g, 0.21 mol) et acétate de sodium (5.3 g, 64 mmol) est agité à 120 °C pendant 2h30. La solution limpide de couleur jaune est laissé refroidir lentement jusqu'à la température ambiante ce qui provoque la cristallisation d'un solide jaune. Après filtration sur fritté, le solide est lavé au chloroforme (4 mL) pour éliminer le benzaldéhyde non réagi puis lavé à l'eau (200 mL) et au méthanol froid (30 mL) pour donner l'oxazolone. S'il reste de l'acétylglycine non réagi, sa faible solubilité dans l'acétone comparée au produit permet de les purifier. Une cristallisation dans l'acétone au reflux permet d'obtenir le produit sous forme cristalline suffisamment pure pour les analyses ultérieures par HPLC.

Rendement : 5.8g, 66%

La procédure est identique pour les autres dérivés.

(Z)-methyl-2-acetyl-amino-3-phenylpropenoate (MAC)

Une solution de (Z)-Methyl-4-phenylmethylene-5-oxazolone (5 g, 26.7 mmol) et d'acétate de sodium (87.5 mg, 1.07 mmol) dans le méthanol (100 mL) est portée au reflux pendant 6h. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide et l'énamide est obtenue sous forme d'un solide incolore après deux recristallisations dans un mélange eau/méthanol. Rendement : 3.25 g, 56%.

Lorsque la purification par recristallisation est inopérante, une chromatographie sur silice permet de purifier le composé.

Chapitre II

Dimère II-1

[RuCp*Cl]₄ (266 mg, 3.69 .10⁻⁴ mol) et le 3,4-diméthyl-2-phénylphospholure de potassium.diglyme sont agités dans 5 mL de THF. Il se forme un précipité noirâtre. Après filtration le solide recueilli est lavé deux fois à chaud (reflux) avec un minimum de toluène. Après évaporation des solvants, 112 mg (1.3 .10⁻⁴ mol, 72 %) de solide gris/rouge sont obtenus.

Ce produit réagit avec le chloroforme et est seulement partiellement soluble (même à chaud) dans le toluène, le benzène, le THF.

Solide brut :

³¹P (THF *d*⁸): δ =201.9 (*J*_{P-H}=36.0 Hz), 200.2 (*J*_{P-H}=33.9 Hz)

Pour les cristaux obtenus dans le THF :

³¹P (THF *d*⁸): δ =201.9 (*J*_{P-H}=36.0 Hz)

¹H (THF *d*⁸): 7.92 (d, *J*=6.53 Hz, 4 H) ; 7.15 (m, 6H) ; 6.20 (d, 36,5 Hz, 2H) ; 2.58 (s, 6H) ; 2.43 (s, 6H) ; 1.51 (s, 30 H)

II-7 bis 2,2'-diphenyl-3,3',4,4'-tetraméthyl-1,1'-biphospholes^[25]

Méthode A.

Une solution d'iode (1.77 g, 6.95 mmol) dans le THF (45 mL) est ajoutée goutte à goutte sur une solution de 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium.diglyme **I-39** (5.0 g, 13.9 mmol) à -78°C. La couleur initialement jaune pâle vire au jaune intense et un précipité blanc se forme. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur silice (pentane/toluène, 85/15). Le mélange des deux diastéréomères en échange est obtenu sous forme d'un solide jaune (571 mg, 22%).

Méthode B.

PbCl₂ (2.78 g, 10 mmol) sous forme solide est ajouté à une solution de 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium.diglyme **I-39** (7.15 g, 19.9 mmol) dans le THF, ce qui provoque un changement de couleur immédiat du jaune pâle vers le rouge. Un précipité est séparé de la solution est après évaporation des solvants le résidu est

purifié par chromatographie sur silice (pentane/toluène, 85/15). Le mélange des deux diastéréoisomère en échange est obtenu sous forme d'un solide jaune (1.61 g, 22%).

Diastéréomère majoritaire.

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 203 K): δ -20.0.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 203 K): δ 7.35 (Ψt , $J = 7.2$ Hz, 4H, m-Ph), 7.24 (Ψt , $J = 7.2$ Hz, 2H, p-Ph), 6.98 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, o-Ph), 6.06 (Ψt , $J = 20.7$ Hz, 2H, PCH), 1.96 (s, 6H, MeCCH), 1.74 (s, 6H, MeCCPh).

^{13}C (CD_2Cl_2 , 203 K): δ 151.4 (br, PCC), 142.9 (br, PCCPh), 141.9 (Ψt , $J = 5.3$ Hz, PCC), 137.1 (Ψt , $J = 8.8$ Hz, ipso-Ph), 129.2 (Ψt , $J = 4.3$ Hz, o-Ph), 127.8 (m-Ph), 126.0 (p-Ph), 124.6 (Ψt , $J = 3.4$ Hz, PCH), 18.5 (MeCCH), 14.4 (MeCCPh).

Diastéréomère minoritaire.

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 203 K): δ -28.7.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 203 K): δ 7.27 (Ψt , $J = 7.3$ Hz, 4H, m-Ph), 7.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, p-Ph₂), 6.99 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, o-Ph), 5.91 (Ψt , $J = 20.7$ Hz, 2H, PCH), 1.81 (s, 6H, MeCCPh), 1.35 (s, 6H, MeCCH).

^{13}C (CD_2Cl_2 , 203 K): δ 151.4 (br, PCC), 144.3 (Ψt , $J = 7.4$ Hz, PCCPh), 140.4 (Ψt , $J = 3.1$ Hz, PCC), 137.0 (Ψt , $J = 8.8$ Hz, ipso-Ph), 128.9 (Ψt , $J = 4.8$ Hz, o-Ph), 127.5 (m-Ph), 125.7 (p-Ph), 121.3 (br, PCH), 18.2 (CH₃CCH), 13.9 (CH₃CCPh).

EI-MS (m/z, %) 374 ($[\text{M}]^+$, 100 %).

Barrière d'inversion déterminée par RMN 2D ^1H EXSY à 294 K dans CD_2Cl_2 à 294 K : 66kJ/mol. Pour cette raison les diastéréomères n'ont pas été séparés.

II-8 1-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-2-phenyl-3,4-dimethylphosphole

Méthode 1 :

Une solution de I_2 (1.77 g, 6.95 mmol) dans le THF (20 mL) est ajoutée goutte à goutte sur une solution biphosphole **II-7bis** (voir ci dessous pour sa préparation) (5.2 g, 13.9 mmol). Le mélange est agité 15 min et le bromure de 2-methoxynaphthylmagnesium (17.0 mmol) dans le THF (60 mL) est alors ajouté goutte à goutte pendant une heure. Après évaporation des solvants, le résidu est purifié par chromatographie sur silice avec un gradient de solvant allant de pentane-toluène 3-2 jusqu'au toluène pur. Après la séparation du 2,2-diphényl-3,3,4,4-tetraméthyl-1,1-biphospholes (13.9 mmol) et du 1-iodo-2-methoxynaphtalène le produit se présente sous la forme d'un solide jaune citron 2.01 g, (21%).

Méthode 2 :

Une solution de 2-phenyl-3,4-diméthylphospholure diglyme **1** (5.0 g, 13.9 mmol) et de 1-iodo-2-méthoxynaphtalène (4.74 g, 16.7 mmol) et de tertio-butylate de potassium (1.87 g, 16.7 mmol) dans le diglyme (20 mL) est chauffée pendant 90 min. Un contrôle par RMN est alors effectué pour vérifier la conversion totale du phospholure de départ. Après refroidissement et évaporation des solvants sous pression réduite, le résidu est extrait au toluène puis chromatographié sur gel de silice (pentane-toluène 4-1) pour donner le phosphole sous forme microcristalline (2.33 g, 41%)

^{31}P NMR (C_6D_6): δ -12.9.

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.98 (d, $J_{\text{HH}}=8.6$ Hz, 1H, 8-Np), 7.53 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz, $J_{\text{PH}}=2.2$ Hz, 2H, o-Ph), 7.42 (d, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 1H, 5-Np), 7.38 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H, 4-Np), 7.30 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.4$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, 1H, 7-Np), 7.06 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, 1H, 6-Np), 7.00 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz, 2H, m-Ph), 6.81 (tt, $J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz, 1H, p-Ph), 6.67 (d, $J_{\text{PH}}=38.2$ Hz, 1H, PCH), 6.64 (dd, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, $J_{\text{PH}}=4.6$ Hz, 1H, 3-Np), 3.36 (s, 3H, MeO), 2.07 (d, $J_{\text{PH}}=4.8$ Hz, 3H, MeCCH), 2.01 (dd, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, $J_{\text{PH}}=5.0$ Hz, 3H, MeCCPh).

^{13}C (C_6D_6): δ 163.5 (d, $J = 14.9$ Hz, 2-naphtyl), 149.2 (PCCPh), 147.5 (d, $J = 12.7$ Hz, PCC) ; 140.5 (d, $J = 19.5$ Hz, PCC), 139.7 (d, $J = 2.2$ Hz, 8a-Np), 139.2 (d, $J = 17.5$ Hz, ipso-Ph), 134.0 (4-Np), 130.2 (d, $J = 2.1$ Hz, 4a-Np), 129.9 (d, $J = 9.0$ Hz, o-Ph), 129.1 (5-Np), 128.9 (m-Ph), 128.5 (PCH), 127.8 (7-Np), 126.8 (d, $J = 10.3$ Hz, 8-Np), 126.7 (p-Ph), 124.5 (6-Np), 114.5 (d, $J = 3.8$ Hz, 3-Np), 112.2 (d, $J = 15.7$ Hz, 1-Np), 57.3 (CH₃O), 19.2 (d, $J = 3.2$ Hz, CH₃CCH), 15.4 (d, $J = 1.7$ Hz, CH₃CCPh).

MS ($\text{CI}\{\text{NH}_3\}$ m/z, %) 344 ($[\text{M}]^+$, 100 %)

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{OP}$: C, 80.21; H, 6.15; P, 8.99%; trouvée : C, 80.20; H, 6.09; P, 8.88 %

II-9 potassium 2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4,-dimethyl-5-phenyl-phospholide.diglyme

Une solution de 1-(2'-méthoxynaphth-1'-yl)-2-phenyl-3,4-dimethylphosphole **II-8** (2.00 g, 5.8 mmol) et de tertibutylate de potassium (620 mg, 5.5 mmol) dans le diglyme (45 mL) est chauffée à 140°C pendant 12h. On contrôle par RMN ^{31}P la conversion complète. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est redissout dans un minimum de toluène puis précipité au pentane pour donner un solide jaune qui est lavé plusieurs fois au pentane et utilisé tel quel pour l'étape suivante.

^{31}P NMR (THF d^8): δ 86.7.

^1H NMR (THF d^8): δ 8.23-8.20 (m, 1H, 8-Np), 7.67-7.64 (m, 1H, 5-Np), 7.64 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H, 3-Np), 7.52 (Ψ d, $J_{\text{HH}}=8.2$ Hz, 2H, o-Ph), 7.28 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H, 4-Np), 7.22-7.08 (m, 2H, 6 and 7-Np), 7.14 (Ψ t, $J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 2H, m-Ph), 6.90 (Ψ t, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz, 1H, p-Ph), 3.77 (s, 3H, MeO), 3.49 (m, 4H, diglyme), 3.41 (m, 4H, diglyme), 3.24 (s, 6H, diglyme), 2.34 (s, 3H, PCPhCMe), 1.80 (s, 3H, PCCMe).

^{13}C (THF d^8): δ 154.3 (d, $J=4.0$ Hz, 2-Np), 148.3 (d, $J=39.0$ Hz, PCPh), 146.5 (d, $J=22.1$ Hz, ipso-Ph), 139.9 (d, $J=36.7$ Hz, PCNP), 137.2 (d, $J=2.5$ Hz, 8a-Np), 130.7 (4a-Np), 130.6 (d, $J=19.5$ Hz, 1-Np), 129.8 (8-Np), 129.6 (d, $J=10.0$ Hz, o-Ph), 128.7 (d, $J=11.1$ Hz, PCPhCMe), 128.0 (m-Ph), 127.5 (5-Np), 126.5 (4-Np), 125.1 (7-Np), 123.7 (6-Np), 123.7 (d, $J=5.5$ Hz, PCNPMe), 122.8 (p-Ph), 113.8 (3-Np), 72.9 (CH_2 , diglyme), 71.3 (CH_2 , diglyme), 59.13 (CH_3 , diglyme), 57.0 (CH_3O), 16.1 (CH_3CCPh), 15.4 (CH_3CCNP).

II-10 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenylphospholy}ruthénium (II)

Une solution de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (1.20 g, 1.10 mmol) dans le THF (100 mL) à température ambiante est ajoutée sur une solution de phospholure **II-9** dans le THF (100 mL) et le tout est agité 30 min au reflux. Après évaporation des solvants, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène). Une cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éthanol donne le produit sous forme de cristaux jaunes pâles (2.20g, 86%).

Ratio: 0.31 (*endo*-**II-10**): 1 (*exo*-**II-10**) dans C_6D_6 à 298 K.

Majoritaire (*exo*-**II-10**):

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -24.8.

^1H NMR (C_6D_6): δ 9.86 (d, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 8-Np), 7.71 (d, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 1H,5-Np), 7.59 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, 1H, 7-Np), 7.57 (d, $J_{\text{HH}}=9.1$ Hz, 1H, 4-Np), 7.42 (Ψ d, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, 2H, o-Ph), 7.33 (ddd, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $J_{\text{PH}}=1.0$ Hz, 1H, 6-Np), 7.15 (Ψ t, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz, 2H, m-Ph), 7.03 (tt, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, 1H, p-Ph), 6.95 (d, $J_{\text{HH}}=9.1$ Hz, 1H,3-Np), 3.35 (s, 3H, MeO), 2.12 (s, 3H, MeCCPh), 2.02 (s, 3H, MeCCNP), 1.57 (s, 15H, Cp*).

^{13}C NMR (C_6D_6): 155.5 (d, $J=2.5$ Hz, 2-Np), 140.5 (d, $J=17.5$ Hz, ipso-Ph), 133.1 (8a-Np), 130.5 (4a-Np), 130.1 (d, $J=7.6$ Hz, o-Ph), 128.9-127.8 (m-Ph, 4,5 and 8-Np), 126.0 (p-Ph), 125.5 (7-Np), 124.2 (6-Np), 122.2 (d, $J=14.0$ Hz, 1-Np), 115.2 (3-Np), 102.6 (d, $J=59.2$ Hz, PCPh), 98.3 (d, $J=60.6$ Hz, PCNP), 96.5 (d, $J=3.5$ Hz, PCCMe), 90.8 (d, $J=3.7$ Hz, PCCMe), 88.9 (Cp*), 56.4 (MeO), 15.1 (MeCCNP), 14.4 (MeCCPh), 11.0 (MeCp*).

Minoritaire(*endo*-**II-10**):

^{31}P NMR (CDCl_3): δ -19.7.

^1H NMR (C_6D_6): δ 8.0 (d, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 8-Np), 7.66 (dd, $J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, 1H,5-Np), 7.54 (d, $J_{\text{HH}}=8.9$ Hz, 1H, 4-Np), 7.54 (Ψ d, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, 2H, o-Ph), 7.25 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.5$ Hz, 1H, 7-Np), 7.201 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, $J_{\text{PH}}=1.4$ Hz, 1H, 6-Np), 7.195 (Ψ t, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 2H, m-Ph), 7.0 (tt, $J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz, 1H, p-Ph), 6.94 (d, $J_{\text{HH}}=8.9$ Hz, 1H, 3-Np), 3.58 (s, 3H, MeO), 2.08 (s, 3H, PCPhCMe), 1.70 (s, 3H, PCNPMe), 1.62 (s, 15H, Cp*).

^{13}C NMR (C_6D_6): 154.6 (2-Np), 140.7 (d, $J=17.8$ Hz, ipso-Ph), 134.7 (8a-Np), 130.4 (4a-Np), 130.3 (d, $J=7.7$ Hz, o-Ph), 128.9-127.8 (m-Ph, 4,5 and 8 Np), 126.0 (p-Ph), 126.0 (7-Np), 124.0 (6-Np), 123.4 (d, $J=12.8$ Hz, 1-Np), 116.3 (3-Np), 102.4 (d, $J=59.5$ Hz, PCPh), 97.9 (d, $J=61.5$ Hz, PCNP), 93.5 (d, $J=3.9$ Hz, PCCMe), 90.5 (d, $J=2.7$ Hz, PCCMe), 88.6 (Cp*), 58.5 (MeO), 16.8 (MeCCNP), 14.1 (MeCCPh), 10.9 (MeCp*).

MS ($\text{CI}\{\text{NH}_3\}\text{m/z}$, %) 580.1 ($[\text{M}]^+$, 45 %), 190.1 (100 %).

II-12 *exo-cis*-dichloro(triethylphosphine)- η^5 - [pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4- dimethyl-5-phenylphospholy}] ruthenium (II)]platinum (II).

[PtCl₂(PEt₃)₂] (6.6 mg, 8.6 μ mol) est ajouté solide sur une solution de **II-10** (10 mg, 0,017 mmol) dans C₆D₆ (0.4 mL) à température ambiante. Après agitation, la solution jaune est laissée reposer 15 jours à température ambiante, durée après laquelle, la conversion des deux rotamères trans en deux rotamères cis atteint 78 %. Une diffusion de méthanol dans cette solution fournit des cristaux incolores de **II-12**, purs, directement analysée par diffraction des rayons X. La redissolution de ces cristaux donne dans un premier temps (24 h) uniquement (*exo*)-**II-12**, rotamère qui était majoritaire dans la solution initiale. RMN où un ratio de 0.58:1 est observé entre les formes *endo* et *exo*.

³¹P NMR(CDCl₃): δ 21.82 (J_{p-Pt}=4552 Hz, J_{p-P}=24.5 Hz), 12.99 (J_{p-Pt}=3184 Hz, J_{p-P}=24.5 Hz).

¹H NMR (CDCl₃): δ 9.49 (d, J_{HH}=8.5 Hz, 1H, 8-Np), 7.79 (d, J_{HH}=8.8 Hz, 1H, 4-Np), 7.76 (ddd, J_{HH}=7.7 Hz, J_{HH}=7.7 Hz, J_{HH}=1.3 Hz, 1H, 7-Np), 7.70 (d, J_{HH}=7.5 Hz, 1H, 5-Np), 7.59 (d, J_{HH}=7.5 Hz, 1H, o-Ph), 7.38 (ddd, J_{HH}=7.7 Hz, J_{HH}=7.7 Hz, J_{HH}=1.1 Hz, 1H, 6-Np), 7.30 (Ψ t, J_{HH}=7.6 Hz, 2H, m-Ph), 7.17 (d, J_{HH}=8.5 Hz, 1H, 3-Np), 7.15 (Ψ t, J_{HH}=7.6 Hz, 1H, p-Ph), 3.93 (s, 3H, MeO), 2.26 (s, 3H, MeCCP), 1.97 (s, 3H, MeCCP), 1.82 (s, 15H, Me-Cp*), 1.55 (m, 6H, CH₂), 0.19 (m, 9H, CH₃).

(*endo*)-**II-12** n'apparaît qu'après quelques jours lors de la redissolution des cristaux :

³¹P NMR (CDCl₃): δ 26.0 (J_{p-Pt}=4665 Hz, J_{p-P}=22.4 Hz), 13.1 (J_{p-Pt}= 3199 Hz, J_{p-P}=22.4 Hz).

II-20 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-carboxyméthyle-3,4-dimethyl- phospholy}]ruthénium(II)

Le chloroformiate de méthyle (46 μ L, 0.67 mmol) est ajouté goutte à goutte à 0°C sur une solution de **II-35** (100 mg, 0.67 mmol) dans 20 mL de THF. La solution est ensuite ramenée à température ambiante puis chauffée à 70 °C pendant 2h30 où l'on contrôle la disparition du signal du **II-35** 83 mg de KO^tBu sont alors ajoutés à 0°C et la couleur vire du jaune clair à l'orange/brun. Après 30 min d'agitation à température ambiante la solution est ajoutée peu à peu sur une solution de [RuCp*Cl]₄ (100 mg, 0.37 mmol) dans 20 mL de THF jusqu'à apparition du signal du phospholure libre. Après évaporation du THF, le brut est chromatographié sur alumine (éluant pentane/toluène jusqu'à toluène pur). Après évaporation on recueille un solide jaune très pale (37 mg, 31 %)

³¹P (CDCl₃): δ -36.3

¹H (CDCl₃): δ 3.97 (d, J_{PH} = 36.4 Hz, 1H, PCH), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 2.13 (s, 3H, Me), 1.91 (s, 3H, Me), 1.77 (s, 15 H, Cp*).

¹³C (CDCl₃): δ 172.3 (d, J_{p-C} = 19.0 Hz, C=O), 98.1 (d, J_{p-C} = 7.8 Hz, PCCMe), 93.3 (d, J_{p-C} = 4.6 Hz, PCCMe), 93.3 (d, J_{p-C} = 7.8 Hz, PCCMe), 89.0 (Cp*), 84.0 (d, J_{p-C} = 57.8 Hz, PCH), 81.4 (d, J_{p-C} = 60.9 Hz, PCC=O), 51.0 (OCH₃), 14.1 (Me), 11.8 (Me), 10.6 (Cp*).

Microanalyse : Calculée pour C₁₈H₂₅O₂PRu : C : 53.32 % ; H : 6.22 % ; trouvée : 53.93 % ; H : 6.53 %

II-22 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-hydroxyméthyle-3,4-dimethyl- phospholy}]ruthénium(II)

A une solution de LiAlH₄ (90 mg, 2.3 mmol) dans 35 mL de THF est ajouté une solution de **II-43** (250 mg, 0.47 mmol) dans 5 mL de THF. Après 6h au reflux du THF, on contrôle par RMN ³¹P la disparition du signal du produit de départ. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées à 0°C. L'excès d'eau est séché par ajout de sulfate de sodium. Après filtration, sur célite, on évapore le THF sous pression réduite. Le menthol est éliminé par sublimation sous pression réduite. On recueille 150 mg d'un solide légèrement orangé (84 %). A des fins d'analyse une purification supplémentaire par chromatographie sur alumine (pentane puis pentane/Et₂O 20/80 puis acétone) permet d'obtenir un solide blanc (100 mg).

Caractérisation voir ref.^[26].

II-24 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyle)-3,4- dimethyl-5-phenyl-phospholy}]ruthénium(II)

[RuCp*Cl]₄ (4.02 g, 3.70 mmol) est mis solution dans 60 mL de THF. Une solution de **II-33** (15 mmol) dans 60 mL de THF est alors ajoutée et le mélange est agité pendant 15 min. On contrôle par RMN la disparition du

signal du phospholure libre. Le THF est évaporé sous pression réduite et le résidu est redissout dans 400 mL d'hexane. Après filtration, les solvants sont évaporés. Une courte chromatographie (alumine, dichlorométhane/hexane 1/9) permet d'obtenir des fractions enrichies de l'un et l'autre diastéréomère. Après une cristallisation de chacune des fractions enrichies dans un mélange Et₂O/MeOH, **II-24a** et **II-24b** sont obtenus diastéréopurs (*de* >99.5% par intégration du signal ³¹P contre le bruit moyen du spectre). On recueille 1.8 g (2.9 mmol, 20%), du composé (**R**)- **II-24b** et 750 mg (8.4 %) du composé (**S**)- **II-24a**.

Les eaux mères peuvent être recristallisées à nouveau pour augmenter le rendement.

Synthèse à plus grosse échelle :

Il est nécessaire de distiller environ 4 L de THF pour cette synthèse (y compris pour la préparation du phospholure).

Dans un ballon bicol de 2 L, [RuCp*Cl]₄ (12.0g, 11.05 mmol, 0.25 eq) est mis en suspension dans environ 1 L de THF. L'agitation magnétique énergique est maintenue pendant toute la synthèse.

Dans un réacteur de 3 L sous atmosphère de diazote (réacteur purgé trois fois) le **II-33** est mis en solution dans 1.5 L de THF. Le réacteur est placé dans un bain thermostaté à 50°C. L'agitation mécanique est maintenue pendant toute la synthèse entre 60 et 120 tours/min.

Le [RuCp*Cl]₄ partiellement dissout est canulé (canule en téflon de 3 mm de diamètre) vers la solution de phospholure. Après environ 15-20 %, on effectue un contrôle par RMN ³¹P pour vérifier l'absence ou la très faible quantité de dimères (δ= 204.6 et 206.9 ppm) (en tous cas moins de 10 %). Si ce n'est pas le cas une plus grande dilution devrait remédier au problème. L'addition est poursuivie jusqu'environ 90 % (goutte à goutte rapide). Les derniers 10 % sont ajoutés lentement avec contrôle RMN permanent pour ne pas dépasser la stoechiométrie (formation de complexes entre le phospharuthénocène et le [RuCp*Cl]₄ excédentaire). Il est préférable de garder un très léger excès de phospholure (environ 1 % dans notre cas). Si le signal correspondant au phospholure n'est plus visible, il réapparaît parfois légèrement après environ 30 min d'agitation. Sinon il faut rajouter du phospholure pour décomplexer le phospharuthénocène.

Le THF est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. On obtient alors environ 55 g d'une huile noirâtre. Le KCl est éliminé par deux extractions successives DCM/eau salée (environ 2L de DCM et 2L d'eau salée). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄. Après évaporation à l'évaporateur rotatif puis sur rampe à vide classique le tout est chromatographié sur silice non dégazée (fritté de diamètre environ 20 cm ; hauteur de silice environ 10 cm ; éluant DCM/pentane non distillés 20/80 pour commencer puis de plus en plus polaire en recyclant les solvants évaporés en rajoutant un peu de DCM à chaque fois).

La première fraction est assez brune mais donne un solide mousseux pur en ³¹P et ¹H (8.74 g)

Les fractions suivantes sont jaune pâle. Les dernières fractions sont appauvries en diastéréomère (**R**), voire parfaitement 50/50). On arrête la chromato lorsque les fractions sont moins colorées. On contrôle par RMN ³¹P qu'il n'y a plus de produit.

On recueille en tout 25.0 g (93.4 %) de phospharuthénocène **II-24**.

La première fraction est recristallisée séparément à l'ébullition d'un mélange Et₂O (63 mL) MeOH (78 mL), non distillés.

L'ajout du méthanol à température ambiante sur la solution dans l'éther provoque une précipitation importante. La redissolution à chaud est assez lente. La cristallisation est accélérée par l'ajout de quelques germes du diastéréomère (**R**)- **II-24b**. Après 12 h les eaux mères sont canulées et les cristaux lavés avec environ 10 mL de méthanol. On recueille 2,763 g de cristaux jaunes hexagonaux diastéréopurs.

Le méthanol de lavage est ajouté aux eaux mères et des cristaux recommencent à se former environ 30 min après.

Les autres fractions sont regroupées (sauf la dernière de 700 mg assez huileuse) et recristallisées de la même façon dans un mélange Et₂O (115 mL) -MeOH(145 mL).

Le mode opératoire suivant permet d'éviter toute chromatographie : ensemencement avec des germes de (**R**_{Rc}) pour un *de* tel que -35 < *de*(**R**_{Rc}) < 33, puis, lorsque *de* < -35, ensemencement avec des germes de (**S**_{Rc}). Dans ces conditions de concentrations, le diastéréomère (**S**)- **II-24b** cristallise préférentiellement. Le rendement après cinq cristallisations successives est en pratique de 55% pour le diastéréomère (**R**_{Rc}) et 20 % pour le diastéréomère (**S**_{Rc}).

Les eaux mères résiduelles contenant les 18 % restants sont en général purifiées par filtration sur silice (DCM/pentane 2/8) et le mélange de diastéréomères est réutilisé dans une séparation ultérieure.

Diastéréomère (*R_{Rc}*)- **II-24b**

³¹P (CDCl₃): δ -25.4

¹H (CDCl₃): δ 7.33-7.16 (m, 5H), 4.69 (ddd, J = 4.2 Hz ; 10.7 Hz, 10.7 Hz, 1H), 2.28 (s, 3H, Me), 2.16-2.00 (m, 2H, CH, CHHmenthyl), 2.02 (s, 3H, Me), 1.79 (s, 15H, Cp*), 1.85-1.68 (m, 2H, CHH+CHH, menthyl), 1.63-1.41 (m, 2H, CH + CH, menthyl), 1.16-0.89 (m, 3H, CHH+CHH+ CHH, menthyl), 0.97 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.92 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.79 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃, menthyl).

¹³C (CDCl₃): δ 171.3 (d, J_{P-C} = 17.6 Hz, C=O), 138.5 (d, J_{P-C} = 17.5 Hz, ipso-Ph), 129.7 (d, J_{P-C} = 7.0 Hz), 127.7, 125.9, 104.8 (d, J_{P-C} = 56.9 Hz, PCPh), 94.9 (d, J_{P-C} = 4.9 Hz, PCCMe), , 94.7 (d, J_{P-C} = 5.1 Hz, PCCMe), 88.7 (Cp*), 82.4 (d, J_{P-C}=61 Hz, PCC=O), 73.8 (CH), 47.3 (CH), 41.8 (CH₂), 34.4 (CH₂), 31.6 (CH), 26.2 (CH), 23.4 (CH₂), 22.2 (CH₃), 21.0 (CH₃), 16.4 (CH₃), 12.9 (PCCMe), 12.6 (PCCMe), 10.4 (Me du Cp*).

MS (IE) m/z, % 606 ([M]⁺, 37 %), 469 (100 %).

[α]_D²⁵ = + 76.41° (c=1.0, DCM)

Cristaux pour rayons X obtenus dans un mélange dichlorométhane / méthanol.

Diastéréomère (*S_{Rc}*)- **II-24a**

³¹P (CDCl₃): δ -28.6

¹H (CDCl₃): δ 7.33-7.18 (m, 5H), 4.67 (ddd, J = 4.2 Hz, 10.7 Hz, 10.7 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H, Me), 2.24-2.1 (m, 2H, CH, CH₂,menthyl), 2.02 (s, 3H, Me), 1.77 (s, 15 H, Cp*), 1.88-1.64 (m, 2H, CHH+CHH, menthyl), 1.60-1.43 (m, 2H, CH + CH, menthyl), 1.24-0.90 (m, 3H, CHH+CHH+ CHH, menthyl), 1.00 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.96 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.85(d, J=7.0 Hz , 3H, CH₃, menthyl).

¹³C (CDCl₃): δ 171.0 (d, J_{P-C} = 18.1 Hz, C=O), 138.4 (d, J_{P-C} = 17.6 Hz, ipso-Ph), 129.8 (d, J_{P-C} = 6.8 Hz), 127.8, 125.9, 103.3 (d, J_{P-C} = 56.7 Hz, PCPh), 95.1 (d, J_{P-C} = 4.8 Hz, PCCMe), , 94.3 (d, J_{P-C} = 5.1 Hz, PCCMe), 88.7 (Cp*), 83.7 (d, J_{P-C}=58.9 Hz, PCC=O), 74.2 (CH), 47.0 (CH), 41.2 (CH₂), 34.4 (CH₂), 31.5 (CH), 25.7 (CH), 23.2 (CH₂), 22.2 (CH₃), 21.2 (CH₃), 16.5 (CH₃), 12.9 (PCCMe), 12.6 (PCCMe), 10.3(Me du Cp*).

[α]_D²⁵ = - 125 ° (c=1.0, DCM)

Microanalyse : Calculée pour C₃₃H₄₅O₂PRu : C : 65.43 % ; H : 7.49 % ; trouvée : 65.47 % ; H : 7.47 %

II-31 {2-[carboxy-(-)-menthyle]-3,4-diméthylphospholure}potassium

DMPK **I-35** (25.08g, 0.167 mol) est mis en solution dans 180 mL de THF, à 0°C. Le chloroformiate de menthyle (12.86 mL) est alors ajouté goutte à goutte (5 min) et un contrôle par RMN ³¹P permet de vérifier la conversion complète du phospholure de départ. La solution est ensuite portée à 65 °C pendant 2h30, on contrôle alors par RMN ³¹P la formation quantitative de dimère. 6.56 g de KOtBu sont alors ajoutés à 0°C. On contrôle par RMN la formation du phospholure. Après évaporation du THF sous pression réduite, le solide huileux est redissout dans un peu de toluène (20 mL) qui est évaporé sous pression réduite. Le solide est lavé deux fois avec 50 mL de pentane puis une nouvelle fois avec 100mL de pentane. Après évaporation du pentane, le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche.

³¹P (THF): δ 100.2

¹H (THFd⁸): δ 6.9 (d, J_{PH} = 39, 1H, PCH), 4.83 (ddd, J_{HH'} = 4.1 Hz ; 11.0 Hz, 11.0 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.32-2.17 (m, 2H, CH + CHH), 2.15 (s, 3H), 1.87-1.72 (m, 4H, CH₂ +CH₂), 1.62-1.42 (m, 2H, CH +CH), 1.2-1.05 (m, 1H, CHH), 1.0 (d, J_{HH'} = 6.3Hz, 3H), 0.98 (d, J_{HH'} = 6.9 Hz, 3H, iPr), 0.86 (d, J_{HH'} = 6.9 Hz, 3H, iPr).

¹³C (THFd⁸): δ 173.2 (d, J_{P-C} = 26.4 Hz, C=O), 139.7 (d, J_{P-C} = 29.9 Hz, PCH), 133.3 (d, J_{P-C} = 5.7 Hz), 132.2 (d, J_{P-C} = 6.8 Hz), 131.2 (d, J_{P-C} = 27.6 Hz), 73.0 (OCH, menthyl), 49.9 (CH), 44.3 (CH₂), 36.8 (CH₂), 33.9 (CH), 28.1 (CH), 25.6 (CH₂), 24.0 (CH₃), 22.7 (CH₃), 18.9 (PCCH₃), 18.1 (CH₃), 17.2 (d, J_{P-C} = 1.6 Hz, PCCH₃).

II-33 {2-[carboxy-(-)-menthyle]-3,4-diméthyl-5-phénylphospholure}potassium

Le mode opératoire est similaire à celui utilisé pour **II-31** mais le shift se fait en 4h30 en non pas 2h30.

³¹P (THFd⁸): δ 107

^1H (THF d^8): δ 7.4 (Ψd , $J_{\text{HH}} = 8.2$, 2H), 7.2 (Ψdd , $J_{\text{HH}} = 7.6$, $J_{\text{HH}} = 7.6$, 2H), 7.0 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7.4$, 1H), 4.9 (ddd, $J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz ; 10.7 Hz, 10.7 Hz, 1H), 2.45 (d, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 3H), 2.25 (sept from d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz ; 2.5 Hz, 1H, *CH-iPr*), 2.15-2.05 (m, 1H, menthyl), 2.10 (s, 3H), 1.58-1.36 (m, 3H), 1.21-0.75 (m, 4H), 0.93 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 0.91 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 0.79 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz).

^{13}C (THF d^8): δ 172.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 26.8$ Hz, C=O), 156 (d, $J_{\text{P-C}} = 25.4$ Hz), 146.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 22$ Hz), 132.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 5.1$ Hz), 129.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.7$ Hz), 129.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 23.5$ Hz), 127.6, 127.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 2.6$ Hz), 123.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 1.6$ Hz), 71.8 (OCH, menthyl), 48.8, 43.1, 35.6, 32.8, 26.9, 24.5, 22.7, 21.4, 17.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 1.7$ Hz), 16.8, 15.2.

II-43 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyle)-3,4-dimethyl-phospholy}ruthénium(II)

[RuClCp*] $_4$ (1.0 g, 0.92 mmol) est mis solution dans 20 mL de THF. Une solution de **II-33** (1.33 g, 3.70 mmol) dans 20 mL de THF est alors ajoutée et le mélange est agité pendant 15 min. On contrôle par RMN la disparition du signal du phosphore libre. Le THF est évaporé sous pression réduite et le résidu est redissout dans 100 mL de pentane. Après filtration, les solvants sont évaporés. On recueille alors 1.62 g (78 %) d'un mélange des deux diastéréomères. Deux cristallisations successives (Et $_2$ O/MeOH) permettent d'obtenir 400 mg (19 %) du diastéréomère (-)-(S_{RC}), avec un excès diastéréomérique supérieur à 99.5 %. Le second diastéréomère a été recristallisé à froid (-40°C) de cette façon mais seulement avec un *de* de 94 %.

Diastéréomère (-)-(S_{RC})-**II-43a**

^{31}P (Et $_2$ O): δ -38.6

^1H (CDCl $_3$): δ 4.59 (ddd, $J = 4.2$ Hz ; 10.8 Hz, 10.8 Hz, 1H), 3.89 (d, $J = 36.3$ Hz), 2.1 (s, 3H, Me), 2.12-1.98 (m, 2H, *CH*, *CHH*, menthyl), 1.9 (s, 3H, Me), 1.78 (s, 15 H, Cp*), 1.73-1.60 (m, 2H, *CHH+CHH*, menthyl), 1.52-1.35 (m, 2H, *CH+CH*, menthyl), 1.12-0.8 (m, 3H, *CHH+CHH+CHH*), 0.93 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl), 0.89 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl), 0.77 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl).

^{13}C (CDCl $_3$): δ 171.3 (d, 18.4 Hz, C=O), 97.7 (d, 8.0 Hz), 93.2 (d, 4.6 Hz), 88.8 (Cp*), 84.3 (d, $J_{\text{P-C}} = 58.6$ Hz), 83.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 57.5$ Hz, PCH), 73.9 (CH), 47.3 (CH), 41.8 (CH $_2$), 34.4 (CH $_2$), 31.6 (CH), 26.2 (CH), 23.4 (CH $_2$), 22.2 (CH $_3$), 21.0 (CH $_3$), 16.4 (CH $_3$), 12.9 (PCCMe), 12.6 (PCCMe), 10.4 (Me du Cp*).

MS (IC, NH $_3$) m/z , (%) 531 ([MH] $^+$, 83 %), 391 (100 %).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +45^\circ$ (c=1.0, DCM).

Microanalyse : Calculée pour C $_{27}$ H $_{41}$ O $_2$ PRu : C : 61.23 % ; H : 7.8 % ; trouvée : 60.91 % ; H : 7.84 %.

Cristaux pour rayons X obtenus dans un mélange éther /méthanol.

Diastéréomère (R_{RC})-**II-43b** (*de*=94 %)

^{31}P (Et $_2$ O): δ -36.2

^1H (CDCl $_3$): δ 4.61 (ddd, $J = 4.3$ Hz ; 10.8 Hz, 10.8 Hz, 1H), 3.92 (d, $J = 36.1$ Hz), 2.13 (s, 3H, Me), 2.07-1.93 (m, 2H, *i-Pr* et 6-menthyl), 1.91 (s, 3H, Me), 1.80 (s, 15 H, Cp*), 1.71-1.61 (m, 2H, 3-menthyl et 4-menthyl), 1.53-1.35 (m, 2H, 5-menthyl et 2-menthyl), 1.12-0.83 (m, 3H, 3-menthyle, 4-menthyle et 6-menthyle), 0.90 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl), 0.88 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl), 0.73 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, *CH* $_3$, menthyl).

^{13}C (CDCl $_3$): δ 171.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.2$ Hz, C=O), 98.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.5$ Hz), 93.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.9$ Hz), 88.8 (Cp*), 83.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 58.4$ Hz, PCH), 83.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 61.2$ Hz), 73.6 (1-menthyle), 47.2 (CH), 41.7 (CH $_2$), 34.4 (CH $_2$), 31.6 (CH), 26.2 (CH), 23.5 (CH $_2$), 22.3 (CH $_3$), 21.0 (CH $_3$), 16.4 (CH $_3$), 14.2 (PCCMe), 11.9 (PCCMe), 10.8 (Me du Cp*).

II-47 tricarbonyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}manganese(I)

389 mg (1.41 mmol) de [Mn(CO) $_5$ Br] sont ajoutés à une solution de **II-33** dans 40 mL de THF. Un dégagement gazeux est observé. On contrôle que 83 bis a complètement réagi. Après évaporation du THF, on redissout le solide rouge dans du toluène qu'on porte à reflux pendant 6h. Le toluène est alors évaporé et le solide redissout dans du DCM et on filtre sur célite. Après évaporation du DCM on redissout dans l'hexane et on filtre à nouveau sur célite. On recristallise dans MeOH et on obtient le diastéréomère (S_{Cym})-**II-47a**.

Diastéréomère (R_{Cym})-**II-47a**

^{31}P (MeOH): δ -16.2

Diastéréomère (S_{Cym})-**II-47a**

^{31}P (MeOH): δ -10.6

1H (CDCl₃): δ 7.39-7.12 (m, 5H), 4.70 (ddd, $J=4.0$ Hz ; 10.5 Hz, 10.5 Hz, 1H), 2.55 (s, 3H, Me), 2.18 (s, 3H, Me), 2.04-1.88 (m, 2H, CH + CHH, menthyl), 1.77-1.62 (m, 2H, CHH + CHH, menthyl), 1.53-1.39 (m, 2H, CH + CH, menthyl), 1.14-0.72 (m, 3H, CHH + CHH + CHH, menthyl), 0.93 (d, $J=6.8$ Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.90 (d, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃, menthyl), 0.77 (d, $J=6.8$ Hz, 3H, CH₃, menthyl).

^{13}C (CDCl₃): δ 222.6 (s, C=O), 167.3 (d, $J_{P-C}=19.0$ Hz, C=O), 134.4 (d, $J_{P-C}=17.3$ Hz, ipso-Ph), 130.3 (d, $J_{P-C}=5.5$ Hz), 128.4, 128.1, 120.3 (d, $J_{P-C}=59.5$ Hz), 114.5 (d, $J_{P-C}=6.0$ Hz), 112.6 (d, $J_{P-C}=5.7$ Hz), 92.3 (d, $J_{P-C}=61$ Hz), 47.3 (CH), 40.9 (CH₂), 34.3 (CH₂), 31.6 (CH), 26.3 (CH), 23.1 (CH), 22.2 (CH₂), 21.0 (CH), 16.1 (CH), 14.5 (CH), 14.4 (CH₃), 14.3 (CH₃).

MS (IE) m/z , (%) 508 ([M]⁺, 4 %), 425 ([M-3 CO], 100 %).

Cristaux pour RX obtenus par une cristallisation dans un mélange Et₂O/MeOH

(S)- $[\alpha]_D^{25} = +142^\circ$ ($c=1.0$, DCM).

Chapitre III

III-1 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-hydroxyméthyl-3,4-diméthyl-5-phenyl-phospholyl}ruthénium(II)

A une suspension de LiAlH₄ (200 mg, 5.3 mmol) dans 50 mL de THF est ajouté **II-24** (1.00 g, 1.65 mmol). Après 3h30 d'agitation au reflux du THF (durée qui peut varier fortement suivant la qualité de LiAlH₄), on contrôle par RMN ^{31}P la disparition du signal du produit de départ. Successivement 200 mg d'eau sont ajoutés goutte à goutte à 0°C puis 200 mg de NaOH (solution 3.75M) et enfin 600 mg d'eau. De cette façon on obtient une alumine à faible pouvoir d'adsorption. Après filtration, on évapore le THF sous pression réduite (évaporateur rotatif sans atmosphère sèche à éviter). Le menthol est éliminé par sublimation sous pression réduite. On recueille 697 mg d'un solide couleur crème (93 %).

La couleur orangée et un rendement plus faible peuvent provenir d'un temps de reflux excessif ou d'introduction d'oxygène notamment lors du traitement. Le solide est stable à l'air pour de courtes périodes. Il y a une légère dégradation et une coloration orange après plusieurs mois de stockage. Il est préférable de neutraliser le chloroforme par un bref passage sur alumine sur une pipette pasteur par exemple juste avant de préparer les échantillons RMN. Si le solide est obtenu de manière impure ou coloré, une purification possible consiste en une courte colonne (alumine neutre, acétone).

^{31}P (CDCl₃): δ -37.1 ppm

1H (CDCl₃): δ 7.25-7.11 (m, 5H), 3.99 (dd, $J_{PH}=13.0$ Hz, $J_{HH}=11.8$ Hz, 1H), 3.92 (dd, $J_{PH}=8.0$ Hz, $J_{HH}=11.8$ Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.75 (s, 15 H).

^{13}C (CDCl₃): δ 139.2 (d, $J_{P-C}=17.2$ Hz, ipso-Ph), 129.9 (d, $J_{P-C}=6.7$ Hz), 128.0, 125.9, 101.6 (d, $J_{P-C}=56.8$ Hz), 96.6 (d, $J_{P-C}=58$ Hz), 94.2 (d, $J_{P-C}=4.6$ Hz), 92.7 (d, $J_{P-C}=4.0$ Hz), 88.3 (Cp*), 60.8 (d, $J_{P-C}=22.5$ Hz, CH₂OH), 13.4 (PCCMe), 11.5 (PCCMe), 11.1 (Me du Cp*).

Composé (R_{RC}) $[\alpha]_D^{25} = +212^\circ$ ($c=1.0$, DCM).

Microanalyse : Calculée pour C₂₃H₂₉OPRu : C : 60.91 % ; H : 6.45 % ; trouvée : 60.25 % ; H : 6.42 %.

II-11 *trans*-dichloro(triethylphosphine)- η^5 -[pentamethylcyclopenta-dienyl- η^5 -{2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4-diméthyl-5-phenyl-phospholyl} ruthenium (II)]platinum (II).

[PtCl₂(PEt₃)₂] (6.6 mg, 8.6 μ mol) est ajouté solide sur une solution de **II-10** (10 mg, 0,017 mmol) dans C₆D₆ (0.4 mL) à température ambiante. Après agitation, la solution jaune est directement analysée par RMN où un ratio de 0.58:1 est observé entre les formes *endo* et *exo* à 298K.

Majoritaire: *exo*-**II-11**:

^{31}P NMR (CDCl₃): δ 20.52 ($J_{P-Pt}=2637$ Hz, $J_{P-P}=562$ Hz) ; 14.49 ($J_{P-Pt}=2955$ Hz, $J_{P-P}=562$ Hz).

1H NMR (C₆D₆): δ 9.96 (d, $J_{HH}=8.5$ Hz, 1H, 8-Np), 7.85 (ddd, $J_{HH}=8.2$ Hz, $J_{HH}=6.8$ Hz, $J_{HH}=1.3$ Hz, 1H, 7-Np), 7.73 (d, $J_{HH}=8.3$ Hz, 1H, 5-Np), 7.72 (Ψ d, $J_{HH}=7.9$ Hz, 2H, o-Ph), 7.60 (d, $J_{HH}=9.0$ Hz, 1H, 4-Np), , 7.40 (ddd,

$J_{HH}=7.4$ Hz, $J_{HH}=6.9$ Hz, $J_{PH}=1.0$ Hz, 1H, 6-Np), 7.22 (Ψt, $J_{HH}=7.9$ Hz, 2H, m-Ph), 7.04 (Ψt, $J_{HH}=7.9$ Hz, 1H, p-Ph), 7.02 (d, $J_{HH}=9.0$ Hz, 1H, 3-Np), 3.65 (s, 3H, MeO), 2.05 (s, 3H, MeCCP), 2.04 (s, 3H, MeCCP), 1.71 (s, 15H, Cp*), 1.43 (m, 6H, CH₂), 0.7 (m, 9H, CH₃).

Minoritaire : **endo-II-11**:

³¹P NMR (CDCl₃): δ 25.9 ($J_{P-Pt}=2689$ Hz, $J_{P-P}=572$ Hz), 13.24 ($J_{P-Pt}=2931$ Hz, $J_{P-P}=572$ Hz).

¹H NMR (C₆D₆): δ 8.14 (d, $J_{HH}=7.3$ Hz, 1H, 8-Np), 8.10 (Ψd, $J_{HH}=8.0$ Hz, 2H, o-Ph), 7.60 (d, $J_{HH}=8.0$ Hz, 1H, 5-Np), 7.54 (d, $J_{HH}=8.9$ Hz, 1H, 4-Np), 7.32 (Ψt, $J_{HH}=7.9$ Hz, 2H, m-Ph), 7.29 (Ψt, $J_{HH}=7.5$ Hz, 1H, 7-Np), 7.16 (Ψt, $J_{HH}=8$ Hz, 1H, 6-Np), 7.14 (Ψt, $J_{HH}=7.9$ Hz, 1H, p-Ph), 7.05 (d, $J_{HH}=8.9$ Hz, 1H, 3-Np), 4.26 (s, 3H, MeO), 2.04 (s, 3H, MeCCP), 1.91 (s, 3H, MeCCP), 1.74 (s, 15H, Cp*), 1.25 (m, 6H, CH₂), 0.6 (m, 9H, CH₃).

III-19 [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-methylium-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}]ruthenium(II)]tetrafluoroborate

A une solution de **III-1** (500 mg, 1.10 mmol) dans 25 mL de dichlorométhane, sont ajoutés d'un coup 177 μ L de HBF₄ (55 % dans Et₂O, 1.2 eq) à -78 °C. La couleur devient légèrement plus foncée. Après évaporation des solvants, le solide est lavé à l'éther (2 fois 20 mL). On recueille alors un solide microcristallin de couleur crème (575 mg, 100%).

Pour un rendement optimal et un solide non coloré, la qualité du HBF₄ est cruciale et la rapidité d'addition est importante.

³¹P (CD₂Cl₂): δ - 7.50

¹H (CD₂Cl₂): δ 7.47-7.40 (m, 3H), 7.30-7.25 (m, 2H), 4.32 (d, $J_{P-H}=21.1$ Hz, 1H, CHH), 4.23 (d, $J_{P-H}=8.2$ Hz, 1H, CHH), 2.18 (s, 3H), 1.78 (s, 15H, Cp*), 1.69 (s, 3H).

¹³C (CD₂Cl₂): δ 133.6 (d, 16.2 Hz, ipso-Ph), 131.5, 131.0, 130.8 (d, $J_{P-C}=8.9$ Hz), 129.8 (d, $J_{P-C}=63.8$ Hz), 116.0 (d, $J_{P-C}=6.7$ Hz), 115.0 (d, $J_{P-C}=69.7$ Hz), 107.1 (d, $J_{P-C}=5.2$ Hz), 102.9 (Cp*), 78.1 (d, $J_{P-C}=21.3$ Hz, CH₂), 14.8 (PCCMe), 11.84 (Me du Cp*), 11.46 (PCCMe).

III-20 2,2'-oxy-bis-{methylene-[η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3'',4''-dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl}]ruthenium(II)]}

Une suspension de **III-19** dans le THF est ajoutée sur un amalgame de sodium et mercure. Le mélange réactionnel est agité 10 min, puis décanté et filtré sur célite. Après évaporation des solvants, le résidu orange est chromatographié sur gel de silice (éther/hexane 20/80).

³¹P (THF): δ -33.4

¹H (CDCl₃): δ 7.25-7.09 (m, 10H), 7.77-7.70 (m, 2H), 4.00 (dd, $J_{PH}=17$ Hz, $J_{H-H}=11$ Hz, 2H), 3.65 (dd, $J_{PH}=6$ Hz, $J_{H-H}=11$ Hz, 2H), 1.93 (s, 6H, Me), 1.89 (s, 6H, Me), 1.74 (s, 30H, Cp*).

MS (IE, m/z, %): 889 ([MH]⁺, 7.1 %) ; 437 ([carbocation], 100 %).

III-21 1,2-bis-[η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-dimethyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}]ruthenium(II)]ethane

A une suspension de **III-19** (0.2mmol) dans le THF (5mL) est ajouté le cobaltocène (36 mg, 1eq). Le mélange réactionnel est agité pendant 10 min. Après évaporation des solvants, le résidu orange est chromatographié sur alumine (dichlorométhane/pentane 20/80).

³¹P (THF): δ -35.0 ($J_{PH}=17.2$ Hz, $J_{PH}=7.1$ Hz).

MS (IE, m/z, %): 875 ([MH]⁺, 6.6 %) ; 740 ([M-Cp*], 2%), 437 ([carbocation], 100 %).

III-22 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2,3,4-trimethyl-5-phenyl-phospholy}]ruthenium(II)

(*R_{Rc}*)-**II-24b** (100 mg, 0,165mmol) est dissout dans 5 mL de THF. BH₃-SMe₂ (160 μ L 10eq) est ajouté et la solution est portée au reflux pendant environ 4 jours. On hydrolyse alors avec une solution de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite deux fois au DCM. La phase organique est séchée sur MgSO₄. Une courte chromatographie

(SiO₂, pentane/DCM, 8/2) permet de purifier le produit qui est recueilli sous forme d'un solide légèrement jaune (69 mg, 96 %).

³¹P (CDCl₃): δ 33.9

¹H (CDCl₃): δ 7.25-7.16 (m, 4H), 7.15-7.06 (m, 1H, *p*-Ph), 1.97 (s, 3H, *MeCCPh*), 1.87 (s, 3H, *MeCCMe*), 1.73 (s, 15H), 1.67 (d, *J*_{PH} = 9.9 Hz, 3H, *PCMe*).

¹³C (CDCl₃): δ 139.6 (d, *J*_{PC} = 16.9 Hz, *ipso*-Ph), 129.7 (d, *J*_{PC} = 6.6 Hz, *o*-Ph), 127.7 (*m*-Ph), 125.3 (*p*-Ph), 100.0 (d, *J*_{PC} = 56.6 Hz, *PCPh*), 94.5 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz, *PCC*), 93.2 (d, *J*_{PC} = 56.5 Hz, *PCMe*), 90.8 (d, *J*_{PC} = 3.4 Hz, *PCC*), 87.3 (Cp*), 14.0 (d, *J*_{PC} = 23.0 Hz, *PCCH₃*), 13.5 (*PCCCH₃*), 11.5 (*PCCCH₃*), 10.7 (Me, Cp*).

Pour le diastéréomère (*S*_{Rc}) (inversion des règles CIP par rapport à **II-24**) [α]_D²⁵ = +217° (c=1.0, DCM).

Microanalyse : Calculée pour C₂₃H₂₉PRu : C : 63.14 % ; H : 6.68 % ; trouvée : 61.63% ; H : 6.79%

CI-MS (m/z, %) : 438, 100.

III-29 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2,3,4-trimethyl-phospholy}ruthenium(II)

Méthode A : réduction à partir de l'ester.

II-31 (80 mg, 0,151mmol) est dissout dans 0.4 mL de THF. BH₃-SMe₂ (145 μ L 10eq) est ajouté et la solution est portée au reflux pendant environ 4 jours. On hydrolyse alors avec une solution de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite deux fois au DCM. La phase organique est séchée sur MgSO₄. Une courte chromatographie (SiO₂, pentane/DCM, 8/2) permet de purifier le produit qui est recueilli sous forme d'un solide légèrement jaune (52 mg, 95 %).

Méthode B : Réduction à partir de l'alcool

A une solution de **II-22** dans le THF est ajouté BH₃-SMe₂ et la solution est portée au reflux pendant 10 min. Le traitement est identique à celui de la méthode A.

³¹P (CDCl₃): δ -48.0

¹H (CDCl₃): δ 3.60 (d, *J*_{PH} = 35.6 Hz, 1H), 1.89 (s, 3H), 1.82 (s, 15H), 1.78 (s, 3H), 1.62 (d, *J*_{PH} = 10 Hz, 3H).

¹³C (CDCl₃): δ 94.3 (d, *J*_{PC} = 6.2 Hz), 93.5 (d, *J*_{PC} = 57 Hz), 92.4 (d, *J*_{PC} = 4.7 Hz), 87.2 (Cp*), 79.4 (d, *J*_{PC} = 58 Hz, *PCH*), 14.6, 14.3 (d, *J*_{PC} = 24 Hz, *PCCH₃*), 11.1 (MeCp*), 10.7.

III-31 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(methanoic acid)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}ruthenium(II)

Méthode A :

A 200 mg (0.33 mmol) **II-24** sont ajoutés environ 5 mL d'acide trifluoroacétique. Le tout est agité dans un schlenk fermé par un robinet téflon pendant 70 h. L'acide trifluoroacétique est alors évaporé sous pression réduite (trompe à eau). L'acide **III-31** obtenu est purifié par deux lavages au pentane. On recueille 143 mg (95 %) sous forme d'un solide jaune pâle. Une recristallisation est possible dans DCM/hexane à 4°C (110 mg, 73 %). Le composé se dégrade lentement dans CDCl₃ en quelques jours.

Méthode B : Hydrolyse sur MgSO₄/acide triflique

58 μ L d'acide trifluorométhane sulfonique sont adsorbés sur 980 mg de MgSO₄ (préalablement séché sous vide à 125 °C pendant 2 h). L'ester de menthyle **II-24** (245 mg, 0.40 mmol) dans 1.5 mL de dichlorométhane est ajouté et le dichlorométhane est évaporé sous vide. Le mélange réactionnel est alors porté à 125 °C pendant environ 10 min.

Le solide est extrait au dichlorométhane. Après évaporation sous pression réduite, et deux lavages au pentane on recueille 185 mg (98 %) d'un solide orangé suffisamment pur pour la plupart des applications. Pour avoir un produit non coloré, après la réaction, le solide est directement placé sur une petite colonne de silice. Après un lavage au pentane pour éliminer les coproduits, l'acide est élué avec de l'éther. On recueille alors un solide jaune très pale (170 mg, 90 %).

³¹P (CDCl₃): δ -24.0

¹H (CDCl₃): δ 7.29-7.14 (m, 5H), 6.2 (br, 1H, OH), 2.20 (s, 3H, Me), 1.97 (s, 3H, Me), 1.72 (s, 15H, Cp*).

¹³C (CDCl₃): δ 177.0 (d, *J*_{P-C} = 19.3 Hz, C=O), 138.2 (d, *J*_{P-C} = 17.5 Hz), 129.9 (d, *J*_{P-C} = 6.8 Hz), 129.4, 126.2, 105.9 (d, *J*_{P-C} = 56.5 Hz, *PCCMe*), 95.5 (d, *J*_{P-C} = 5.3 Hz, *PCCMe*), 95.2 (d, *J*_{P-C} = 4.5 Hz, *PCCMe*), 88.9 (Cp*), 79.9 (d, *J*_{P-C} = 60.1 Hz, *PCCMe*), 13.0 (Me), 12.6 (Me), 10.1 (Cp*).

EI-MS (m/z, %), 468 ($[M]^+$, 100%).

III-30 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(methanoic acid)-3,4-dimethyl-phospholy}ruthenium(II)

58 μ L d'acide trifluorométhane sulfonique sont adsorbés sur 980 mg de $MgSO_4$ (préalablement séché sous vide à 125 °C pendant 2 h). L'ester de menthyle **II-43** (214 mg, 0.40 mmol) dans 1.5 mL de dichlorométhane est ajouté et le dichlorométhane est évaporé sous vide. Le mélange réactionnel est alors porté à 125 °C pendant environ 10 min.

Le solide est extrait au dichlorométhane. Après évaporation sous pression réduite, et deux lavages au pentane on recueille 150 mg (95 %) d'un solide orangé suffisamment pur pour la plupart des applications. Pour avoir un produit non coloré, après la réaction, le solide est directement placé sur une petite colonne de silice. Après un lavage au pentane pour éliminer les coproduits, l'acide est élué avec de l'éther. On recueille alors un solide jaune très pale (140 mg, 88 %).

^{31}P (MeOH): δ -33.8

1H ($CDCl_3$): δ 4.03 (d, J_{PH} = 36.8 Hz, 1H, PCH), 2.10 (s, 3H, Me), 1.91 (s, 3H, Me), 1.78 (s, 15H, Cp*).

^{13}C ($CDCl_3$): δ 177.2 (d, J_{P-C} = 17.2 Hz, C=O), 98.84 (d, J_{P-C} = 8.0 Hz, PCCMe), 93.33 (d, J_{P-C} = 4.3 Hz, PCCMe), 89.03 (Cp*), 84.78 (d, J_{P-C} = 58.0 Hz, PCH), 80.56 (d, J_{P-C} = 58.6 Hz, PCC=O), 14.26 (Me), 11.80 (Me), 10.45 (Cp*).

EI-MS (m/z, %) 391 ($[M]^+$, 100%)

III-32 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(methanoic acid)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}fer(II)

A 500 mg (0.89 mmol) d'ester **II-44** sont ajoutés environ 3 mL d'acide trifluoroacétique. Le tout est agité dans un schlenk fermé par un robinet téflon pendant 70 h.

L'acide trifluoroacétique est alors évaporé sous pression réduite (trompe à eau). Le solide obtenu est lavé deux fois au pentane. On recueille 350 mg (93 %) d'un solide couleur rouille.

Le composé se dégrade dans $CDCl_3$ en quelques jours.

^{31}P ($CDCl_3$): δ -35.5

1H ($CDCl_3$): δ 8.6 (br, 1H, OH), 7.42 (Ψ d, J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.28 (Ψ t, J_{HH} = 7.1 Hz, 2H), 7.19 (Ψ t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 2.36 (br, 3H, Me), 2.19 (s, 3H, Me), 1.66 (s, 15H, Cp*).

^{13}C ($CDCl_3$): δ 180 (br, C=O), 138.9 (d, J_{P-C} = 17.9 Hz, ipso), 129.7 (d, J_{P-C} = 9.2 Hz, o-Ph), 127.9 (m-Ph), 126.0 (p-Ph), 103.7 (d, J_{P-C} = 52.6 Hz, PC), 96.0 (d, J_{P-C} = 4.3 Hz, PCCMe), 94.3 (d, J_{P-C} = 5.6 Hz, PCCMe), deuxième PC non observé, 83.8 (Cp*), 13.8 (Me), 12.9 (br, Me), 9.7 (Cp*).

EI-MS (m/z, %): 423 ($[MH]^+$, 100%) ; 377 ($[M-COOH]$, 18 %).

III-33 Tricarbonyl- η^5 -{2-(methanoic acid)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}manganese(I)

94 μ L d'acide trifluorométhane sulfonique sont adsorbés sur 1.6 g de $MgSO_4$ (préalablement séché sous vide à 125 °C pendant 2 h). L'ester de menthyle **II-47** (380 mg, 0.75 mmol) dans 1.5 mL de dichlorométhane est ajouté et le dichlorométhane est évaporé sous vide. Le mélange réactionnel est alors porté à 125 °C pendant environ 10 min.

Le solide est directement placé sur une petite colonne de silice. Après un lavage au pentane pour éliminer les coproduits, l'acide est élué avec de l'éther. On recueille alors un solide jaune très pale (250 mg, 90 %).

^{31}P ($CDCl_3$): δ -11.3

1H ($CDCl_3$): δ 7.37-7.28 (m, 3H), 7.23-7.15 (m, 2H), 2.55 (s, 3H), 2.2 (s, 3H).

^{13}C ($CDCl_3$): δ 222.2 (s, C=O), 174.1 (d, J_{P-C} = 18.4 Hz, C=O), 134.3 (d, J_{P-C} = 17.2 Hz, ipso-Ph), 130.2 (d, J_{P-C} = 5.7 Hz), 128.5, 128.4, 123.2 (d, J_{P-C} = 59.8 Hz), 115.6 (d, J_{P-C} = 5.7 Hz), 111.7 (d, J_{P-C} = 6.9 Hz), 89.4 (d, J_{P-C} = 59.8 Hz), 14.6 (CH_3), 14.4 (CH_3).

EI-MS (m/z, %) : 370 ($[M]^+$, 12 %) ; 314 ($[M-2(CO)]^+$, 15 %) ; 286 ($[M-3(CO)]^+$, 100 %).

Les cristaux pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution de chloroforme.

III-43 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2,5-di-benzoyl-3,4-dimethyl-phospholyl}ruthenium(II)

III-44 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-benzoyl-3,4-dimethyl-phospholyl}ruthenium(II) et

Mode opératoire non optimisé.

A une solution de **II-17** (20 mg, 0.057 mmol) et $AlCl_3$ (23 mg, 3 eq) dans le DCM est ajouté le chlorure de benzoyle (6.6 μ L, 1eq). La couleur initialement jaune pale devient rouge intense. Après deux jours à température ambiante, le mélange est hydrolysé et d'après la RMN ^{31}P le rapport entre les produits mono et diacylé est environ de 1 pour 2. Une courte chromatographie (alumine, DCM) permet de purifier le brut. Le produit de diacylation passe en tête de colonne.

III-44 : Monoacylation

^{31}P (CH_2Cl_2): δ -29.4 ($J_{PH} = 37.2$ Hz)

1H ($CDCl_3$): δ 7.89 (Ψd , $J_{HH} = 8$ Hz, 2H), 7.50 (Ψt , $J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H), 7.38 (m, 1H), 4.03 (d, $J_{PH} = 36.5$ Hz, 1H), 2.15 (s, 3H, Me), 1.97 (s, 3H, Me), 1.75 (s, 15 H, Cp*).

EI-MS (m/z, %) 452 ($[M]^+$, 100 %).

III-43 : Diacylation

^{31}P ($CDCl_3$): δ -9.9

1H ($CDCl_3$): δ 7.89 (ddd, $J_{HH} = 8.2$ Hz, $J_{HH} = 1.3$ Hz, $J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H, *o-Ph*), 7.49 (tt, $J_{HH} = 7.3$ Hz, $J_{HH} = 1.3$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.38 (Ψt , $J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, *m-Ph*), 2.18 (s, 6H, Me), 1.69 (s, 15 H, Cp*).

^{13}C ($CDCl_3$): δ 186.5 (d, $J_{PC} = 30$ Hz, C=O), 141.1 (ipso-Ph), 132.1 (p-Ph), 129.4 (d, $J_{PC} = 7.9$ Hz, *o-Ph*), 128.1 (m-Ph), 98.4 (d, $J_{PC} = 4.6$ Hz, PCC), 94.4 (d, $J_{PC} = 66$ Hz, PC), 12.9 (Me), 10.1 (Cp*).

EI-MS (m/z, %) 556 ($[M]^+$, 100 %).

III-45 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carbaldehyde)-3,4-dimethyl-phospholyl}ruthenium(II)

II-17 (475 mg, 1.37 mmol) est dissout dans 5 mL de dichloromethane. Le *N*-phenyl-*N*-methylformamide (500 μ L, 3 eq) et $POCl_3$ (380 μ L, 3 eq) sont ajoutés et la solution est portée au reflux pendant environ 3 heures. La conversion est totale lorsqu'il y a un brusque changement de couleur de jaune vers rouge très sombre qui apparaît généralement après avoir ouvert le schlenk pour prendre un échantillon RMN pour suivre la réaction. (contrôle de la disparition du produit de départ)

10 mL de DCM sont alors ajoutés et l'ensemble est hydrolysé par une solution de K_2CO_3 pendant environ 45 min (forte agitation sous N_2). On contrôle par RMN qu'il n'y a alors plus qu'un produit. La phase organique est recueillie, lavée deux fois à l'eau salée (la phase aqueuse est alors parfaitement limpide : si ce n'est pas le cas : soit l'hydrolyse n'est pas complète soit la réaction a été laissée trop longtemps au reflux) puis deux fois avec une solution d'HCl à 10 % (pour éliminer la phenylmethylamine) puis une fois à l'eau salée. La phase organique est ensuite séchée sur Na_2SO_4 . Une courte colonne (alumine, DCM/pentane 0/100 jusqu'à 50/50 puis enrichissement progressif en acétate d'éthyle jusqu'à 70/30 pentane/EtOAc, hauteur 10 cm, diamètre 5 cm) permet de séparer l'aldéhyde de l'excédent de formamide.

^{31}P ($CDCl_3$): δ -35.5

1H ($CDCl_3$): δ 9.41 (d, $J_{PH} = 4.5$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J_{PH} = 36.9$ Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.80 (s, 15H)

^{13}C ($CDCl_3$): δ 193.5 (d, $J_{PC} = 29.2$ Hz C=O), 100.2 (d, $J_{PC} = 8.2$ Hz), 91.8 (d, $J_{PC} = 4.2$ Hz), 91.3 (d, $J_{PC} = 57.3$ Hz), 99.8 (Cp*), 86.0 (d, $J_{PC} = 59.6$ Hz, CH), 13.5, 11.3, 11.0 (Cp*).

IE-MS (m/z, %): 375 ($[M]^+$, 100%), 346 ($[M-CH_0]^+$, 93%), 331 ($[M-CH_0-Me]^+$, 60 %).

Microanalyse : Calculée pour $C_{17}H_{23}OPRu$: C : 54.39 % ; H : 6.18 % ; trouvée : 54.15 % ; H : 6.33 %

III-46 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carbaldehyde)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthenium(II)

II-2 (580 mg, 1.37 mmol) est dissout dans 5 mL de dichloromethane. *N*-phenyl-*N*-methylformamide (500 μ L, 3eq) et POCl₃ (380 μ L, 3eq) sont ajoutés et la solution est portée au reflux pendant environ 3 heures. La conversion est totale lorsqu'il y a un brusque changement de couleur qui apparaît généralement après avoir ouvert le schlenk pour prendre un échantillon RMN pour suivre la réaction (contrôle de la disparition du produit de départ).

10 mL de DCM sont alors ajoutés et l'ensemble est hydrolysé par une solution de K₂CO₃ pendant environ 45 min (forte agitation sous N₂). On contrôle par RMN qu'il n'y a alors plus qu'un produit. La phase organique est recueillie, lavée deux fois à l'eau salée (la phase aqueuse est alors parfaitement limpide : si ce n'est pas le cas : soit l'hydrolyse n'est pas complète soit la réaction a été laissée trop longtemps au reflux) puis deux fois avec une solution d'HCl à 10 % (pour éliminer la phenylmethylamine) puis une fois à l'eau salée. La phase organique est ensuite séchée sur Na₂SO₄. Une courte colonne (alumine, DCM/pentane 0/100 jusqu'à 50/50 puis enrichissement progressif en acétate d'éthyle jusqu'à 70/30 pentane/EtOAc, hauteur 10 cm, diamètre 5 cm) permet de séparer l'aldéhyde de l'excédent de formamide. Après évaporation des solvants on recueille 555 mg (90 %) de solide jaune. La dernière fraction orange contient encore du produit mais avec de la *N*-phenyl-*N*-methylformamide de départ.

³¹P (CDCl₃): δ -23.9

¹H (CDCl₃): δ 9.47 (d, J_{PH} = 4.2 Hz, 1H), 7.32-7.16 (m, 5H), 2.2 (s, 3H), 2.0 (s, 3H), 1.7 (s, 15H).

¹³C (CDCl₃): δ 193.5 (d, J_{PC} = 28 Hz, C=O), 137.9 (d, J_{PC} = 18 Hz, ipso Ph), 129.7 (d, J_{PC} = 7.0 Hz, *o*-Ph), 128.0 (m), 126.4 (p), 107.1 (d, J_{PC} = 57 Hz), 96.7 (d, J_{PC} = 5.6 Hz), 93.6 (d, J_{PC} = 4.2 Hz), 90.2 (d, J_{PC} = 57 Hz), 89.7 (Cp*), 12.4, 12.1, 10.7 (Cp*).

III-47 (*rac*)- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carbaldehyde)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}fer(II)

I-73 (518 mg, 1.37 mmol) est dissout dans 5 mL de dichloromethane. Le *N*-phenyl-*N*-methylformamide (500 μ L, 3eq) et POCl₃ (380 μ L, 3eq) sont ajoutés et la solution est portée au reflux pendant environ 3 heures. La conversion est totale lorsqu'il y a un brusque changement de couleur qui apparaît généralement après avoir ouvert le schlenk pour prendre un échantillon RMN pour suivre la réaction (contrôle de la disparition du produit de départ).

10 mL de DCM sont alors ajoutés et l'ensemble est hydrolysé par une solution de K₂CO₃ pendant environ 45 min (forte agitation sous N₂). On contrôle par RMN qu'il n'y a alors plus qu'un produit. La phase organique est recueillie, lavée deux fois à l'eau salée (la phase aqueuse est alors parfaitement limpide : si ce n'est pas le cas : soit l'hydrolyse n'est pas complète soit la réaction a été laissée trop longtemps au reflux) puis deux fois avec une solution d'HCl à 10 % (pour éliminer la phenylmethylamine) puis une fois à l'eau salée. La phase organique est ensuite séchée sur Na₂SO₄. Une courte colonne (alumine, DCM/pentane 0/100 jusqu'à 50/50 puis enrichissement progressif en acétate d'éthyle jusqu'à 70/30 pentane/EtOAc, hauteur 10 cm, diamètre 5 cm) permet de séparer l'aldéhyde de l'excédent de formamide. Après évaporation des solvants on recueille 489 mg (88 %) de solide rouge. La dernière fraction orange contient encore du produit mais avec de la *N*-phenyl-*N*-methylformamide de départ.

³¹P (CDCl₃): δ -36.3

¹H (CDCl₃): δ 9.83 (d, J_{PH} = 4.7 Hz, 1H), 7.44 (Ψ d, J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.29 (Ψ t, J_{HH} = 7.1 Hz, 2H), 7.20 (Ψ t, J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.66 (s, 15H).

¹³C (CDCl₃): δ 197.9 (d, J_{PC} = 28 Hz, C=O), 138.8 (d, J_{PC} = 18 Hz, ipso Ph), 129.6 (d, J_{PC} = 9.3 Hz, *o*-Ph), 128.0 (*m*-Ph), 126.2 (*p*-Ph), 105.2 (d, J_{PC} = 55 Hz, PCPh), 95.7 (d, J_{PC} = 6.0 Hz), 94.5 (d, J_{PC} = 4.4 Hz), 87.1 (d, J_{PC} = 54 Hz, PCCHO), 84.5 (Cp*), 13.3, 12.2, 10.3 (Cp*).

CI-MS, NH₃ (m/z, %): 406 ([M]⁺, 100%).

III-48 η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2,5-di(carbaldehyde)-3,4-dimethyl-phospholyl}ruthenium(II)

Le bis aldéhyde se forme comme produit secondaire lorsque III-45 est laissée plus longtemps au reflux. La coloration de la solution change alors assez rapidement pour devenir brun sombre.

^{31}P (CDCl_3): δ -16.1

^1H (CDCl_3): δ 9.54 (d, $J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz, 1H), 2.17 (s, 6H), 1.76 (s, 15H).

MS (IE, m/z, %): 403 ($[\text{M}]^+$, 40%), 375 ($[\text{M}-\text{CH}_0]^+$, 100%), 345 ($[\text{M}-2\text{CH}_0]^+$, 100%), 330 ($[\text{M}-2\text{CH}_0-\text{Me}]^+$, 65 %).

III-54 $\{\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{2\text{-}(\text{carbaldehyde})\text{-}3,4,5\text{-trimethyl-phospholyl}\}\text{ruthenium(II)}$

III-29 (100 mg, 0.28 mmol) est dissout dans 3 mL de dichlorométhane. *N*-phényl-*N*-méthylformamide (100 μL , 3 eq.) et POCl_3 (125 μL , 3eq) sont ajoutés et la solution est portée au reflux pendant environ 3 heures. La conversion est totale lorsqu'il y a un brusque changement de couleur qui apparaît généralement après avoir ouvert le schlenk pour prendre un échantillon RMN pour suivre la réaction (contrôle de la disparition du produit de départ).

10 mL de DCM sont alors ajoutés et l'ensemble est hydrolysé par une solution de K_2CO_3 pendant environ 45 min (forte agitation sous N_2). On contrôle par RMN qu'il n'y a alors plus qu'un produit. La phase organique est lavée deux fois à l'eau salée (la phase aqueuse doit être limpide : si ce n'est pas le cas, soit l'hydrolyse n'est pas complète soit la réaction a été laissée trop longtemps au reflux) puis deux fois avec une solution d'HCl à 10 % (pour éliminer la phénylméthylamine) puis une fois à l'eau salée. La phase organique est ensuite séchée sur Na_2SO_4 . Une courte colonne (alumine, DCM/pentane 0/100 jusqu'à 50/50 puis enrichissement progressif en acétate d'éthyle jusqu'à 70/30 pentane/EtOAc, hauteur 10 cm, diamètre 2 cm) permet de séparer l'aldéhyde de l'excédent de formamide. Après évaporation des solvants on recueille 98 mg (90 %) de solide jaune.

^{31}P (CDCl_3): δ -29.8

^1H (CDCl_3): δ 9.36 (d, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.75 (s, 15H), 1.70 (d, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, 1H).

III-55 Résolution de III-45 par le (*R,R*)-1,2-diphényléthanediol

Une solution de (*rac*)-**III-45** (610 mg, 1.62 mmol), de (*R,R*)-1,2-diphényléthanediol (348 mg, 1.62 mmol) et d'acide paratoluène sulfonique (3.2 mg, 1%) dans le toluène (10 mL) est portée au reflux pendant 24h. Un contrôle périodique par RMN ^{31}P est effectué et la réaction est arrêtée lorsque la conversion est complète. Après évaporation des solvants, le brut est redissout dans le dichlorométhane et lavé avec une solution de NaHCO_3 . Après séchage sur Na_2SO_4 , le brut est chromatographié sur silice.

Une partie seulement (537 mg) a été séparée sur une colonne de 11 cm de hauteur et de diamètre 3 cm avec pour éluant : pentane 80 /dichlorométhane 20.

Premier diastéréomère :

^{31}P (CDCl_3): δ -56.9

^1H (CDCl_3): δ 7.36-7.27 (m, 8H), 7.30-7.17 (m, 2H), 5.81 (d, $J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz, 1H), 4.89 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H), 4.75 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J_{\text{PH}} = 36.6$ Hz, 1H), 1.97 (s, 3H, Me), 1.92 (s, 3H, Me), 1.89 (s, 15 H, Cp*).

Deuxième diastéréomère :

^{31}P (CDCl_3): δ -56.3

^1H (CDCl_3): δ 7.40-7.21 (m, 10H), 5.85 (d, $J_{\text{PH}} = 7.3$ Hz, 1H), 4.76 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H), 4.70 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H), 3.79 (d, $J_{\text{PH}} = 36.6$ Hz, 1H), 2.02 (s, 3H, Me), 1.91 (s, 3H, Me), 1.87 (s, 15 H, Cp*).

$\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{2\text{-}(\text{triméthylsilylcarboxy})\text{-}3,4\text{-dimethyl-phospholyl}\}\text{ruthenium(II)}$

A une solution de **III-30** (9.4 mg, 24 μmol) dans le DCM (0.4 mL) est ajoutée la triéthylamine (3.4 μL , 1eq) puis TMSCl (3 μL , 1 eq) à 0°C.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ -38.5 ($J_{\text{PH}} = 35$ Hz).

Chapitre IV

IV-14 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthylphosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyldiphénylphosphine

A une solution de **II-22** (80.5 mg, 0.22 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane à 0°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 35 % dans Et₂O (34 μ L, 1.2 eq) . La solution initialement incolore vire à l'orange vif. La diphénylphosphine est alors ajoutée (74 μ L, 2 eq) et la couleur redevient plus pale. Après neutralisation par ajout de d'une solution de Na₂CO₃ dans l'eau, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄. Le résidu huileux obtenu après évaporation des solvants est dissout partiellement dans de l'hexane puis chromatographié sur alumine (éluant hexane puis progressivement éther 1/1). Une recristallisation dans le méthanol à -78 °C permet d'éliminer les éventuelles dernières traces de HPPH₂. On recueille alors 60.2 mg (51 %) d'un solide huileux blanc.

Caractérisation voir ref.^[26].

IV-15 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phénylphosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyldiphénylphosphine

A une solution de **III-1** (201 mg, 0.44 mmol) dans 25 mL de dichlorométhane à 0°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 35 % dans Et₂O (70 μ L, 1.2 eq) . La couleur devient plus intense et on contrôle alors par RMN la formation du cation. La diphénylphosphine est alors ajoutée (152 μ L, 2 eq) et la couleur redevient plus pale. Après neutralisation par 10 mL d'une solution 2N de NaOH puis 10 mL d'eau, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄. Le résidu huileux obtenu après évaporation des solvants est dissout partiellement dans un mélange hexane/Et₂O puis chromatographié sur alumine (éluant hexane puis hexane/éther 1/1). On recueille alors 213 mg (77 %) d'un solide blanc.

Cette préparation peut aussi se faire directement à partir du carbocation isolé

³¹P (C₆D₆): δ -14.0 (d, J_{PP}=27.6 Hz), -32.35 (d, J_{PP}=27.6 Hz)

¹H (C₆D₆): δ 7.62-7.52 (m, 4H), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.13-6.98 (m, 9H)

2.92 (ddd, J_{P-H} = 1.1 Hz, J_{P-H} = 7.3 Hz, J_{H-H} = 13.9 Hz, 1H), 2.82 (ddd, J_{P-H} = 2.3 Hz, J_{P-H} = 13.5 Hz, J_{H-H} = 13.9 Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.75 (s, 15 H, Cp*)^b

¹³C (C₆D₆): δ 140.3 (d, J_{P-C} = 16.9 Hz), 140.0 (d, J_{P-C} = 17.5 Hz), 138.8 (d, J_{P-C} = 1.1 Hz), 138.5 (d, J_{P-C} = 1.1 Hz), 134.2 (d, J_{P-C} = 2.0 Hz), 134.1 (d, J_{P-C} = 1.9 Hz), 133.0 (d, J_{P-C} = 17.9 Hz), 130.1 (d, J_{P-C} = 7.0 Hz), 129.2, 128.3 (m), 127.9, 101.2 (dd, J_{P-C} = 58.2 Hz, J_{P-C} = 1.6 Hz, PCPh), 94.3 (dd, J_{P-C} = 5.0 Hz, J_{P-C} = 2.8 Hz, PCCMe), 93.5 (dd, J_{P-C} = 58.9 Hz, J_{P-C} = 19.1 Hz, PCCCH₂), 91.2 (d, J_{P-C} = 3.8 Hz, PCCMe), 87.3 (Cp*), 30.2 (dd, J_{P-C} = 19.5 Hz, J_{P-C} = 13.8 Hz, CH₂P), 13.5 (Me), 12.1 (Me), 10.7 (Cp*).

Microanalyse : Calculée pour C₃₅H₃₈P₂Ru : C : 67,62 % ; H : 6.16 % ; trouvée : 67.96 % ; H : 5.97 %

Pour le composé R [α]²⁵_D = + 142° (c=1.0, DCM)

IV-18 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthylphosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyl-(di-o-tolylphosphonium)]tétrafluoroborate

A une solution de PhPRcCH₂OH (101 mg, 0.225 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane à -80°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 35 % dans Et₂O (35 μ L, 1.2 eq) . La couleur devient plus intense et on contrôle alors par RMN la formation du cation. La di(o-tolyl)phosphine est alors ajoutée (90 mg, 2 eq) et la couleur redevient plus pale.

³¹P (DCM) : δ 18.7, -31.7

IV-19 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthylphosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyldicyclohexylphosphine

A une solution de **III-1** (102 mg, 0.23 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane à -80°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 35 % dans Et₂O (35 μ L, 1.2 eq) . La couleur devient plus intense et on contrôle alors par RMN la formation du cation. La dicyclohexylphosphine est alors ajoutée (90 μ L, 2 eq) et la couleur redevient

^b Le spectre proton est extrêmement différent dans CDCl₃ ou C₆D₆

plus pale. Après neutralisation par une solution 2N de NaOH puis 10 mL d'eau, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 . Le résidu huileux obtenu après évaporation des solvants est recristallisé dans un mélange dichlorométhane/méthanol. On obtient un solide cristallin blanc.

^{31}P (THF): δ -5.5 (d, $J_{\text{PP}}=10.8$ Hz), -31.1 (d, $J_{\text{PP}}=10.8$ Hz)

^1H (C_6D_6): δ 7.40-7.32 (m, 2H), 7.18-7.10 (m, 2H), 7.05-6.98 (m, 1H), 2.40 (ddd, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, 1H), 2.23 (ddd, $J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 15.0$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.06-1.07 (m, 4H), 1.85 (s, 3H), 1.80-1.54 (m, 7H), 1.64 (s, 15 H, Cp*), 1.51-1.10 (m, 11H).

^{13}C (C_6D_6): δ 140.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 17.2$ Hz, ipso-Ph), 130.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.9$ Hz, *o*-Ph), 128.0 (*m*-Ph), 125.7 (*p*-Ph), 100.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 58$ Hz), 95.7 (dd, $J_{\text{P-C}} = 58$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 16.5$ Hz), 94.5 (dd, $J_{\text{P-C}} = 4.7$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 1.7$ Hz), 91.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.4$ Hz), 87.3 (Cp*), 34.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 17.0$ Hz, CH), 33.6 (dd, $J_{\text{P-C}} = 18.4$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 2.6$ Hz, CH), 31.6 (dd, $J_{\text{P-C}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 3.2$ Hz, CH_2), 31.3 (d, $J_{\text{P-C}} = 15.5$ Hz, CH_2), 30.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.6$ Hz, CH_2), 29.0 (dd, $J_{\text{P-C}} = 2.9$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 2.6$, CH_2), 28.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.9$ Hz, CH_2), 27.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.6$ Hz, CH_2), 27.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.8$ Hz, CH_2), 27.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.4$ Hz, CH_2), 27.00 (CH_2), 26.99 (CH_2), 23.2 (dd, $J_{\text{P-C}} = 21.8$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 19.2$ Hz, PCCH_2), 13.6 (PCCMe), 12.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 6.3$ Hz, PCCMe), 10.7 (Cp*).

IV-22 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-methyl-(*tert*-butylmethylphosphine borane)

A une solution de **III-1** (500 mg, 1.1 mmol) dans le DCM (10 mL) est ajouté d'un coup une solution de HBF_4 , 55% dans Et_2O , (177 μL , 1.32 mmol) à 0°C. Après évaporation des solvants le carbocation **III-19** de couleur crème est lavé deux fois avec 20 mL d'éther.

A une solution de (*rac*)-*t*-BuMePHBH₃ (177 mg, 1.5 mmol) est ajouté à -78 °C goutte à goutte une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1,45 mmol). Le carbocation **III-19** est ajouté solide sur la solution précédente à -78°C. Eventuellement pour finir d'ajouter le carbocation, ce dernier peut être mis en suspension dans l'éther et canulé sur la solution de (*rac*)-*t*-BuMePHBH₃. La solution, légèrement orangée à -78°C devient jaune pale/incolore lors du retour à RT. Après évaporation des solvants on recueille 600 mg (98%) de mélange des deux diastéréomères en mélange 50/50.

Séparation :

A : alumine neutre, éluant DCM/pentane, 1/5, $\text{rf}_{\text{IV-22a}}=0.11$, $\text{rf}_{\text{IV-22b}}=0.054$

B : silice 40-65 μm , acétate d'éthyle/pentane, 1/10, $\text{rf}_{\text{IV-22a}}=0.27$, $\text{rf}_{\text{IV-22b}}=0.18$
ou DCM/pentane, 1/1, $\text{rf}_{\text{IV-22a}}=0,31$, $\text{rf}_{\text{IV-22b}}=0,17$.

C : chromatographie flash sur silice (Biotage Si 40 M, hauteur 5 cm, diamètre 4 cm pour 2.35 g de mélange de diastéréomères: éluant DCM/pentane, 1/99)

Pour une séparation de 784 mg, une colonne de 16 cm de hauteur et 8,5 cm de diamètre est utilisée.

Aucune cristallisation n'est ensuite possible pour enrichir les éventuelles fractions mélangées car les deux diastéréomères cocrystallisent.

Cristaux RX du second diastéréomère obtenus dans un mélange DCM/MeOH.

1^{er} diastéréomère ($R_{\text{Rc}}, R_{\text{P}}$) **IV-22a**

^{31}P (CDCl_3): δ 26.6(br), -33.4

^1H (CDCl_3): δ 7.26-7.07 (m, 5H), 2.30 (ddd, $J_{\text{HH}}=14.4$ Hz, $J_{\text{PH}}=29$ Hz, $J_{\text{PH}}=4.4$ Hz, 1H), 2.22 (ddd, $J_{\text{HH}}=14.4$ Hz, $J_{\text{PH}}=27$ Hz, $J_{\text{PH}}=6.8$ Hz, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.72 (s, 15H, Cp*), 1.23 (d, $J_{\text{PH}}=9.7$ Hz, 3H, PCH_3), 1.18 (d, $J_{\text{PH}}=13$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.8-0.2 (m, 3H, BH_3)

^{13}C (CDCl_3): δ 139.0 (d, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, *ipso*-Ph), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *o*-Ph), 127.8 (*m*-Ph), 125.6 (*p*-Ph), 100.3 (d, $J_{\text{PC}} = 55.2$ Hz), 95.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz), 91.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz), 88.4 (d, $J_{\text{PC}} = 58.1$ Hz), 87.7 (Cp*), 27.9 (d, $J_{\text{PC}} = 31.6$ Hz, PCMe_3), 25.4 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 21.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 21$ Hz, $J_{\text{PC}} = 28$ Hz, CH_2), 13.6 (PCCMe), 13.0 (PCCMe), 10.1 (Cp*), 5.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 35$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, PCH_3).

($R_{\text{Rc}}, R_{\text{P}}$) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +181^\circ$ ($c=1.0$, DCM).

2^{ème} diastéréomère ($R_{\text{Rc}}, S_{\text{P}}$) **IV-22b**

^{31}P (CDCl_3): δ 28.6(br), -31.3

^1H (CDCl_3): δ 7.25-7.06 (m, 5H), 2.35 (ddd, $J_{\text{HH}}=14.7$ Hz, $J_{\text{PH}}=31$ Hz, $J_{\text{PH}}=11$ Hz, 1H), 2.28 (ddd, $J_{\text{HH}}=14.7$ Hz, $J_{\text{PH}}=23$ Hz, $J_{\text{PH}}=6.4$ Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.70 (s, 15H, Cp*), 1.19 (d, $J_{\text{PH}}=13$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (d, $J_{\text{PH}}=9.5$ Hz, 3H, PCH_3), 1.4-0.2 (m, 3H, BH_3)

^{13}C (CDCl_3): δ 138.9 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz, *ipso*-Ph), 129.7 (d, $J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, *o*-Ph), 127.7 (*m*-Ph), 125.6 (*p*-Ph), 101.3 (d, $J_{\text{PC}} = 57$ Hz), 93.5 (dd, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz), 91.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz), 88.6 (d, $J_{\text{PC}} = 61$ Hz), 87.7 (Cp*), 28.1 (d, $J_{\text{PC}} = 40$ Hz, PCMe_3), 25.6 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 23.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz, $J_{\text{PC}} = 28$ Hz, CH_2), 13.6 (*PCCMe*), 13.1 (*PCCMe*), 10.7 (Cp*), 5.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 34.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PCH_3)

($R_{\text{Rc}}, S_{\text{P}}$) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +140^\circ$ ($c=1.0$, DCM).

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{BP}_2\text{Ru}$: C : 60.76 % ; H : 7.83 % ; trouvée : 60.82 % ; H : 7.97 %
MS (IC, NH_3) (m/z , %) : 554, 100 %

IV-27 $[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}\}\text{ruthénium(II)}]\text{-methyl-(di-tert-butylphosphine borane)}$

A une solution de **III-1** (500 mg, 1.1 mmol) dans le DCM (10 mL) est ajouté d'un coup une solution de HBF_4 , 55% dans Et_2O , (177 μL , 1.32 mmol) à 0°C . Après évaporation des solvants le carbocation de couleur crème est lavé deux fois avec 20 mL d'éther.

A une solution de di-*tert*-butylphosphineborane (240mg, 1.5 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté à -78°C goutte à goutte une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1,45 mmol). Le carbocation **III-19** est ajouté solide sur la solution précédente à -78°C . Eventuellement pour finir d'ajouter le carbocation, ce dernier peut être en suspension dans l'éther et canulé sur la solution de de phosphore. La solution, légèrement orangée à -78°C devient jaune pâle/incolore lors du retour à RT. Après évaporation des solvants on recueille le produit (33 %) sous forme d'un solide quasiment incolore.

^{31}P (CDCl_3): δ 45.8(br), -28.3

^1H (CDCl_3): δ 7.24-7.16 (m, 4H), 7.15-7.07 (m, 1H, *p*-Ph), 2.58 (ddd, $J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.5$ Hz, 1H, *CHH*), 2.41 (ddd, $J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, *CHH*), 2.03 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.72 (s, 15H), 1.36 (d, $J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, 9H), 1.31 (d, $J_{\text{PH}} = 11.9$ Hz, 9H).

^{13}C (CDCl_3): δ 139.2 (d, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, *ipso*-Ph), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, *o*-Ph), 127.7 (*m*-Ph), 125.5 (*p*-Ph), 100.2 (d, $J_{\text{PC}} = 55.9$ Hz, PCPh), 95.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, PC), 91.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, PC), 90.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 59.7$ Hz, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, PCCCH_2), 87.6 (Cp*), 33.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 24.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $\text{P}(\text{CMe}_3)_2$), 29.2 (d, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 20.8 (dd, $J_{\text{PC}} = 23.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 20.7$ Hz, CH_2), 13.8 (*PCCMe*), 13.6 (*PCCMe*), 10.7 (Cp*).

Pour l'énantiomère (R_{Rc}) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +174^\circ$ ($c=1.0$, DCM).

CI-MS (m/z , %) : 595, 100 ; 437, 28.

IV-28 $\{[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}\}\text{ruthénium(II)}]\text{-methyl-}[(\text{tert})\text{-butylmethylphosphonium}]\text{tetrafluoroborate}$

A une solution de ($R_{\text{Rc}}, R_{\text{P}}$)-**IV-22a** (31.4 mg, 0.057 mmol) dans le DCM (3 mL), est ajouté HBF_4 , 55% dans Et_2O (30 μL , 4 eq). Après 4 heures d'agitation à température ambiante la conversion atteint 100 % d'après la RMN ^{31}P .

^{31}P (DCM): δ 27.8 (d, $J_{\text{PP}}=12$ Hz), 43.1 (d, $J_{\text{PP}}=12$ Hz).

IV-32 $\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{2\text{-}(N\text{-tert-butylcarboxamide})\text{-3,4-diméthyl-phospholyl}\}\text{ruthénium(II)}$

A une solution de **III-30** (6.1 mg, 16 μmol) dans 0.4 mL de DCM à -78°C , (tube RMN) sont ajoutés de SOCl_2 (1.7 μL , 23 μmol). La solution jaune pâle devient légèrement plus foncée. La réaction est suivie par RMN jusqu'à conversion complète de l'acide en chlorure d'acide correspondant (^{31}P (THF) : δ -15 ppm). *t*-BuNH₂ est alors ajoutée à -78°C (9.6 μL , 6 eq). Après évaporation des solvants, une purification par chromatographie rapide sur alumine (éluant : DCM) permettent d'obtenir le produit.

^{31}P (CDCl_3): δ -45.2

^1H (CDCl_3): δ 5.43 (br, 1H, NH), 3.80 (d, $J_{\text{PH}}=37.4$ Hz, 1H, *PCH*), 2.09 (s, 3H, Me), 1.89 (s, 3H, Me), 1.83 (s, 15H, Cp*), 1.35 (s, 9H, *t*-Bu).

EI-MS (m/z, %): 447 ([M]⁺, 77 %), 347 ([M -(C=O)NH*t*-Bu], 100%)

IV-33 η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(*N*-*tert*-butylcarboxamide)-3,4-diméthyl-5-phényl-phospholyl}ruthénium(II)

A une solution de **III-31** (6.8 mg, 16 μ mol) dans 0.4 mL de DCM à -78 °C, (tube RMN) sont ajoutés de SOCl₂ (1.7 μ L, 23 μ mol). La solution jaune pâle devient légèrement plus foncée. La réaction est suivie par RMN jusqu'à conversion complète de l'acide en chlorure d'acide correspondant (³¹P (THF): δ -15 ppm). *t*-BuNH₂ est alors ajoutée à -78 °C (9.6 μ L, 6 eq). Après évaporation des solvants une chromatographie rapide (alumine, DCM puis EtOAc) permettent de purifier le produit.

³¹P (CH₂Cl₂): δ -34.6

¹H (CDCl₃): δ 7.26-7.11 (m, 5H, Ph), 5.39 (d br, J_{PH} = 5Hz, 1H, NH), 3.80 (d, J_{PH}=37.4 Hz, 1H, PCH), 2.22 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 3H, Me), 1.78 (s, 15H, Cp*), 1.39 (s, 9H, *t*-Bu).

EI-MS (m/z, %): 523 ([M]⁺, 97 %), 423 ([M -(C=O)NH*t*Bu], 100%)

IV-34 2-[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-propan-2-ol

A une solution de **III-31** (50mg, 0.11mmol) dans 0.5 mL de THF à -78 °C, (tube RMN) sont ajoutés 10 μ L de SOCl₂ (0.14mmol). La solution jaune pâle devient légèrement plus foncée. La réaction est suivie par RMN jusqu'à conversion complète de l'acide en chlorure d'acide correspondant (³¹P (THF): δ -15 ppm). Une solution de MeMgBr 3M dans Et₂O (300 μ L) est ajoutée à -78 °C. Le mélange est ensuite hydrolysé sur une solution de K₂CO₃ à 0°C. Après extraction au DCM puis séchage sur Na₂SO₄ et évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur alumine neutre (éluant acétone, colonne très courte 1 cm) et le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle (en partie contaminé par **IV-35**)

³¹P (CDCl₃): δ -32.8

¹H (CDCl₃): δ 7.25-7.20 (m, 4H), 7.17-7.08 (m, 1H), 2.17 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 3H, Me), 1.75 (s, 15H, Cp*), 1.50 (s, 3H, C(CH₃)(CH₃)), 1.44 (d, J_{PH}=4.0 Hz, C(CH₃)(CH₃)).

EI-MS (m/z, %): 482 ([M]⁺, 100 %), 465 ([M -OH], 61%), 424 ([M-CMe₂OH], 82 %)

IV-35 η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(propen-2'-yl)-3,4-diméthyl-5-phényl-phospholyl}ruthénium(II)

A une solution de **III-31** (50mg, 0.11mmol) dans 0.5 mL de THF à -78 °C, (tube RMN) sont ajoutés 10 μ L de SOCl₂ (0.14mmol). La solution jaune pâle devient légèrement plus foncée. La réaction est suivie par RMN jusqu'à conversion complète de l'acide en chlorure d'acide correspondant (³¹P (THF): δ -15 ppm). Une solution de MeMgBr 3M dans Et₂O (300 μ L) est ajoutée à -78 °C. Le mélange est ensuite hydrolysé sur une solution de K₂CO₃ à 0°C. Après extraction au DCM puis séchage sur Na₂SO₄ et évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur alumine neutre (éluant DCM 20/pentane 80, colonne assez longue : 5 cm) et le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle.

³¹P (CH₂Cl₂): δ -34.3

¹H (CDCl₃): δ 7.25-7.21 (m, 4H), 7.17-7.09 (m, 1H), 4.94 (d, J_{HH}=23.9, 2H, CH₂), 2.02 (s, 3H, Me), 2.01 (s, 3H, Me), 1.93 (s, 3H, C(CH₃)(CH₂)), 1.72 (s, 15H, Cp*).

¹³C (CDCl₃): δ 142.4 (d, J_{PC} = 17.2 Hz, PCC(CH₂)(CH₃)), 139.4 (d, J_{PC} = 17.2 Hz, ipso-Ph), 129.7 (d, J_{PC} = 7.0 Hz, *o*-Ph), 127.7 (*m*-Ph), 125.5 (*p*-Ph), 111.9 (d, J_{PC} = 6.1 Hz, CH₂), 102.6 (d, J_{PC} = 57.7 Hz, PC), 100.4 (d, J_{PC} = 56.5 Hz, PCPh), 92.1 (d, J_{PC} = 3.9 Hz, PCC), 91.2 (d, J_{PC} = 4.2 Hz, PCC), 87.7 (Cp*), 25.8 (d, J_{PC} = 11.0 Hz, CH₃CCH₂), 14.1 (Me), 13.5 (Me), 10.6 (Me du Cp*).

CI-MS (NH₃) (m/z, %): 465 ([M + H]⁺, 100 %), 450 (M -Me, 26%)

IV-36 (2-[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-propan-2-ylum) tétrafluoroborate

A une solution de **IV-34** (87 mg, 0.18 mmol) dans 5 mL de DCM est ajouté d'un coup une solution d' HBF_4 à 55% dans Et_2O (29 μL , 1.2 eq) à 0°C. Après évaporation des solvants, le solide est lavé trois fois avec 10 mL d'éther.

ou

A une solution de **IV-35** (84 mg, 0.18 mmol) dans 5 mL de DCM est ajouté d'un coup une solution d' HBF_4 à 55% dans Et_2O (29 μL , 1.2 eq) à 0°C. Après évaporation des solvants, le solide est lavé trois fois avec 10 mL d'éther.

^{31}P (CD_2Cl_2): δ -21.4

^1H (CD_2Cl_2): δ 7.47-7.39 (m, 6H), 7.37-7.30 (m, 4H), 4.78 (q, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 2.21 (s, 6H, PCCCH_3), 2.00 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.95 (s, 6H, PCCCH_3), 1.93 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.64 (s, 30H, Cp*), 1.61 (t, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

^{13}C (CD_2Cl_2): δ 135.8 (d, $J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz, PCCMe_2), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, ipso-Ph), 129.6 (Ph), 129.3 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, Ph), 129.3 (Ph), 123.7 (d, $J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, PC), 113.5 (d, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, PCC), 109.9 (d, $J_{\text{PC}} = 64.32$ Hz, PC), 101.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, PC), 98.9 (Cp*), 84.9 (CH_2O), 29.4 (d, $J_{\text{PC}} = 26.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 14.6 (PCCCH_3), 14.0 (PCCCH_3), 12.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 9.3 (Cp*).

IV-37 2,2'-phenylphosphino-bis-{methylene-[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3'',4''-diméthyl-5''-phényl-phosphol-2''-yl}]ruthénium(II)]}

A une solution de **IV-36** (0.18 mmol) dans 5 mL de DCM est ajoutée HPPPh_2 (31.3 μL , 1 eq). Après évaporation des solvants le solide est précipité dans le méthanol à -78 °C.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ 22.6 (d, $J_{\text{PP}} = 7.2$ Hz), -32.2 (d, $J_{\text{PP}} = 7.2$ Hz)

^1H (CDCl_3): δ 7.72-7.62 (m, 2H), 7.53-7.44 (m, 2H), 7.39-7.31 (m, 3H), 7.25-7.06 (m, 8H), 1.99 (s, 3H, Me), 1.97 (s, 3H, Me), 1.69 (s, 15H, Cp*), 1.42 (d, $J_{\text{PH}}=13.4$ Hz, CMeMe), 1.38 (dd, $J_{\text{PH}} = 7.7$, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, CMeMe).

IV-38 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-methyl-(diphénylphosphine borane)

A une solution de **IV-14** (75.9 mg, 0.14 mmol) dans le THF (0.4 mL) est ajouté $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (13 μL , 0.139 mmol). Le THF est évaporé et le solide jaune citron obtenu est redissout dans le dichlorométhane (5 mL). La solution est lavée une fois avec HCl 3N (5 mL), une fois à l'eau (5 mL) puis séchée sur Na_2SO_4 . Une courte chromatographie (silice, pentane/acétate d'éthyle 80/20) permet d'obtenir le produit sous forme d'une huile incolore (75 mg, 96 %).

^{31}P (CDCl_3): δ 18.1 (br, $-\text{Ph}_2\text{PBH}_3$), -44.9

^1H (CDCl_3): δ 7.71-7.37 (m, 10H), 3.61 (d, $J_{\text{PH}}=36.7$ Hz, PCH), 2.98-2.72 (m, 2H, CH_2), 1.82 (s, 3H), 1.80 (s, 15H), 1.44 (s, 3H), 1.88-0.3 (br, 3H, BH_3).

IV-39 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{2'-trifluoroacétoxy-3',4'-diméthyl-phosphol-5'-yl}]ruthénium(II)]-methyl-diphénylphosphine

A une solution de **IV-38** (0.046 mmol) dans le DCM (0.4 mL) à 0°C sont ajoutés 40 μL d'anhydride trifluoroacétique et 17 μL de $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$. Après 3 h, H_3BPPPh_3 (12.7 mg, 1 eq) est ajouté et le tout est laissé à température ambiante pour 12 h. $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ est ajouté et le tout est laissé pour une nuit. L'ensemble est ensuite lavé avec une solution de NaOH (1N) puis chromatographié sur silice (pentane/ Et_2O : 90/10). Le produit attendu se présente sous forme d'une fraction jaune intense. (Rendement : 20 %, non optimisé et ne tenant pas compte du recyclage du réactif non réagi)

^{31}P (CDCl_3): δ -9.4 (d, $J_{\text{PP}}=31.7$ Hz), -44.9 (dq, $J_{\text{PP}}=31.7$ Hz, $J_{\text{PF}}=60.9$ Hz).

^1H (CDCl_3): δ 7.43-7.27 (m, 10H), 2.673 (m, $J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz), 2.645 (m, $J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz), 2.12 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.68 (s, 15H).

CI-MS, NH_3 (m/z, %): 643 ($[\text{MH}]^+$, 100%)

IV-49 2,2'-thio-bis-{methylene- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -(3'',4''-dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl)ruthenium(II)]}

A une solution de phospharuthénocène méthylum **III-19** (443 mg, 0.845 mmol) dans 20 mL de DCM sont ajoutés Na_2S (environ 100 mg, 1.28 mmol) et 18C6 (environ 670 mg, 2.56 mmol). La réaction est suivie par RMN jusqu'à la disparition du signal du cation (environ 3h). KCl est ensuite ajouté pour piéger 18C6 excédentaire. On lave la solution avec une solution aqueuse saturée de sulfate de cuivre. On extrait la phase organique, on sèche sur MgSO_4 et on filtre sur Célite. Le résidu est filtré sur alumine (éluant DCM 100 %) jusqu'à disparition du signal du produit dans les fractions. On recueille 330 mg (86%) d'un solide jaune orangé. On recrystallise dans un mélange DCM/méthanol (dissolution à l'ébullition et cristallisation au réfrigérateur). Les cristaux se présentent sous la forme de blocs jaune pâle.

^{31}P (CDCl_3): δ -35.01

^1H (CDCl_3): δ 7.25-7.09 (m, 10H), 3.16 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=13.6$ Hz), 3.03 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=13.6$ Hz), 1.94 (s, 6H), 1.87 (s, 6H), 1.72 (s, 30H).

^{13}C (CDCl_3): δ 139.4 (Ψt , ipso), 129.8 (Ψt , o), 127.6, 125.4, 100.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 88.7$ Hz, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz), 93.7 (Ψt , $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz), 92.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 65.3$ Hz, $J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz), 91.9 (Ψt , $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz), 87.8 (Cp*), 30.4 (Ψt , $J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz CH_2), 13.3 (Me), 11.6 (Me), 10.8 (Cp*).

(R_{R_c}, R_{R_c})-IV-49 : $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +146^\circ$ (c=0.61, DCM)

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}$: C : 61.04 % ; H : 6.24 % ; trouvée : 60.54 % ; H : 6.31 %

EI-MS (m/z, %) 905 ($[\text{M}]^+$, 1 %), 437 (carbocation, 100%)

IV-54 {2- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthenium(II)]-méthyl-triphenylphosphonium} tétrafluoroborate

A une solution de phospharuthénocène méthylum **III-19** (10.5 mg, 0.020 mmol) dans le dichlorométhane (5 mL) est ajoutée la triphénylphosphine (5.25 mg, 0.02 mmol). Après évaporation du dichlorométhane le produit est recueilli sous forme d'un solide jaune pâle.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ 18.3 ; -35.1.

IV-55 2- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthenium(II)]-méthylène-triphenylphosphine

A une solution de **IV-54** (0.02 mmol) dans le THF (5mL), KHMDs (3.99 mg, 0.02 mmol) est ajouté à -78°C .

^{31}P (THF): δ 9.98 (d, $J_{\text{PP}} = 4.8$ Hz) ; -40.9 (d, $J_{\text{PP}} = 4.8$ Hz)

IV-62 2- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthenium(II)]-acétonitrile

Une solution de HBF_4 à 55 % dans Et_2O (580 μL , 4.3 mmol, 1.1 eq) est ajoutée à 0°C sur une solution de **III-1** (1.77g, 3.9 mmol, 1 eq) dans 60 mL de dichlorométhane. La solution est agitée 5 min et devient rouge. On contrôle par RMN ^{31}P la formation quantitative du cation. Les solvants sont évaporés sous vide et le solide est lavé deux fois avec 20 mL d'éther. On obtient alors un solide rouge clair. KCN (300 mg, 4.68 mmol) et 18C6 (1.23 g, 4.67 mmol) sont ajoutés et le tout est mis en solution dans 50 mL de dichlorométhane. Après 15 min à température ambiante la couleur de la solution est passée de rouge à jaune clair. KCN excédentaire insoluble est éliminé par filtration canulaire. Le dichlorométhane est évaporé et le solide obtenu est filtré sur colonne d'alumine (éluant pentane/DCM 1/1). On ne recueille que la première fraction jaune très pâle. Après évaporation un solide jaune pâle (1.18 g, 64 %) stable à l'air et à l'eau est obtenu.

^{31}P (CDCl_3): δ -38.5

^1H (CDCl_3): δ 7.27-7.09 (m, 5H), 3.0 (dd, $J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, 1H), 2.92 (dd, $J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.74 (s, 15 H).

^{13}C (CDCl_3): δ 138.3 (d, J_{P-C} = 17.8 Hz, ipso-Ph), 129.7 (d, J_{P-C} = 6.9 Hz, *o*-Ph), 127.9, 125.9, 118.3 (d, J_{P-C} = 2.9 Hz, CN), 101.5 (d, J_{P-C} = 56.9 Hz), 93.4 (d, J_{P-C} = 4.6 Hz), 92.2 (d, J_{P-C} = 4.0 Hz), 88.3 (Cp*), 85.9 (d, J_{P-C} = 59.8 Hz), 18.1 (d, J_{P-C} = 24.1 Hz, CH_2), 13.2 (PCCMe), 11.5 (PCCMe), 10.7 (Me du Cp*).

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NPRu}$: C : 62.32 % ; H : 6.10 % ; N 3.03 % ; trouvée : C : 61.91 % ; H : 6.16 % ; N : 2.64 %

IV-62bis 2- $[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-phosphol-2'-yl}\}\text{ruthénium(II)]\text{-acétonitrile}$

Le mode opératoire est similaire à celui suivi pour préparer IV-62. Rendement : 60 %.

^{31}P (CDCl_3): δ -48.5

^1H (CDCl_3): δ 3.7 (d, J_{P-H} = 36.7 Hz, 1H), 2.97 (dd, J_{P-H} = 8.8 Hz, J_{H-H} = 17.7 Hz, 1H), 2.90 (dd, J_{P-H} = 8.0 Hz, J_{H-H} = 17.7 Hz, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.82 (s, 15H).

^{13}C (CDCl_3): δ 118.4 (d, J_{P-C} = 3.1 Hz, CN), 95.6 (d, J_{P-C} = 6.9 Hz, PCC), 91.5 (d, J_{P-C} = 4.9 Hz, PCC), 88.3 (s, Cp*), 86.5 (d, J_{P-C} = 60.2 Hz, PC), 80.7 (d, J_{P-C} = 59.1 Hz, CH), 18.4 (d, J_{P-C} = 24.4 Hz, CH_2), 14.3 (s, PCCCH₃), 11.1 (s, Me du Cp*), 10.7 (s, PCCCH₃).

IV-63 acide 2- $[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}\}\text{ruthénium(II)]\text{-acétique}$

Une solution de KOH (5.0 g, 0.11 mol) dans l'eau dégazée (50 mL) est ajoutée à une suspension de IV-62 (878.0 mg, 1.9 mmol) dans l'éthanol dégazé (50 mL). Le mélange hétérogène est alors porté au reflux pendant 2 h puis 12 h à 80 °C. Durant cette période le nitrile se dissout progressivement pour donner une solution jaune. Après être refroidi à température ambiante on filtre la solution, et l'éthanol est évaporé. La solution est alors acidifiée par une solution d'acide sulfurique à 20 %. Un solide jaune clair précipite. Il est alors extrait par du dichlorométhane (Le rendement est moins bon si on filtre et qu'on extrait ensuite les sels). Après séchage sur MgSO_4 et évaporation un solide orange clair (740 mg, 81 %) est obtenu.

Remarque :

Après 24 h si la réaction n'est pas complète, il reste alors du solide en suspension (1 à 2 % d'après la RMN) et l'amide IV-64 (2 à 5 %) non entièrement hydrolysée. Il est vraisemblablement possible d'arriver à une conversion complète en attendant suffisamment longtemps. Sinon, le nitrile de départ est éliminé par simple filtration alors que l'amide peut être éliminée par une colonne très courte d'alumine (éluant éthanol) alors que l'acide ne passe que dans la fraction éthanol/TMSCl.

^{31}P (CDCl_3): δ -35.6

^1H (CDCl_3): δ 8.2-7.6 (s, br, 1H COOH)

7.27-7.08 (m, 5H), 2.94 (d, J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 2.88 (dd, J_{PH} = 3.9 Hz, J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.73 (s, 15 H).

^{13}C (CDCl_3): δ 176.2 (d, J_{P-C} = 3.4 Hz, COOH), 139.0 (d, J_{P-C} = 17.8 Hz, ipso-Ph), 129.8 (d, J_{P-C} = 6.3 Hz, *o*-Ph), 127.7, 125.6, 101.3 (d, J_{P-C} = 56.9 Hz), 94.5 (d, J_{P-C} = 4.6 Hz), 91.7 (d, J_{P-C} = 4.0 Hz), 88.4 (d, J_{P-C} = 58 Hz), 87.8 (Cp*), 34.5 (d, J_{P-C} = 20.7 Hz, CH_2), 13.4 (PCCMe), 11.7 (PCCMe), 10.7 (Me du Cp*).

IV-64 $[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}\}\text{ruthénium(II)]\text{-acetamide}$

^{31}P (CDCl_3): δ -34.9

^1H (CDCl_3): δ 7.28-7.11 (m, 5H), 5.97 (br, 1H), 5.66 (br, 1H), 2.86 (dd, J_{PH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 17.2 Hz, 1H), 2.76 (dd, J_{PH} = 14.4 Hz, J_{HH} = 17.2 Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.73 (s, 15 H).

^{13}C (CDCl_3): δ 174.1 (d, J_{P-C} = 1.1 Hz, CONH₂), 138.7 (d, J_{P-C} = 17.2 Hz, ipso-Ph), 129.6 (d, J_{P-C} = 6.9 Hz, *o*-Ph), 127.6, 125.8, 101.3 (d, J_{P-C} = 56.3 Hz), 94.6 (d, J_{P-C} = 4.6 Hz), 92.0 (d, J_{P-C} = 4.0 Hz), 89.4 (d, J_{P-C} = 59.2 Hz), 88.2 (Cp*), 36.7 (d, J_{P-C} = 20.1 Hz, CH_2), 13.4 (PCCMe), 11.4 (PCCMe), 10.3 (Me du Cp*).

IV-66 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(4'-(S)-isopropoxyloxazol-2'-yl)-3,4-diméthyl-5-phenyl-phospholy}]ruthénium(II)

Mode opératoire : Condensation "one-pot" avec l'amino alcool selon la procédure de Vorbrüggen.

Une solution de 293 mg (1.12 mmol) de triphénylphosphine dans 566 μ L de pyridine/acétonitrile secs 1:1 est ajoutée à température ambiante pendant environ 4h sur une solution de 189 mg (0.404 mmol) de (S)-**III-31**, 41.6 mg (0.404 mmol) de (L)-(S) Valinol, 117 μ L (1.12 mmol) de CCl_4 , 155.8 μ L (1.12 mmol) triéthylamine dans 256 μ L de pyridine/acétonitrile secs 1:1.

Après 24 heures d'agitation les solvants sont évaporés sous vide. Le résidu solide est lavé 3 fois avec de l'éther. La phase étherée est extraite deux fois avec une solution saturée de sulfate de cuivre puis une fois avec de l'eau salée et ensuite séchée sur MgSO_4 . Les solvants sont évaporés et une courte colonne d'alumine (pentane/acétate d'éthyle 80/20 avec 1 % Et_3N) permet d'éliminer l'oxyde de triphénylphosphine. L'acide restant n'ayant pas réagi peut être éliminé par lavage au pentane (acide complètement insoluble). Rendement : environ 40 %, non optimisé.

^{31}P (CD_2Cl_2): δ -29.1

^1H (CD_2Cl_2): δ 7.24-7.09 (m, 5H), 4.18 (m, 1H, *CHHO*) , 3.73 (m, 2H, *CHHO*, *CHN*) , 2.21 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.67(s, 15H), 1.69-1.50 (m, 1H, *CHiPr*), 1.02 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

^{13}C (CD_2Cl_2): δ 165.4 (d, $J_{\text{PC}}=18.8$ Hz), 129.9 (d, $J_{\text{PC}}=18.3$ Hz), 127.9, 125.9 (d $J_{\text{PC}}=1.1$ Hz, 103.3 (d, $J_{\text{PC}}= 60$ Hz) , 94.3 (d, $J_{\text{PC}}=5.2$ Hz), 93.6 (d, $J_{\text{PC}}=5.1$ Hz), 88.7 (Cp*), 81.0 (d, $J_{\text{PC}}= 60$ Hz), 74.0 (d, *CHN*), 69.8 (CO), 34.5 (*CHiPr*), 19.8 (*iPr*), 19.1(*iPr*), 13.0, 12.9, 10.3 (Cp*).

CI-MS (NH_3) (m/z, %) 536 ($[\text{MH}]^+$, 100 %) ; 492 ($[\text{M-iPr}]$, 47 %).

IV-67 [η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(methyl-(4'-(S)-isopropoxyloxazol-2'-yl))-3,4-diméthyl-5-phenyl-phospholy}]ruthénium(II)

La triphénylphosphine (188mg, 0.72 mmol) en solution dans un mélange pyridine (140 μ L), acétonitrile (140 μ L) est ajoutée à température ambiante pendant environ 4h sur une solution de (*rac*)-**IV-63** (115 mg, 0.24 mmol), (L)-(S)-Valinol (25 mg, 0.24 mmol) dans CCl_4 (69 μ L), triéthylamine (100 μ L), acétonitrile (135 μ L) et pyridine (135 μ L). 15 min après la fin de l'addition les solvants sont évaporés et le résidu est lavé à l'éther. L'excès de triphénylphosphine est oxydé en dissolvant le mélange dans l'acétone/ CCl_4 . L'oxyde est ensuite éliminé par lavages successifs au pentane. Le produit se présente sous la forme de deux diastéréomères.

^{31}P (CDCl_3): δ -34.8, -35.0

^1H (CDCl_3): δ 7.20-7.05 (m, 10H, Ph), 4.23-4.14 (m, 2H, *CHHO*), 3.96-3.79 (m, 4H, *CHHO* et *CHN*), 3.10-2.76 (m, 4H, *PCCCH}_2*), 1.94 (3H), 1.93 (3H), 1.90 (6H), 1.77-1.63 (m, 2H, *CH(CH}_3)_2*), 1.70 (b, 30 H, Cp*), 0.92 (d, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, 3H).

CI-MS (NH_3)(m/z, %) 550 ($[\text{MH}]^+$, 100 %)

IV-74 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholy}iron(II)

A une solution du phospholure **II-9** (4.7 mmol) dans le THF (50 mL) est ajoutée une solution de $[\text{Cp}^*\text{FeCl}]_n$ (4.7 mmol) fraîchement préparée dans le THF (40 mL). Un changement de couleur du vert à l'orange est observé. Après vérification par RMN ^{31}P que la réaction soit complète, le solvant est évaporé et le résidu extrait au toluène puis filtré sur célite (sous azote). Le volume de la solution est ramené à environ 20 mL. L'ajout de méthanol (50 mL) provoque la formation d'un précipité à température ambiante qui se redissout au reflux. La solution est alors laissée cristalliser par lent refroidissement. Après 24 h, le solide cristallin est recueilli (1.5g, 60%).

Rapport des rotamères : 1 (*endo*-**IV-74**): 0.42 (*exo*-**IV-74**) dans C_6D_6 à 298 K

Majoritaire (*endo*-**II-10**):

^{31}P (C_6D_6): δ -36.4.

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.71 (m, 1H, 8-Np), 7.70 (Ψd , $J_{\text{HH}}=7.7$ Hz, 1H, 5-Np), 7.65 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.7$ Hz, 1H, 7-Np), 7.64 (Ψd , $J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 2H, o-Ph), 7.57 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H, 4-Np), 7.36 (ddd, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, $J_{\text{PH}}=1.1$ Hz, 1H, 6-Np), 7.16 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 2H, m-Ph), 7.06 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 1H, p-Ph), 6.93 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H, 3-Np), 3.62 (s, 3H, MeO), 2.30 (s, 3H, MeCCP), 1.86 (s, 3H, MeCCP), 1.57 (s, 15H, Cp*).

^{13}C NMR (C_6D_6): 154.2 (2-Np), 141.6 (d, $J=16.9$ Hz, ipso-Ph), 135.2 (d, $J=3.4$ Hz, 8a-Np), 130.5 (4a-Np), 130.3 (d, $J=11.4$ Hz, o-Ph), 128.9-128.0 (m-Ph, 4, 5 et 8-Np), 125.9 (p-Ph), 125.8 (7-Np), 123.9 (6-Np), 123.4 (d, $J=13.6$ Hz, 1-Np), 115.7 (3-Np), 98.8 (d, $J=56.9$ Hz, PCPh), 96.2 (d, $J=58.7$ Hz, PCNp), 93.5 (d, $J=4.9$ Hz, PCCMe), 89.3 (d, $J=4.2$ Hz, PCCMe), 83.3 (Cp*), 57.8 (MeO), 17.5 (MeCCP), 14.9 (MeCCP), 10.8 (MeCp*).

Minoritaire (*exo-II-10*):

^{31}P (C_6D_6): δ -42.8.

^1H NMR (C_6D_6): δ 10.1 (d, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 8-Np), 7.74 (Ψd , $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 2H, o-Ph), 7.73 (m, 1H, 5-Np), 7.70 (m, 1H, 8-Np), 7.67 (m, 1H, 7-Np), 7.55 (d, $J_{\text{HH}}=8.8$ Hz, 1H, 4-Np), 7.21 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 2H, m-Ph), 7.16 (m, 1H, 6-Np), 7.10 (Ψt , $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 1H, p-Ph), 6.95 (d, $J_{\text{HH}}=8.8$ Hz, 1H, 3-Np), 3.21 (s, 3H, MeO), 2.35 (s, 3H, MeCCP), 2.17 (s, 3H, MeCCP), 1.51 (s, 15H, Cp*).

^{13}C NMR (C_6D_6): δ 156.3 (d, $J=2.5$ Hz, 2-Np), 141.2 (d, $J=17.2$ Hz, ipso-Ph), 132.8 (8a-Np), 130.4 (4a-Np), 130.1 (d, $J=11.6$ Hz, o-Ph), 128.9-128.0 (m-Ph, 4, 5 and 8 Np), 125.8 (p-Ph), 125.1 (7-Np), 124.3 (6-Np), 123.4 (d, $J=13.6$ Hz, 1-Np), 117.7 (3-Np), 98.6 (d, $J=56.1$ Hz, PCPh), 96.1 (d, $J=4.5$ Hz, PCCMe), 95.9 (d, $J=57.2$ Hz, PCNp), 89.7 (d, $J=3.6$ Hz, PCCMe), 83.9 (Cp*), 56.5 (MeO), 15.8 (MeCCNp), 15.2 (MeCCPh), 11.0 (MeCp*).

EI-MS (m/z, %) 534 ($[\text{M}]^+$, 100 %).

IV-75 1-(2'-hydroxynaphth-1'-yl)-2-phenyl-3,4-dimethylphosphole

Expérience réalisée dans un tube RMN :

A une solution de **II-8** est ajouté LiPPh_2 en excès et le tout est porté à 80 °C pendant 24 h. Après hydrolyse, une filtration sur pipette pasteur donne un mélange de produits correspondant aux phosphole **IV-75**, phospholène **IV-76**, Ph_2PMe et Ph_2PH . Les produits n'ont pas été isolés.

Phosphole : **IV-75**

^{31}P (CDCl_3): δ -29.8

^1H (CDCl_3): δ 8.69 (dd, $J_{\text{PH}} = 8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H), 7.8-7.1 (m, 9H), 6.60 (d, $J_{\text{PH}} = 37$ Hz), 5.97 (br, 1H, OH), 2.32 (d, $J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz, 3H, CH_3), 2.25 (d, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, 3H, CH_3)

^{13}C (CDCl_3): δ 159.6 (br, 2-Np), 145-113 (Np et Ph), 151.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, PCC), 145.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, PC), 143.4 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz, PC), 124.3 (PCH), 19.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, CH_3), 15.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, CH_3)

CI-MS, NH_3 (m/z, %): 331 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)

IV-76 Phospholène

^{31}P (CDCl_3): δ 3.0

^1H (CDCl_3): δ 7.8-7.1 (m, 10H), 3.01 (dd, $J_{\text{PH}} = 23$ Hz, $J_{\text{HH}} = 17$ Hz, 1H, PCH_2), 2.69 (d, $J_{\text{HH}} = 17$ Hz, 1H, PCH_2), 1.78 (s, 3H, CH_3), 1.61 (s, 3H, CH_3).

^{13}C (CDCl_3): δ 159.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, 2-Np), 145-113 (Np et Ph), 135.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PCC), 134.6 (PCC), 108.0 (d, $J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz, PC), 38.5 (d, $J_{\text{PC}} = 20.7$ Hz, CH_2), 17.4 (CH_3), 12.0 (CH_3).

CI-MS, NH_3 (m/z, %): 331 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)

IV-77 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-hydroxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthénium(II)

II-10 (1.16 g, 2.0 mmol) et Ph_2PLi . 2 THF (1.34 g, 4.0 mmol, 2 eq) sont mis en solution dans 75 mL de THF. La solution est portée au reflux pendant 16 h. Un contrôle par RMN ^{31}P permet de constater la disparition du réactif et la formation équimolaire de Ph_2PMe (-26 ppm). Au cas où la réaction est non terminée il est possible d'obtenir une conversion complète en rajoutant du Ph_2PLi . La solution est hydrolysée (environ 0,2 mL) puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants une chromatographie (SiO_2 , pentane/DCM, 9/1) permet d'éliminer en tête Ph_2PMe et Ph_2PH . **IV-77** est obtenu par élution dans le DCM pur. Après évaporation des solvants on recueille 985 mg (87%) sous forme d'un solide blanc/jaune pâle.

Pour éviter la chromatographie, une recristallisation est possible dans le toluène chaud. Les cristaux de qualité RX alors obtenus contiennent ½ toluène dans la maille.

Déplacement chimique des protons assez variables en fonction de la concentration.

^{31}P (CDCl_3): δ -35.1

^1H (CDCl_3): δ 8.51 (d, $J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz, 1H, OH), 7.73 (d, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, 5-Np), 7.68 (d, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 1H, 4-Np), 7.54 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, 8-Np), 7.37 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, 7-Np), 7.36 (Ψd , $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, *o*-Ph), 7.28 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7.26 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, 6-Np), 7.19 (d, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 1H, 3-Np), 7.17 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-Ph), 2.27 (s, 3H, *MeCCPh*), 1.75 (s, 15H, Cp*), 1.65 (s, 3H, *MeCCNp*).

^{13}C (CDCl_3): δ 150.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, 2-Np), 138.7 (d, $J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz, *i*-Ph), 133.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, 8a-Np), 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, *o*-Ph), 128.7 (4a-Np), 128.6 (4-Np), 128.3 (5-Np), 127.9 (*m*-Ph), 126.1 (7-Np), 125.9 (*p*-Ph), 125.2 (8-Np), 122.6 (6-Np), 117.3 (3-Np), 113.2 (d, $J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, 1-Np), 102.3 (d, $J_{\text{PC}} = 59.9$ Hz, PCPh), 97.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, PCCMe), 93.7 (d, $J_{\text{PC}} = 58.5$ Hz, PCNp), 92.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, PCCMe), 89.4 (Cp*), 13.8 (*MeCCPh*), 13.6 (*MeCCNp*), 10.4 (*MeCp**).

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{OPRu} + 0.5 (\text{C}_7\text{H}_8)$: C : 69.7 % ; H : 6.10 % ; trouvée : 70.12 % ; H : 6.04 %

EI-MS (*m/z*, %) : 566, 100 %

IV-78 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-hydroxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}iron(II)

Une solution de IV-74 (1.07 g, 2.0 mmol) et Ph_2PLi . 2 THF (1.34 g, 4.0 mmol, 2 eq) dans le THF (75 mL) est portée au reflux pendant 16 h. Un contrôle par RMN ^{31}P permet de constater la disparition du réactif et la formation quantitative de Ph_2PMe (-26 ppm). Si la réaction n'est pas terminée, il est possible d'obtenir une conversion complète en rajoutant du Ph_2PLi . La solution est hydrolysée (environ 0,2 mL) puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, le résidu est redissout dans le toluène puis filtré sur célite.

Le produit est recristallisé à chaud dans ce solvant et après 24h, le produit est recueilli sous forme d'un solide cristallin rouge orangé (730 mg, 70%).

^{31}P (C_6D_6): δ -53.3.

^1H (CDCl_3): δ 8.36 (d, $J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 1H), 7.68 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H), 7.56 (Ψd , $J_{\text{HH}} = 8.1$, 2H), 7.27-7.17 (m, 7H), 2.53 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.66 (s, 15H).

^{13}C (CDCl_3): δ 149.8 (d, $J = 1.6$ Hz, 2-Np), 139.9 (d, $J = 17$ Hz, ipso-Ph), 133.9 (8a-Np), 129.2 (d, $J = 11.6$ Hz, *o*-Ph), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (*m*-Ph), 126.1 (CH), 125.8 (CH), 125.3 (CH), 122.7 (CH), 117.0 (CH), 114.2 (d, $J = 13.1$ Hz, 1-Np), 98.5 (d, $J = 56.8$ Hz, PC), 96.5 (d, $J = 3.9$ Hz, PCC), 91.4 (d, $J = 55.6$ Hz, PC), 91.1 (d, $J = 3.7$ Hz, PCC), 83.7 (Cp*), 14.9 (*MeCCP*); 14.2 (*MeCCP*), 10.1 (Me du Cp*).

EI-MS (*m/z*, %) 521 ($[\text{M}]^+$, 100 %)

Microanalyse : (échantillon hydraté avec 1 H_2O pour 1 PhPFcNpOH d'après la RMN). Calculée pour $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{OPFe} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C : 71.38 % ; H : 6.55 % ; trouvée : 70.61 % ; H : 6.41 %

IV-79 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-(-)menthylcarbonato-naphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthenium(II)

A une solution de (*rac*)-IV-77 (820 mg, 1.45 mmol) dans un mélange DCM (5 mL) Et_3N (10 mL) est ajouté le chloroformiate de (-)-menthyle (3.0 mL, 9.6 eq). Un exotherme est observé ainsi que la précipitation de sel de triéthylammonium après environ 10 min. La réaction est laissée agiter 1h à température ambiante et on contrôle a par RMN ^{31}P que la conversion est supérieure à 95%. La solution est alors lavée avec une solution d'acide chlorhydrique 10 % (20mL) puis trois fois à l'eau salée (20 mL). Après séchage sur MgSO_4 évaporation des solvants une huile jaune est recueillie qui est alors chromatographiée sur gel de silice (éluant DCM). L'évaporation des premières fractions donne un solide jaune pale (810 mg, 75%) soluble à l'éther et au dichlorométhane et insoluble au méthanol. Une recristallisation par refroidissement reflux jusqu'à (-40°C) dans un mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ tel que le précipité soit juste dissout au reflux du mélange permet après 12 h d'obtenir le premier diastéréomère sous forme de plaques jaunes (210 mg, *de* = 91%). Les eaux mères sont alors enrichies avec un *de* (2ème dia) = 63%. La recristallisation de celles ci permet d'obtenir le second diastéréomère sous forme d'aiguilles jaunes (120 mg, *de* = 95%). Les eaux mères sont alors enrichies en second diastéréomère avec un *de* = 41%.

1er diastéréomère (**R_{Rc}**)-**IV-79** (plaquettes jaunes)

³¹P (CDCl₃): δ -24.1

¹H (CDCl₃): δ 9.58 (d, J_{HH}=8.4 Hz, 1H, 8-Np), 7.82 (d, J_{HH}=8.0 Hz, 1H, 5-Np), 7.77 (d, J_{HH}=8.8 Hz, 1H, 4-Np), 7.61 (ddd, J_{HH}=8.2 Hz, J_{HH}=6.8 Hz, J_{HH}=1.3 Hz, 1H, 7-Np), 7.49 (ddd, J_{HH}=8.0 Hz, J_{HH}=6.9 Hz, J_{HH}=1.0 Hz, 1H, 6-Np), 7.33 (Ψd, J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.27 (d, J_{HH}=8.8 Hz, 1H, 3-Np), 7.24 (Ψt, J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.14 (Ψt, J_{HH}=7.3 Hz, 1H, *p*-Ph), 4.46 (ddd, J_{HH}=10.9 Hz, J_{HH}=10.9 Hz, J_{HH}=4.5 Hz, 1H, 1-menthyle), 2.18 (s, 3H, Me), 2.06 (dsept, J_{HH}=6.8 Hz, J_{HH}=2.3 Hz, 1H, *i*-Pr-menthyle), 1.98 (s, 3H, Me), 1.88 (Ψd, J_{HH}=10.6 Hz, 1H, 6-menthyle), 1.68 (s, 15H, Cp*), 1.72-1.60 (m, 2H, 3-menthyle + 4-menthyle), 1.42 (m, 1H, 2-menthyle), 1.35 (m, 5-menthyle), 1.01 (m, 2H, 3-menthyle), 0.97 (ddd, J_{HH}=10.6 Hz, J_{HH}=10.6 Hz, J_{HH}=10.6 Hz, 1H, 6-menthyle), 0.94 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, Me-*i*-Pr), 0.83 (m, 1H, 4-menthyle), 0.79 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, Me-*i*Pr), 0.75 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, Me-menthyle).

¹³C NMR (CDCl₃): 152.0 (carbonate), 146.4 (d, J=3.8 Hz, 2-Np), 139.2 (d, J=17.5 Hz, ipso-Ph), 132.3 (8a-Np ou 4a), 131.7 (4a-Np ou 8a), 129.3 (d, J=8.7 Hz, *o*-Ph), 128.0 (d, J=8.1 Hz, 4-Np), 127.8 (5-Np et 8-Np), 127.7 (*m*-Ph), 125.1 (1-Np), 125.6 (6-Np ou 7-Np), 125.5 (*p*-Ph), 125.0 (6-Np ou 7-Np), 121.3 (3-Np), 102.0 (d, J=58 Hz, PCPh), 95.2 (d, J=60.2 Hz, PCNP), 94.4 (d, J=4.4 Hz, PCCMe), 90.7 (d, J=3.5 Hz, PCCMe), 88.7 (Cp*), 78.7 (CHOC(O)O), 47.2 (CH, 2-menthyle), 40.7 (CH₂, 6-menthyle), 34.3 (CH₂, 4-menthyle), 31.4 (CH, 5-menthyle), 26.2 (CH, *i*-Pr), 23.3 (CH₂, 3-menthyle), 21.9 (CH₃), 20.9 (CH₃, *i*-Pr), 16.4 (CH₃, *i*-Pr), 14.5 (CH₃CCP), 13.8 (CH₃CCP), 10.7 (CH₃ du Cp*).

2ème diastéréomère : (**S_{Rc}**)-**IV-79**, aiguilles jaunes

³¹P (CDCl₃): δ -24.8

¹H (CDCl₃): δ 9.58 (d, J_{HH}=8.2 Hz, 1H, 8-Np), 7.83 (d, J_{HH}=8.1 Hz, 1H, 5-Np), 7.76 (d, J_{HH}=8.8 Hz, 1H, 4-Np), 7.61 (ddd, J_{HH}=8.2 Hz, J_{HH}=6.9 Hz, J_{HH}=1.3 Hz, 1H, 7-Np), 7.49 (ddd, J_{HH}=8.0 Hz, J_{HH}=6.9 Hz, J_{HH}=1.2 Hz, 1H, 6-Np), 7.34 (Ψd, J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.25 (d, J_{HH}=8.8 Hz, 1H, 3-Np), 7.25 (Ψt, J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.15 (Ψt, J_{HH}=7.3 Hz, 1H, *p*-Ph), 4.44 (ddd, J = 4.3 Hz ; 10.9 Hz, 10.7 Hz, 1H, 1-menthyle), 2.18 (s, 3H, Me), 2.07 (Ψd, J_{HH}=11.8 Hz, 1H, 6-menthyle), 1.99 (s, 3H, Me), 1.82 (dsept, J_{HH}=6.9 Hz, J_{HH}=2.6 Hz, 1H, *i*Pr-menthyle), 1.67 (s, 15H, Cp*), 1.72-1.55 (m, 2H, 3-menthyle + 4-menthyle), 1.41 (m, 1H, 5-menthyle), 1.38 (Ψd, J_{HH}=16 Hz, 1H, 2-menthyle), 1.07 (ddd, J_{HH}=11.7 Hz, J_{HH}=11.7 Hz, J_{HH}=11.7 Hz, 1H, 6-menthyle), 1.00-0.73 (m, 2H, 4-menthyle et 3-menthyle), 0.85 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃, Me-menthyle), 0.79 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, Me-*i*Pr), 0.64 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃, Me-*i*Pr).

¹³C NMR (CDCl₃): 152.4 (carbonate), 146.4 (d, J=3.6 Hz, 2-Np), 139.1 (d, J=17.5 Hz, ipso-Ph), 132.2 (8a-Np ou 4a), 131.7 (4a-Np ou 8a), 129.3 (d, J=9.1 Hz, *o*-Ph), 128.1 (d, J=8.7 Hz, 4-Np), 127.9 (5-Np et 8-Np), 127.7 (*m*-Ph), 126.0 (*p*-Ph), 127.0 (d, J=14.7 Hz, 1-Np), 125.6 (6-Np ou 7-Np), 125.5 (6-Np ou 7-Np), 125.0 (*p*-Ph), 121.5 (3-Np), 101.5 (d, J=58.5 Hz, PCPh), 94.9 (d, J=60.3 Hz, PCNP), 94.8 (d, J=4.2 Hz, PCCMe), 90.7 (d, J=3.7 Hz, PCCMe), 88.7 (Cp*), 79.3 (CHOC(O)O), 46.8 (CH, 2-menthyle), 40.7 (CH₂, 6-menthyle), 34.2 (CH₂, 4-menthyle), 31.5 (CH, 5-menthyle), 26.4 (CH, *i*-Pr), 23.6 (CH₂, 3-menthyle), 22.0 (CH₃), 20.7 (CH₃, *i*-Pr), 16.5 (CH₃, *i*-Pr), 14.7 (CH₃CCP), 13.7 (CH₃CCP), 10.7 (CH₃ du Cp*).

EI-MS (m/z, %) : 748 ([M]⁺, 100 %)

IV-80 η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-η⁵-{2-(2'-trifluoromethansulfonyl naphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthenium(II)

IV-77 (100 mg, 0,177 mmol), K₂CO₃ (49 mg, 0.35 mmol, 2 eq), 18C6 (183 mg, 3.9 eq), 4-nitrophenyl triflate (54.3 mg, 1.13 eq) sont mis en solution dans le THF (10 mL). Après 12 heures d'agitation à température ambiante, un excès de KCl est ajouté pour piéger le 18C6 éventuellement non réagi. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est redissout dans 15 mL de DCM puis lavé 1 fois avec NaOH 10% (15 mL), deux fois à l'eau pour éliminer le nitrophénol formé lors de la réaction. Après séchage sur MgSO₄ puis évaporation des solvants, une purification par chromatographie sur silice (éluant pentane/DCM 80/20) (fraction jaune recueillie) donne un solide jaune (70 mg, 57 %). La première fraction collectée, moins pure est recristallisée dans un mélange MeOH/Et₂O. Les cristaux obtenus (4°C, 3 jours) sont lavés deux fois au pentane. (20 mg, 16 %). Rendement global 73 %.

³¹P (C₆D₆): δ -20.8

^1H (C_6D_6): δ 9.79 (d, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, 8-Np), 7.52-7.45 (m, 2H, 5-Np et 7-Np), 7.44 (Ψd , $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, *o*-Ph), 7.28 (d, $J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, 4-Np), 7.27 (m, 1H, 6-Np), 7.18 (d, $J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, 3-Np), 7.15 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7.05 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, *p*-Ph), 2.07 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.48 (s, 15H, Cp*).

^{13}C (C_6D_6): 145.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.4$ Hz, 2-Np), 139.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 17.6$ Hz, *ipso*-Ph), 133.3 (4a-Np), 132.0 (8a-Np), 130.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 14.6$ Hz, 1-Np), 129.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.6$ Hz, *o*-Ph), 128.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.9$ Hz, 8-Np), 128.6 (4-Np, 5-Np ou 7-Np), 128.3 (4-Np, 5-Np ou 7-Np), 128.2 (4-Np, 5-Np ou 7-Np), 127.0 (6-Np), 126.2 (*p*-Ph), 126.0 (5-Np ou 7-Np), 120.0 (3-Np), 119.2 (q, $J_{\text{F-C}} = 321$ Hz, CF_3), 104.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 59.6$ Hz, PCCPh), 94.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 62.5$ Hz, PCCNp), 93.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz, PCC), 92.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.9$ Hz, PCC), 88.9 (Cp*), 14.6, 13.4, 10.6 (Cp*).

CI(NH_3)-MS (m/z, %) 699 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %), 566 (NpOH, 10 %)

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{O}_3\text{PRuS}$: C : 56.81 % ; H : 4.62 % ; trouvée : 56.76 % ; H : 4.56 %

IV-81 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-(oxo)diphenylphosphino naphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthenium(II)

Le mode opératoire suivi est dérivé de celui décrit par Brown *et coll*^[27]

IV-80 (140 mg, 0.20 mmol), diphenylphosphinopropane (16.8 mg, 0.041 mmol, 20 mol %), l'oxyde de diphenylphosphine (158.2 mg, 4eq), l'acétate de palladium (28 mg, 0.041 mmol, 20 mol%), l'hydrogénocarbonate de sodium (98 mg, 1.17 mmol, 6eq) sont mis en solutions dans 10 mL de DMSO distillé. Le tout est porté à 85 °C pendant 1h30. On contrôle par RMN la disparition du triflate de départ. Le tout est alors repris dans 50 mL de dichlorométhane, qui est lavé deux fois avec de l'eau salée, puis une fois avec une solution saturée de carbonate de sodium et enfin une fois avec de l'eau salée. La phase organique est alors séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée pour donner un résidu huileux rouge. Une courte colonne de chromatographie sur silice permet d'éliminer les impuretés (éluant : pentane/dichlorométhane 1/1) puis d'éluer le produit (éluant pentane/acétate d'éthyle 8/2 puis 7/3) sous forme d'une fraction jaune qui traîne beaucoup. Après évaporation des solvants un solide jaune (110 mg, 72%) est obtenu.

Pour comparaison des déplacements chimiques de la partie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ voir réf^[28].

^{31}P (CDCl_3): δ 26.68 ($\text{Ar}_3\text{P}=\text{O}$), -13.53 (PRc)

^1H (CDCl_3): δ 9.66 (d, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 1H, 8-Np), 7.81 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, 5-Np), 7.70-7.55 (m, 5H, 4-Np, 6-Np, 7-Np, *o*-PhP=O), 7.51-7.30 (m, 6H, 3-Np, *o*-PhP=O, *m*-PhP=O, *p*-PhP=O), 7.22 (Ψt , $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7.17-7.05 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-PhP=O, *p*-PhP=O), 2.03 (s, 6H, MeCCP), 1.58 (s, 15H, Cp*)

^{13}C (CDCl_3): δ 144.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, 1-Np), 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 17.3$ Hz, *ipso*-Ph), 136.2 (d, $J_{\text{PC}} = 104.5$ Hz, *ipso*-PhP(O)), 134.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, 4a-Np), 133.6 (d, $J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, *ipso*-PhP(O)), 131.7 (d, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, *o*-Ph₂P(O)), 131.4 (d, $J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, 8a-Np), 131.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 104$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, 2-Np), 130.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, *p*-PhP(O)), 130.8 (*p*-PhP(O)), 130.7 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, 3-Np), 129.2 (d, $J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, *o*-Ph), 128.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, 8-Np), 128.2 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, *m*-PhP(O)), 128.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, *m*-PhP(O)), 127.8 (6-Np), 127.5 (5-Np), 127.4 (*m*-Ph), 125.6 (d, $J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, 4-Np), 125.3 (7-Np), 125.1 (*p*-Ph), 101.7 (dd, $J_{\text{PC}} = 61.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PCNp), 99.8 (d, $J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, PCPh), 98.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, PCCMe), 90.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PCCMe), 88.5 (Cp*), 15.3 (MeCCP), 13.9 (MeCCP), 10.6 (MeCp*).

CI-MS (m/z, %) : 751, 100 %.

IV-82 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-diphenylphosphino naphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthenium(II)

IV-81 (50 mg, 0.066 mmol), PMHS (400 μL), tetra-isopropoxyde de titane (30 μL) sont mis en solution dans 2.5 mL de THF. Après 4h de reflux, la conversion atteint 95% d'après la RMN ^{31}P . Une solution de NaOH (3mL, 2N) est alors ajoutée goutte à goutte, avec précaution, à 0°C. Après décantation, la phase aqueuse est lavée deux fois avec du dichlorométhane puis phases organiques sont séchées sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants on recueille un solide jaune (45 mg, 93%).

^{31}P (CDCl_3): δ -5.7 (d, $J_{\text{PP}} = 38.5$ Hz), -19.3 (d, $J_{\text{PP}} = 38.5$ Hz).

^1H (CDCl_3): δ 9.39 (d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, 8-Np), 7.77 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, 5-Np), 7.62 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, 4-Np), 7.56 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, 7-Np), 7.56 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, 6-Np), 7.37-7.22 (m, 10H, Ph), 7.20-7.00 (m, 6H, Ph et 3-Np), 2.09 (s, 3H, MeCCP), 1.73 (s, 15H, Cp*), 2.69 (s, 3H, MeCCP)

^{13}C (CDCl_3): δ 137.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, 1-Np), 135.7 (d, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz), 134.8 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz), 132.1 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz), 131.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 131.3 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz), 131.0 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz), 130.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz), 129.5 (dd, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz), 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 127.7, 126.7, 125.2, 124.7, 123.9, 124.7 (7-Np), 101.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 56$ Hz, $J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, PC), 99.8 (d, $J_{\text{PC}} = 59$ Hz, PC), 96.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PCCMe), 89.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PCCMe), 88.4 (Cp*), 14.4 (d, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, MeCCP), 13.9 (MeCCP), 10.8 (MeCp*).

CI-MS (m/z, %) : 735, 100.

IV-83 1-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethylphosphole

I-35 (8.0 g, 53.3 mmol), 1-iodo-2-méthoxynaphtalène (22.7g, 80.0 mmol) et *tert*-butylate de potassium (9.0g, 80.0 mmol, 1.5 eq) sont mis en solution dans le THF (100 mL). La solution est agitée 70 h à 45 °C. Si la réaction n'est alors pas terminée d'après la RMN ^{31}P on peut rajouter le 1-iodo-2-méthoxynaphtalène et *tert*-butylate de potassium jusqu'à ce que la conversion totale. La solution est alors versée sur une solution de chlorure d'ammonium dégazée et après décantation la phase organique est évaporée sous pression réduite. Le résidu est redissout dans le dichlorométhane, séché sur sulfate de magnésium et les solvants sont évaporés.

Une purification sur colonne de chromatographie sous atmosphère inerte est possible (SiO_2 , DCM-pentane : 2-8). On recueille alors le produit sous forme d'un solide cristallin sensible à l'air (5.7 g, 40 %). Pour éviter cette colonne de chromatographie sous atmosphère inerte, une sulfuration est possible (cf **IV-84**).

^{31}P (DCM): δ -23.4

^1H (CDCl_3): δ 7.87 (d, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, 4-Np), 7.75 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1H, 5-Np), 7.64 (dddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1H, 8-Np), 7.40 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, 7-Np), 7.33 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, 6-Np), 7.27 (dd, $J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, 3-Np), 6.60 (dq, $J_{\text{PH}} = 37.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 2H, PCH), 4.00 (s, 3H, MeO), 2.23 (dd, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 6H).

^{13}C (CDCl_3): δ 160.6 (d, $J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, 2-Np), 146.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, PCC), 137.3 (d, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, 8a-Np), 132.5 (4-Np), 129.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, 4a-Np), 128.7 (PCH), 128.3 (5-Np), 126.9 (7-Np), 125.9 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, 8-Np), 123.8 (6-Np), 114.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, 3-Np), 112.3 (d, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, 1-Np), 57.4 (CH_3O), 18.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, PCCCH₃).

CI-MS (m/z, %) 269 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %)

IV-84 sulfure de 1-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4-dimethylphosphole

Une solution de **I-35** (13.9 mmol) et de 1-iodo-2-méthoxynaphtalène (4.74 g, 16.7 mmol) et de *tert*-butylate de potassium (1.87 g, 16.7 mmol) dans le diglyme (20 mL) est chauffée pendant 90 min. Un contrôle par RMN est alors effectué pour vérifier la conversion totale du phosphore de départ. Après refroidissement et évaporation des solvants sous pression réduite, le résidu est extrait au toluène puis et un équivalent de soufre est ajouté et le tout est agité pendant 1h. Le résidu est ensuite chromatographié sur gel de silice (pentane-toluène 4-1) pour donner le sulfure de phosphore sous forme microcristalline.

La déprotection de **IV-84** pour redonner **IV-83** est effectuée par un excès de tris-cyanoéthylphosphine dans le toluène à 70°C pendant 24h.

^{31}P (CDCl_3): δ 38.5

^1H (CDCl_3): δ 8.69 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 8-Np), 7.91 (d, $J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, 4-Np), 7.77 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 5-Np), 7.60 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 7-Np), 7.40 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 6-Np), 7.22 (dd, $J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz, 1H, 3-Np), 6.60 (d, $J_{\text{PH}} = 30.2$ Hz, 2H, PCH), 3.99 (s, 3H, MeO), 2.01 (dd, $J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 6H)

^{13}C (CDCl_3): δ 159.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, 2-Np), 150.8 (d, $J_{\text{PC}} = 19.9$ Hz, PCC), 135.1 (d, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, 8a-Np), 134.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, 4-Np), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, 4a-Np), 128.9 (5-Np), 127.7 (7-Np), 126.1 (d, $J_{\text{PC}} = 85.6$ Hz, PCH), 125.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, 8-Np), 124.3 (6-Np), 113.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, 3-Np), 113.2 (d, $J_{\text{PC}} = 81.2$ Hz, 1-Np), 56.8 (CH_3O), 17.4 (d, $J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, PCCCH₃).

CI-MS (m/z, %) 301 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 81 %), 269 (M+H-S, 100 %)

Microanalyse : Calculée pour C₁₇H₁₇OPS : C : 67.98 % ; H : 5.70 % ; trouvée : 67.33 % ; H : 5.53 %.

IV-85 Potassium 2-(2'-methoxynaphth-1'-yl)-3,4,-dimethyl phospholide.diglyme

IV-83 (200 mg, 0.75 mmol), *tert*-butylate de potassium (84 mg, 0.75 mmol) sont mis en solution dans le diglyme (14 mL) et le tout est porté à 150°C pendant 3 h.

^{31}P (THF): δ 78.2

IV-87 {2-[carboxy(-)-menthyle]-3,4-diméthyl-5-phénylphospholure} potassium

A la solution de IV-85 (0.75 mmol) précédemment préparée est ajouté le chloroformiate de (-)-menthyle (162 mg, 160 μL , 0.75 mmol) à 0°C. IV-86 est immédiatement formé (^{31}P (THF): δ 10.0, 8.1). La solution est alors portée à 60°C pendant 1h20 et après refroidissement à 0°C le *tert*-butylate de potassium (83 mg, 0.75 mmol) est ajouté. IV-87 se présente sous la forme de deux diastéréomères.

^{31}P (THF): δ 114.1, 113.5

IV-88 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyle)-3,4-diméthyl-5-(2'-methoxynaph-1'-yl)-phospholy}ruthénium(II)

A la solution de IV-87 précédemment préparée est ajouté $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (160 mg, 0.6mmol) et la solution est portée à 60°C pendant 20 min. Après évaporation des solvants sous pression réduite les 4 isomères sont séparés deux à deux par chromatographie sur alumine (éluant : pentane-DCM 80-20 puis DCM). L'attribution provisoire de configuration absolue a été déterminée en s'appuyant sur la méthode RMN ^1H 2D COSY proposée au Chapitre II.2.4.d. Chacun des diastéréomère se présente sous la forme de deux rotamères.

Diastéréomères (R_{RC})-IV-88b (rapides sur la colonne) : ^{31}P (CDCl_3): δ -18.9, -24.4

EI-MS (m/z, %) : 686 ($[\text{M}]^+$, 80 %), 547 ($[\text{M- menthyle}]$, 100 %)

Diastéréomères (S_{RC})-IV-88a (lents sur la colonne) : ^{31}P (CDCl_3): δ -20.3, -26.3.

IV-89 η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-methoxynaph-1'-yl)-2,3,4-triméthyl-phospholy}ruthénium(II)

A une solution de IV-88 (10 mg, 15 μmol) dans le THF (0.4 mL) est ajouté LiAlH_4 (2 mg) et le tout est porté au reflux pendant 1h. On controle par RMN ^{31}P la conversion complète. $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (50 μL) est alors ajouté et le reflux est poursuivi pendant encore 1 h. La solution est alors versée sur une solution dégazée de chlorure d'ammonium. Après extraction de la phase aqueuse par du dichlorométhane, la phase organique est lavée à l'eau salée puis séchée sur sulfate de magnésium. Le menthol est alors éliminé par sublimation sous pression réduite (60 °C). Le produit est recueilli sous forme d'un mélange de deux rotamères légèrement orangés en rapport 1/2.4 dans le chloroforme à température ambiante.

^{31}P (CDCl_3): δ -26.6, -32.5

^1H (CDCl_3): δ 9.5 (d, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 1H, 8-Np, majoritaire), 7.8-7.2 (Np), 3.93 (s, 3H, MeO, minoritaire), 3.82 (s, 3H, MeO, majoritaire), 1.92 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.72 (d, $J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz).

CI-MS (m/z, %) 519 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %)

IV-90 [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}ruthenium(II)]-methyl-(tri-ethoxyphosphonium) tetrafluoroborate

A une suspension de cation III-19 dans le THF est ajouté 1 équivalent de triéthylphosphite.

^{31}P (DCM): δ 35, -36

IV-91 ([η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-dimethyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}ruthenium(II)]-methyl)-diethylphosphonate

A une solution de carbocation **III-19** dans le DCM est ajoutée une solution de de diethylphosphite sodé dans le THF (préparé par la réaction de NaH sur le diethylphosphite en excès).

^{31}P (DCM): δ 24.9 (d, $J_{\text{PP}} = 3.6$ Hz), -34.2 (d, $J_{\text{PP}} = 3.6$ Hz)

EI-MS (m/z, %) 574 ($[\text{M}]^+$, 100 %), 482 ($[\text{M} - 2 \text{ EtOH}]$, 36 %), 437 ($[\text{M} - \text{P} = \text{O}(\text{OEt})_2]$, 100 %)

IV-97 [η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-dimethyl-5'-phenyl-phosphol-2'-yl}ruthenium(II)]-methyl-(tri-ethoxyphosphonium) tetrafluoroborate

A une solution de **III-1** (105 mg, 0.23 mmol) dans le dichlorométhane (5 mL) est ajouté HBF_4 , 55% dans Et_2O (37 μL , 0.27 mmol). *N*-Mesitylimidazole (43 mg, 0.23 mmol) est alors ajouté. Après évaporation sous pression réduite, et deux lavages à l'éther, on recueille un solide blanc-crème (90%).

^{31}P (CDCl_3): δ -35.5

^1H (CDCl_3): δ 8.92 (s, 1H, NCHN), 7.70 (s, 1H, NCHCHN), 7.29-7.14 (m, 6H, Ph et NCHCHN), 7.00 (s, 2H, *m*-imidazole), 5.15 (dd, $J_{\text{P-H}} = 14.8$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 14.8$ Hz, 1H, CHH), 4.6 (dd, $J_{\text{P-H}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 14.8$ Hz, 1H, CHH), 2.34 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.04 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.03 (s, 3H, *o*-CH₃), 1.98 (s, 3H, MeCCP), 1.94 (s, 3H, MeCCP), 1.80 (s, 15H, Cp*).

^{13}C (CDCl_3): δ 141.4 (*p*-mesityl), 138.0 (d, $J_{\text{PC}} = 17.5$ Hz, *i*-Ph), 136.1 (NCHN), 134.5 (*o*-mesityl), 134.4 (*o*-mesityl), 130.8 (*i*-mesityl), 129.94 (*m*-mesityl), 129.87 (*m*-mesityl), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, *o*-Ph), 128.0 (*m*-Ph), 126.1 (*p*-Ph), 123.5 (NCHCHN), 122.3 (NCHCHN), 102.3 (d, $J_{\text{PC}} = 56.3$ Hz, PCPh), 94.3 (d, $J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, PCCMe), 93.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, PCCMe), 89.4 (Cp*), 85.4 (d, $J_{\text{PC}} = 58.7$ Hz, PCCH₂), 49.8 (d, $J_{\text{PC}} = 22.6$ Hz, CH₂), 21.2 (*p*-CH₃), 17.4 (*p*-CH₃), 17.3 (*p*-CH₃), 13.1 (PCCCH₃), 11.0 (PCCCH₃), 10.7 (Me-Cp*).

IV-98 2-méthyl-2-[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}ruthénium(II)]-propanenitrile

A une solution de **IV-36** (0.05 mmol) dans le DCM sont ajoutés, KCN (3.3 mg, 1.2eq) et 18C6 (15.9 mg, 1.2 eq). Après évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur une courte colonne d'alumine neutre (pentane/DCM : 1/1).

^{31}P (CDCl_3): δ -30.9

EI-MS (m/z, %) : 491 ($[\text{M}]^+$, 2 %), 464 ($[\text{M} - \text{HCN}]$, 100%), 449 ($[\text{M} - \text{HCN} - \text{Me}]$, 27%)

IV-103 [tricarbonyl- η^5 -{2-(3,4-dimethyl-5-phenyl-phosphol-2-yl)manganese(I)}-2'-carbox-[1'-O-(*tert*-butyl-dimethyl-silyl)-2'-(*S*)-isopropyl ethyl]-amide

A une solution de **III-33** (50 mg, 0.135 mmol) dans le DCM (5mL) à -78 °C est ajouté le chlorure de thionyle (10.8 μL , 0.149 mmol, 1.1 eq). Après retour à température ambiante une solution de *O-tert*-butyldiméthylsilyl-(*S*)-Valinol (29.3 mg, 0.135 mmol) dans le DCM (2 mL) est ajouté. Après 60 h d'agitation, les solvants sont évaporés et une chromatographie sur gel de silice (éluant éther/pentane 2/8) permet d'obtenir le produit.

^{31}P (CDCl_3): δ -23.1

^1H (CDCl_3): δ 7.36-7.29 (m, 3H), 7.20-7.15 (m, 2H), 5.94 (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, NH), 3.77 (dd, $J_{\text{HH}} = 10.0$, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, OCH₂), 3.75-3.67 (m, 1H, NCH), 3.58 (dd, $J_{\text{HH}} = 10.0$, $J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1H, OCH₂), 2.46 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.93 (d de sept, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H), 0.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.93 (s, 9H), 0.096 (s, 3H), 0.083 (s, 3H).

^{13}C (CDCl_3): δ 222.9 (s, C=O), C=ON non trouvé, 134.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 17.5$ Hz, ipso-Ph), 130.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz), 128.5, 128.2, 117.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 60$ Hz), 112.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 5.1$ Hz), 112.6 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.9$ Hz), 103.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 64$ Hz), 62.7 (OCH₂), 56.2 (NCH), 29.4 (CH, iPr), 26.0 (Me tBu), 19.7 (Me, iPr), 19.2 (Me, iPr), 18.3 (SiC), 14.7 (Me, phospholylyle), 14.1 (Me, phospholylyle), -5.3 (SiMe), -5.4 (SiMe).

EI-MS (m/z, %) 569 ($[M]^+$, 1.8 %) ; 485 ($[M-3CO]^+$, 100 %)

Chapitre V :

V-2 *trans*-dichloro(triethylphosphine)- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyle)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthénium(II)]platinum (II).

L'isomère (*trans*)-V-2 se forme immédiatement lors du mélange de 1 équivalent de phospharuthénocène II-24 avec un demi équivalent de $[Pt(PEt_3)Cl_2]_2$ dans le dichlorométhane à température ambiante.

^{31}P (DCM): δ 23.9 (d, $J_{PP}=580$ Hz, $J_{P_{195}Pt}=2663$ Hz), 13.6 (t, $J_{PP}=580$ Hz, $J_{P_{195}Pt}=2995$ Hz)

Après une nuit à température ambiante, la conversion vers l'isomère de configuration *cis* est complète.

^{31}P (DCM): δ 17.3 (d, $J_{PP}=23$ Hz, $J_{P_{195}Pt}=4696$ Hz), 9.8 (t, $J_{PP}=23$ Hz, $J_{P_{195}Pt}=3178$ Hz)

V-3 *cis*-dichloro(triethylphosphine)-[tricarbonyl- η^5 -{2-(carboxy(-)-menthyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}manganese(I)]platinum (II)

Même mode opératoire que pour V-2. Seul le complexe *cis*-V-3 se forme.

^{31}P (DCM): δ 26.5 (d, $J_{PP}=23$ Hz, $J_{PPt}=4737$ Hz), 108 (t, $J_{PP}=23$ Hz, $J_{PPt}=3118$ Hz)

V-7 *cis*-dichloro(2,2'-thio-bis-{methylene- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3'',4''-dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl}ruthénium(II)]})platinum(II)

A une solution de IV-49 (22mg, 0.24 mmol) dans $CDCl_3$ (0.4 mL) sont ajoutés $[Pt(PhCN)_2Cl_2]$ (11.5 mg, 0.24 mmol).

^{31}P ($CDCl_3$): δ -0.45 ($J_{PPt}=3982$ Hz)

V-8 *cis*-dichloro-(2,2'-phenylphosphino-bis-{methylene- $[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{3'',4''-dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl}ruthénium(II)]})platinum(II)

Le mélange IV-37 (1 eq.) et de $[PtCl_2(PhCN)_2]$ (1 eq.) dans le dichlorométhane à température ambiante donne le complexe V-8.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ 65.7 ($J_{PP} = 14.4$ Hz, $J_{PPt}=3166$ Hz), 36.5 (d, $J_{PP} = 14.4$ Hz, $J_{PPt}=4207$ Hz).

V-8' *cis*-dichloro- $[\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl- η^5 -{2-(2'-diphenylphosphino naphth-1'-yl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-phospholyl}ruthénium(II)]platinum(II)

Une solution de IV-82 (45 mg, 0.061mmol) dans le chloroforme est ajoutée sur une solution de $[PtCl_2COD]$ (22.8 mg, 0.061 mmol) dans le chloroforme à $-60^\circ C$. Après évaporation des solvants, une recristallisation dans un mélange MeOH/DCM à $-40^\circ C$ donne des monocristaux sous forme de fines (épaisseur d'environ 50 μm) plaques jaunes.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ 65.7 ($J_{PP} = 14.4$ Hz, $J_{PPt}=3166$ Hz), 36.5 (d, $J_{PP} = 14.4$ Hz, $J_{PPt}=4207$ Hz)

1H ($CDCl_3$): δ 8.21 (d, $J_{HH} = 8.7$ Hz, 1H, 8-Np), 7.87 (dd, $J_{HH} = 8.2$ Hz, $J_{HH} = 2.7$ Hz, 5-Np), 7.77 (d, $J_{HH} = 8.85$ Hz, 4-Np), 7.59 (ddd, $J_{HH} = 7.4$ Hz, $J_{HH} = 7.4$ Hz, $J_{HH} = 2.7$ Hz, 1H, 6-Np ou 7-Np), 7.57 (ddd, $J_{HH} = 7.5$ Hz, $J_{HH} = 7.5$ Hz, $J_{HH} = 2.2$ Hz 6-Np ou 7-Np), 7.52-7.19 (m, 15H, Ph), 7.03 (dd, $J_{PH} = 10.4$ Hz, $J_{HH} = 8.8$ Hz 1H, 3-Np), 1.78 (s, 15H, Cp*), 1.71 (s, 3H), 1.53 (s, 3H).

^{13}C ($CDCl_3$): δ 137.1 (dd, $J_{P-C} = 13.3$ Hz, $J_{P-C} = 6.8$ Hz, 2-Np), 135.7 (d, $J_{P-C} = 10.0$ Hz), 134.8, 132.1(d, $J_{P-C} = 13.0$ Hz), 131.7 (d, $J_{P-C} = 2.6$ Hz), 131.3 (d, $J_{P-C} = 5.9$ Hz), 131.2 (d, $J_{P-C} = 5.7$), 131.0 (d, $J_{P-C} = 5.9$), 130.9 (d, $J_{P-C} = 2.9$), 129.5 (dd, $J_{P-C} = 5.2$, $J_{P-C} = 3.6$), 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 127.7, 126.7, 125.2, 124.7, 123.9, 98.9 (d, $J_{P-C} = 9.7$, PCC), 93.0 (Cp*), 92.2 (d, $J_{P-C} = 8.6$, PCC), 79.5 (dd, $J_{P-C} = 18.6$ Hz, $J_{P-C} = 18.6$ Hz, PC), 78.1 (d, $J_{P-C} = 21$, PC), 14.7(d, $J_{P-C} = 3.6$, Me), 13.4 (d, $J_{P-C} = 4.2$, Me), 11.2 (Cp*).

V-9 *cis*-dichloro- $\{[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}\}$ ruthenium(II)]-méthyldiphénylphosphine} palladium(II)

A une solution de $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (16 mg, 0.056 mmol) dans 0.5 mL de DCM est ajoutée une solution de (*R*)-**IV-15** (35 mg, 0.056 mmol) dans 1 mL de DCM. La couleur vire instantanément au rouge intense. Cristaux pour rayons X obtenus dans une diffusion d'hexane adns une solution de **V-9** dans le dichlorométhane.

^{31}P (CH_2Cl_2): δ 62.6 (d, $J_{P-P} = 4.7\text{Hz}$), 57.4 (d, $J_{P-P} = 4.7\text{ Hz}$).

^1H (CDCl_3): δ 8.00-7.87 (m, 2H), 7.77-7.70 (m, 2H), 7.60-7.36 (m, 9H), 7.32-7.24 (m, 1H), 7.23-7.14 (m, 1H), 3.02 (m, 1H, CHH), 2.30 (m, 1H, CHH), 2.0 (s, 6H, Me), 1.65 (s, 15 H, Cp*).

^{13}C (CDCl_3): δ 134.68 (d, $J_{P-C} = 10.9\text{ Hz}$), 133.13 (d, $J_{P-C} = 13.2\text{ Hz}$), 132.50 (d, $J_{P-C} = 10.3\text{ Hz}$), 132.21 (d, $J_{P-C} = 2.6\text{ Hz}$), 131.78 (d, $J_{P-C} = 2.9\text{ Hz}$), 131.20 (d, $J_{P-C} = 6.0\text{ Hz}$), 129.81 (d, $J_{P-C} = 36.2\text{ Hz}$), 129.30 (d, $J_{P-C} = 40.2\text{ Hz}$), 129.16 (d, $J_{P-C} = 11.2\text{ Hz}$), 128.89 (d, $J_{P-C} = 11.5\text{ Hz}$), 128.02, 127.23, 91.36 (Cp *), 91.04 (dd, $J_{P-C} = 18.7\text{Hz}$, $J_{P-C} = 9.9\text{ Hz}$), 89.93 (dd, $J_{P-C} = 30.1\text{ Hz}$, $J_{P-C} = 18.4\text{ Hz}$), 88.16 (d, $J_{P-C} = 10.1\text{ Hz}$), 85.51 (d, $J_{P-C} = 2.3\text{ Hz}$), 26.2 (dd, $J_{P-C} = 38.6$, $J_{P-C} = 32.6$, CH_2), 13.83 (d, $J_{P-C} = 3.7\text{ Hz}$, Me), 13.05 (d, $J_{P-C} = 3.7\text{ Hz}$, Me), 10.28 (Me du Cp*).

V-14 *trans*-di- $\{[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthylphosphol-2'-yl}\}$ ruthenium(II)]-méthyldiphénylphosphine}rhodium(I) tétrafluoroborate

A une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ (28 mg, 0.083 mmol) dans le THF à 0°C est ajoutée une solution de HBF_4 à 35 % dans Et_2O (11 μL , 0.083 mmol). La couleur devient plus intense. On ajoute alors une solution de **IV-14** (50 mg, 0.092 mmol) dans le THF à température ambiante. La couleur vire immédiatement vers l'orangé. Après évaporation des solvants on recueille un solide orangé que l'on lave à l'hexane

^{31}P (THF) : δ 66.9 (dt, $J_{P-Rh} = 124\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 39.6\text{ Hz}$), 49.5 (dt, $J_{P-Rh} = 179\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 39.6\text{ Hz}$).

V-17 $\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diène-}\{[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthylphosphol-2'-yl}\}$ ruthenium(II)]-méthyldiphénylphosphine} rhodium(I) tétrafluoroborate

A une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ (9.3 mg, 27 μmol) dans le THF à 0°C est ajoutée une solution de HBF_4 à 35 % dans Et_2O (4 μL , 1 eq.). La couleur devient plus intense. On ajoute alors lentement une solution de **IV-14** (15 mg, 27 μmol) dans le THF à -80°C. La couleur vire immédiatement vers l'orangé. Après évaporation des solvants on recueille un solide orangé que l'on lave à l'hexane

^{31}P (THF): δ 60.5 (dd, $J_{P-Rh} = 138\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 28.7\text{ Hz}$), 32.1 (dd, $J_{P-Rh} = 168\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 28.7\text{ Hz}$).

V-19 $\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diène-}\{[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadienyl-}\eta^5\text{-}\{3',4'\text{-diméthylphosphol-2'-yl}\}$ ruthenium(II)]-méthyldiphénylphosphine} rhodium(I) tétrafluoroborate

A une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ (35 mg, 0.10 mmol) dans le THF à 0°C est ajoutée une solution de HBF_4 à 35 % dans Et_2O (14 μL , 0.11 mmol). La couleur devient plus intense. On ajoute alors une solution de **IV-15** (70 mg, 1.1 eq) dans le THF. La couleur vire immédiatement vers l'orangé. Après évaporation des solvants on recueille un solide orangé que l'on lave à l'hexane. En cas d'addition trop rapide le complexe disubstitué analogue à **V-14** est formé : ^{31}P (toluène): δ 62.3 (dt, $J_{P-Rh} = 178\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 39\text{ Hz}$), 48.9 (dt, $J_{P-Rh} = 178\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 39\text{ Hz}$).

^{31}P (THF): δ 61.3 (dd, $J_{P-Rh} = 138\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 27.2\text{ Hz}$), 36.7 (dd, $J_{P-Rh} = 170\text{ Hz}$, $J_{P-P} = 27.2\text{ Hz}$).

^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 7.92-7.82 (m, 2H), 7.67-7.49 (m, 8H), 7.40-7.31 (m, 2 H), 7.28-7.18 (m, 3H), 5.98 (b, 1H, CH), 5.53 (b, 1H, CH), 4.56 (b, 1H, CH), 4.48 (b, 1H, CH), 3.30 (ddd, $J_{P-H} = 31.1\text{ Hz}$, $J_{P-H} = 5.1\text{ Hz}$, $J_{H-H} = 15.5\text{ Hz}$, 1H, PCCHHPPH_2), 2.74 (ddd, $J_{P-H} = 5.3\text{ Hz}$, $J_{P-H} = 9.4\text{ Hz}$, $J_{H-H} = 15.5\text{ Hz}$, 1H, PCCHHPPH_2), 2.60-2.10 (m, 8H, CH_2 , COD), 2.01 (s, 3H, Me), 1.95 (s, 3H, Me), 1.74 (s, 15H, Cp*).

^{13}C ((CD₃)₂CO): δ 136.4 (d, J_{P-C} = 13.8 Hz, *ipso*-Ph), 135.1 (d, J_{P-C} = 11.6 Hz, *o*-PPh₂), 133.7 (d, J_{P-C} = 10.8 Hz, *o*-PPh₂), 132.6 (d, J_{P-C} = 2.5 Hz, *m*-PPh₂), 132.5 (d, J_{P-C} = 2.3 Hz, *m*-PPh₂), 132.3 (d, J_{P-C} = 43.7 Hz, *ipso*-PPh₂), 131.9 (d, J_{P-C} = 41.4 Hz, *ipso*-PPh₂), 130.3 (d, J_{P-C} = 3.7 Hz, *o*-Ph), 130.2, 130.1, 129.4, 127.7, 98.8 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, CH, COD), 97.8 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.9 Hz, CH, COD), 97.1 (dd, J = 12.6 Hz, J = 9.2 Hz, CH, COD), 96.7 (dd, J = 9.2 Hz, J = 9.2 Hz, CH, COD), 93.6 (dd, J = 17.2 Hz, J = 8.0 Hz), 92.7 (ddd, J = 32.2 Hz, J = 12.6 Hz, J = 4.6 Hz), 91.2 (Cp*), 90.9 (d, J = 6.9 Hz), 88.5 (dd, J = 9.2 Hz, J = 4.6 Hz), 31.7 (CH₂, COD), 31.1 (CH₂, COD), 30.7 (CH₂, COD), 30.3 (CH₂, COD), 26.7 (dd, J_{P-C} = 25.3 Hz, J_{P-C} = 26.4 Hz, CH₂PPh₂), 13.3 (d, 2.3 Hz, Me), 12.9 (d, 3.4 Hz, Me), 10.7 (Cp*).

V-20 η^4 -cycloocta-1,5-diène-{[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthylphosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyl-dicyclohexylphosphine} rhodium(I) tétrafluoroborate

Même mode opératoire que pour le complexe V-19.

^{31}P (THF): δ 69.7 (dd, J_{P-Rh} = 133.1 Hz, J_{P-P} = 27.2 Hz), 36.7 (dd, J_{P-Rh} = 172.0 Hz, J_{P-P} = 27.2 Hz)
 ^{31}P ((CD₃)₂CO): δ 70.0 (dd, J_{P-Rh} = 133.1 Hz, J_{P-P} = 27.2 Hz), 37.6 (dd, J_{P-Rh} = 172.0 Hz, J_{P-P} = 27.2 Hz)
 ^1H ((CD₃)₂CO): δ 7.40-7.32 (m, 3H), 7.30-7.19 (m, 2H), 5.59 (br, 1H, CH, COD), 5.55 (br, 1H, CH, COD), 5.41 (br, 1H, CH, COD), 5.32 (br, 1H, CH, COD), 2.60-1.20 [PCCH₂P, protons cyclohexyls et protons CH₂ du COD], 2.11 (s, 3H, Me), 1.97 (s, 3H, Me), 1.85 (s, 15H, Cp*).
 ^{13}C ((CD₃)₂CO): δ 136.78 (d, J_{P-C} = 13.5, *ipso*-Ph), 130.94 (d, J_{P-C} = 5.2), 129.34, 127.96, 98.27 (dd, J_{C-Rh} = 8.6 Hz, J_{P-C} = 10.6 Hz, CH, COD), 95.10 (dd, J_{C-Rh} = 7.47 Hz, J_{P-C} = 7.47 Hz, CH, COD), 94.83 (dd, J_{C-Rh} = 8.5 Hz, J_{P-C} = 10.0 Hz, CH, COD), 94.50 (dd, J_{C-Rh} = 6.2 Hz, J_{P-C} = 9.2 Hz, CH, COD), 93.94 (ddd, J_{C-Rh} = 7.2 Hz, J_{P-C} = 8.3 Hz, J_{P-C} = 1.1 Hz, PCCH₂), 93.00 (dd, J_{C-Rh} = 1.15 Hz, J_{P-C} = 6.9 Hz, PCCMe), 91.34 (PCCMe), 91.25 (Cp*), 88.70 (dd, J_{C-Rh} = 5.6 Hz, J_{P-C} = 8.0 Hz, PCCMe), 39.33 (d, J_{P-C} = 21.3 Hz, CH), 34.00 (d, J_{P-C} = 18.4 Hz, CH), 33-23 [CH₂], 13.35 (d, J_{P-C} = 3.16 Hz, PCCMe), 13.15 (d, J_{P-C} = 4.0 Hz, PCCMe), 11.0 (Cp*).

(R_{RC}, R_P)-V-21a η^4 -cycloocta-1,5-diène{ R_{RC} -[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyl- R_P -[(*tert*)-butylméthylphosphine]} rhodium(I) tétrafluoroborate

A une solution de [Rh(COD)(acac)] (17.6 mg, 0.057 mmol) dans le THF à 0°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 55 % dans Et₂O (8 μ L, 1 eq). La couleur devient plus intense
 Une solution de IV-28a (0,057 mmol) dans le DCM est ajoutée goutte à goutte à -80°C sur la solution précédente ce qui provoque un changement de couleur de jaune pâle à jaune intense. Après évaporation, trois lavages à l'éther permettent d'obtenir le produit sous forme solide solide.

^{31}P (THF): δ 66.5 (dd, J_{P-Rh} = 135 Hz, J_{P-P} = 27 Hz), 33.6 (dd, J_{P-Rh} = 170 Hz, J_{P-P} = 27 Hz).

(R_{RC}, S_P)-V-21b η^4 -cycloocta-1,5-diène{ R_{RC} -[η^5 -pentaméthylcyclopentadienyl- η^5 -{3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl}]ruthénium(II)]-méthyl- S_P -[(*tert*)-butylméthylphosphine]} rhodium(I) tétrafluoroborate

A une solution de [Rh(COD)(acac)] (17.6 mg, 0.057 mmol) dans le THF à 0°C est ajoutée une solution de HBF₄ à 55 % dans Et₂O (8 μ L, 1 eq). La couleur devient plus intense
 Une solution de IV-28a (0,057 mmol) dans le DCM est ajoutée goutte à goutte à -80°C sur la solution précédente. La couleur devient jaune intense. Après évaporation, des lavages successifs avec Et₂O permettent d'obtenir le produit solide.

^{31}P (THF): δ 62.8 (dd, J_{P-Rh} = 131 Hz, J_{P-P} = 24 Hz), 35.8 (dd, J_{P-Rh} = 171 Hz, J_{P-P} = 24 Hz).

^{31}P ((CD₃)₂CO): δ 64.4 (dd, J_{P-Rh} = 131 Hz, J_{P-P} = 23.8 Hz), 37.0 (dd, J_{P-Rh} = 171 Hz, J_{P-P} = 23.8 Hz).

^1H ((CD₃)₂CO): δ 7.42-7.24 (m, 5H, Ph), 5.89 (b, 1H, CH), 5.79 (b, 1H, CH), 5.71 (b, 1H, CH), 5.03 (b, 1H, CH), 2.63-2.31 (m, 6H, CH₂, COD), 2.22-2.10 (m, 2H, CH₂, COD), 2.13 (s, 3H, Me), 1.96 (s, 3H, Me), 1.88 (s, 15H, Cp*), 1.60 (d, J_{PH} = 8.0 Hz, PCH₃), 1.30 (d, J_{PH} = 14.2 Hz, PC(CH₃)₃).

^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 136.5 (d, $J_{P-C} = 13.0$ Hz, *ipso*-Ph), 130.8 (d, $J_{P-C} = 4.7$ Hz, *o*-Ph), 129.2 (*m*-Ph), 127.9(*p*-Ph), 95.8 (dd, $J_{PC} = 8.2$ Hz, $J_{CRh} = 8.6$ Hz, CH, COD), 95.1 (dd, $J_{PC} = 13.2$ Hz, $J_{CRh} = 8.1$ Hz, CH, COD), 93.7 (dd, $J_{CRh} = 1.1$ Hz, $J_{PC} = 12.6$ Hz, PCC), 93.6 (dd, $J_{PC} = 8.2$ Hz, $J_{CRh} = 6.9$ Hz, CH, COD), 92.3 (dd, $J_{PC} = 8.6$ Hz, $J_{CRh} = 7.8$ Hz, CH, COD), 92.0 (dd, $J_{PC} = 18$ Hz, $J_{CRh} = 4.2$ Hz, PCC), 91.5 (dd, $J_{CRh} = 1.1$ Hz, $J_{PC} = 9.0$ Hz, PCC), 91.2 (Cp*), 88.9 (dd, $J = 9.2$ Hz, $J_{CRh} = 5.4$ Hz, PCC), 34.2 (d, $J_{PC} = 19.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (d, $J_{PC} = 3.2$ Hz, CH_2 , COD), 31.5 (d, $J_{PC} = 4.0$ Hz, CH_2 , COD), 30.9 (CH_2 , COD), 29.4 (CH_2 , COD), 26.9 (d, $J_{P-C} = 3.8$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 20.9 (dd, $J_{P-C} = 28.8$ Hz, $J_{P-C} = 28.8$ Hz, PCCH_2P), 13.2 (d, 2.9 Hz, Me), 12.9 (d, 3.7 Hz, Me), 11.0 (Cp*), 10.1 (d, $J_{P-C} = 21.7$ Hz, PCH_3).

V-22 η^4 -cycloocta-1,5-diène- $\{[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 - $\{3',4'$ -dimethylphosphol-2'-yl $\}$ ruthenium(II)]-methyl-di-*tert*-butylposphine $\}$ rhodium(I) tetrafluoroborate

Même mode opératoire que pour V-21b

^{31}P (CDCl_3): δ 96.2 (dd, $J_{P-Rh} = 132$ Hz, $J_{P-P} = 24.9$ Hz), 46.6 (dd, $J_{P-Rh} = 175$ Hz, $J_{P-P} = 24.9$ Hz).

^{31}P (THF): δ 91.1 (dd, $J_{P-Rh} = 132$ Hz, $J_{P-P} = 24.9$ Hz), 41.4 (dd, $J_{P-Rh} = 175$ Hz, $J_{P-P} = 24.9$ Hz).

V-23 η^4 -cycloocta-1,5-diène- $\{2,2'$ -phenylphosphino-bis- $\{$ methylene- $[\eta^5$ -pentamethyl cyclopentadienyl- η^5 - $\{3'',4''$ -dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl $\}$ ruthenium(II)] $\}$ rhodium(I) tetrafluoroborate

A une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ (15.7 mg, 46 μmol , 1.1 eq) dans le THF (10 mL) à 0°C est ajoutée une solution de HBF_4 à 55 % dans Et_2O (6.5 μL , 1.1 eq). La couleur devient plus intense. A -78 °C une solution de IV-37 (37.6 mg, 51 μmol , 1 eq) dans le THF (5 mL) est alors ajoutée. La couleur vire immédiatement vers l'orangé. Après évaporation des solvants on recueille un solide orangé que l'on lave trois fois au pentane.

^{31}P (THF) : δ 80.7 (dd, $J_{P-Rh} = 131$ Hz, $J_{P-P} = 41$ Hz), 38.5 (dd, $J_{P-Rh} = 170$ Hz, $J_{P-P} = 41$ Hz).

^1H (CDCl_3) : δ 7.92-7.14 (m, 15 H), 5.76 (b, 1H, CH), 5.03 (b, 1H, CH), 4.78 (b, 1H, CH), 4.48 (b, 1H, CH), 2.73-1.54 (m, 8H, CH_2 , COD), 2.93 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.77 (s, 15H, Cp*), 1.50 (d, $J_{PH} = 12.9$, 3H), 0.98 (d, $J_{PH} = 16.2$, 3H).

(R_{RC}, R_{RC})-V-26 η^4 -cycloocta-1,5-diène- $\{2,2'$ -phenylphosphino-bis- $\{$ methylene- $[\eta^5$ -pentamethyl cyclopentadienyl- η^5 - $\{3'',4''$ -dimethyl-5''-phenyl-phosphol-2''-yl $\}$ ruthenium(II)] $\}$ rhodium(I) tetrafluoroborate

Même mode opératoire que pour V-21b

^{31}P (THF): δ 17.8 (d, $J_{P-Rh} = 119$ Hz).

^1H (THF): δ 7.34-7.10 (m, 10H), 4.49 (br, 2H, CH, COD), 4.38 (br, 2H, CH, COD), 3.67 (dd, $J_{PH} = 27$ Hz, $J_{HH} = 14$ Hz, 2H, CHH), 2.72 (d, $J_{HH} = 14$ Hz, 2H, CHH), 2.45-2.25 (m, 2H, CH_2 , COD), 2.05 (s, 6H), 1.99 (s, 6H), 2.02-1.82 (m, 6H, CH_2 , COD), 1.74 (s, 30H, Cp*).

V- 35 di- $(\eta^3$ -methylallyl)- $\{[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl- η^5 - $\{3',4'$ -dimethylphosphol-2'-yl $\}$ ruthenium(II)]-methyl-diphenylphosphine $\}$ ruthenium(II)

$[\text{Ru}(\text{COD})(\eta^3\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3)_2]$ (26 mg, 0.08 mmol) et (S_{RC})-IV-15 (50mg, 0.08 mmol) sont mis en solution dans 7 mL de toluène et la solution est portée à 85°C pendant 3 h. Après évaporation des solvants, le solide est lavé à l'hexane.

^{31}P (CDCl_3): δ 93.6 (d, $J_{pp} = 11$ Hz), 62.6 (d, $J_{pp} = 11$ Hz)

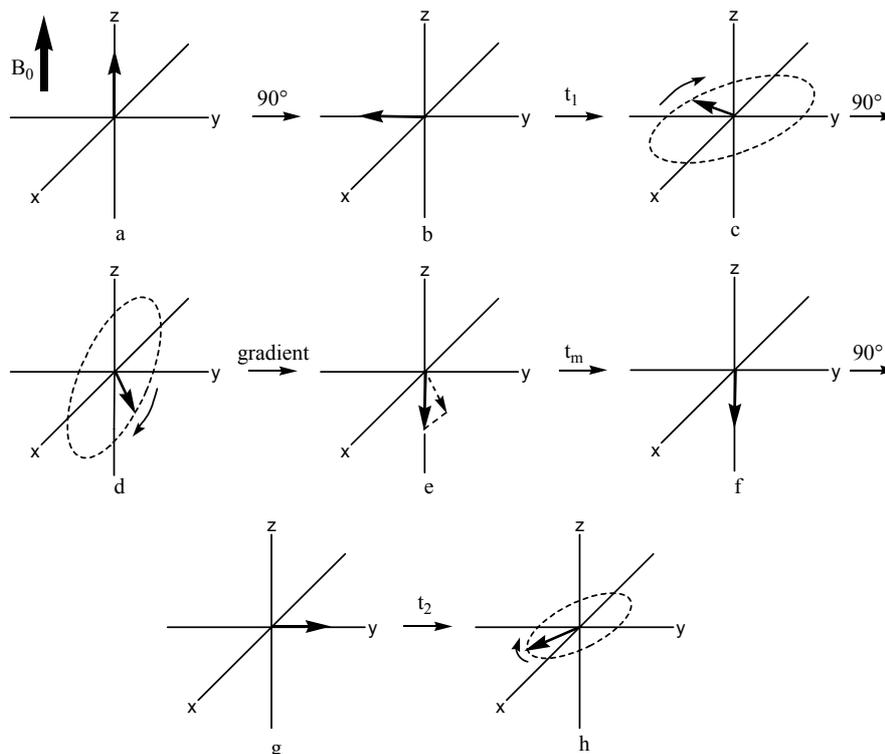
Références bibliographiques :

- [1] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512.
- [2] in *Preferred IUPAC Names, Vol. Chap 6. Section 60-64*, IUPAC, **2004**.
- [3] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983.
- [4] F. X. Kohl, P. Jutzi, in *Organometallic syntheses, Vol. 3* (Eds.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, **1986**, pp. 489.
- [5] G. W. Parshall, *Inorganic Syntheses* **1972**, *13*, 27.
- [6] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 1698.
- [7] U. Koelle, Kossakowski, *Inorganic Syntheses* **1992**, *29*, 225.
- [8] C. E. Garrett, G. C. Fu, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4534.
- [9] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1680.
- [10] J. M. Brown, P. L. Evans, A. P. James, *Organic Syntheses* **1990**, *68*, 64.
- [11] H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, *Liebigs Annalen der Chemie* **1960**, *634*, 84.
- [12] S. Holand, M. Jeanjean, F. Mathey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 98.
- [13] M. M. Kabat, L. M. Garofalo, A. R. Daniewski, S. D. Hutchings, W. Liu, M. Okabe, R. Radinov, Y. F. Zhou, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 6141.
- [14] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis-Stuttgart* **1982**, 85.
- [15] L. Neuville, A. Bigot, M. Dau, J. P. Zhu, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 7638.
- [16] A. J. Arduengo, F. P. Gentry, P. K. Taverkere, H. E. Simmons, **2001**.
- [17] M. C. Perry, X. H. Cui, M. T. Powell, D. R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 113.
- [18] A. C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chemical Communications* **1999**, 63.
- [19] B. H. Lipshutz, D. J. Buzard, C. S. Yun, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 201.
- [20] G. Alvaro, G. Martelli, D. Savoia, A. Zoffoli, *Synthesis-Stuttgart* **1998**, 1773.
- [21] J. P. Genet, C. Pinel, V. Ratovelomananavidal, S. Mallart, X. Pfister, M. C. C. Deandrade, J. A. Laffitte, *Tetrahedron-Asymmetry* **1994**, *5*, 665.
- [22] N. J. Adams, University of Oxford **1999**.
- [23] R. M. Herbst, D. Shemin, *Organic Syntheses*, *19*, 4.
- [24] R. M. Herbst, D. Shemin, *Organic Syntheses*, *19*, 1.
- [25] N. Seeboth, *Rapport de DEA (Ecole Polytechnique), Palaiseau* **2002**.
- [26] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chemical Communications* **2002**, 2976.
- [27] N. W. Alcock, J. M. Brown, D. I. Hulmes, *Tetrahedron-Asymmetry* **1993**, *4*, 743.
- [28] W. N. Chou, M. Pomerantz, *Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 2762.

Annexe 1 : Calcul des constantes de vitesses d'échange à partir d'une expérience de RMN EXSY 2D

1. Séquence d'impulsions :

Pour rappeler les différentes phases lors d'une expérience EXSY 2D, le schéma ci dessous décrit schématiquement l'évolution du spin lors de la séquence^[1].



On considère un noyau de fréquence ω_i qui s'échange avec un noyau de fréquence ω_j (le phénomène de relaxation est ici négligé)

- Le moment magnétique est colinéaire à B_0 ,
- Une impulsion de 90° place le moment magnétique dans le plan transversal xy où il
- précesse à la fréquence ω_i pendant une durée t_1 , (*labelling time*). Cette durée permet de « marquer » chaque noyau par sa fréquence propre
- Une seconde impulsion place le moment dans le plan xz
- grâce à un gradient de champ seule la composante selon l'axe z du moment est conservée.
- Pendant le temps de mélange t_m , le moment relaxe et le noyau change éventuellement de fréquence propre (à cause de l'échange)
- une dernière impulsion à 90° , replace le moment magnétique dans le plan d'observation xy .
- pendant l'acquisition, la majorité des noyaux ont gardé leur fréquence propre initiale ω_i mais ceux qui se sont échangés à l'étape f ont maintenant une fréquence propre ω_j .
- lors de la transformée de Fourier bidirectionnelle, les noyaux ne s'étant pas échangés se traduisent par une tache de coordonnées (ω_i, ω_i) tandis que ceux qui se sont échangés donnent un tache de coordonnées (ω_i, ω_j) .

2. Méthode utilisée pour calculer la vitesse d'échange

La méthode utilisée se base sur l'approximation de la vitesse initiale avec normalisation du volume des pics par rapport au volume du pic sur la diagonale (cette méthode de normalisation, les approximations sous jacentes ont été décrites en détail)^[2,3]

Un minimum d'équations permet de mettre en valeur l'intérêt de la méthode.

Le volume du pic ij est donné par l'Equation 1^[4]

$$V_{ij}(t_m) = (e^{-L.t_m})_{ij} M_j^0$$

Equation 1

si $i=j$ V_{ii} est le pic sur la diagonale associé au noyau de fréquence ω_i

si $i \neq j$ V_{ij} est le pic hors diagonale associé au noyau source de fréquence initiale ω_i (exchange reactant site) et au noyau cible résultant de l'échange de fréquence ω_j (exchange product site)

et la matrice L , appelée matrice d'échange qui dans le cas d'un système à deux noyaux comme c'est le cas dans l'expérience ³¹P que nous avons réalisée, a pour expression :

$$L = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_1^i} + k_{ij} & -k_{ji} \\ -k_{ij} & \frac{1}{T_1^j} + k_{ji} \end{bmatrix} \text{ où}$$

T_1^i est le temps de relaxation associé à la résonance i

t_m est la durée d'échange

M_j^0 est le moment magnétique à l'équilibre.

Ainsi V_{ij} fait intervenir une exponentielle de matrice définie par l'Equation 2

$$V_{ij}(t_m) = M_j^0 \cdot \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-L.t_m)^n \right)_{ij}$$

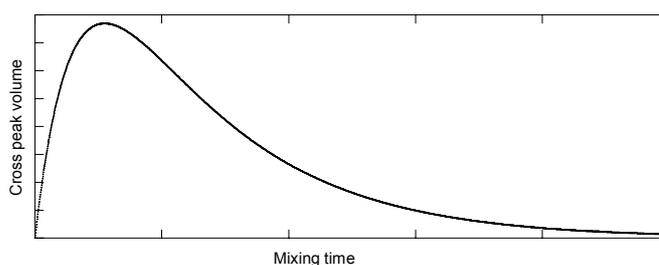
Equation 2

Il a été supposé^[4] et ensuite démontré^[5] que même si $T_1^i \neq T_1^j$ les volumes des pics hors diagonale sont identiques. C'est pourquoi un spectre 2D EXSY est symétrique par rapport à sa diagonale et que pour minimiser l'erreur, on peut prendre la moyenne des volumes des deux pics hors diagonale.

Dans le cas le plus simple d'un système à deux spins (ayant le même temps de relaxation et ayant des populations identiques) l'expression du volume des pics se simplifie et peut s'exprimer facilement selon les Equation 3 pour les pics hors diagonale et l'Equation 4 pour les pics diagonaux.

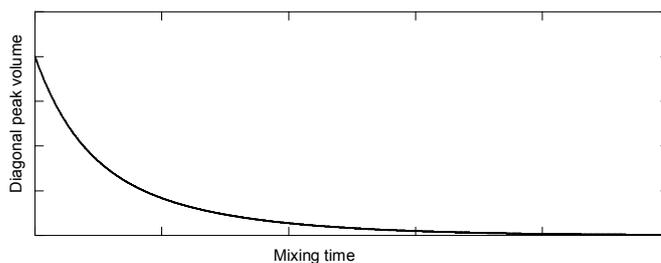
$$V_{ij}(t_m) = \frac{M_j^0}{4} e^{-t_m/T_1} (1 - e^{-k.t_m})$$

Equation 3



$$V_{ij}(t_m) = \frac{M_j^0}{4} e^{-t_m/T_1} (1 + e^{-k \cdot t_m})$$

Equation 4



Ces graphes mettent en évidence l'existence d'un temps de mélange qui maximise le pic hors diagonale.

Dans la matrice L, les constants de vitesse apparaissent comme les éléments non diagonaux. Connaissant le volume des pics, leur calcul nécessite la connaissance de la valeur de M_j^0 . Cette valeur peut être déterminée expérimentalement en se plaçant à $t_m=0$ mais l'expérience alors réalisée n'est pas intéressante du point de vue de la dynamique et d'autre part la normalisation se fera alors entre deux expériences collectées à des moments différents sur l'appareil de RMN. Pour d'affranchir de la variation de M_j^0 entre les expériences pouvant avoir lieu en raison des instabilités de l'instrument de mesure et pour éviter d'avoir à réaliser une expérience non informative, une méthode d'auto-référencement a été mise au point par Macura^[6].

$B_{ij}(t_m)$ est défini comme le rapport des volumes des pics diagonaux et hors diagonales selon l'Equation 5. L'expression "volume du pic normalisé" est alors employée pour désigner B_{ij} .

$$B_{ij}(t_m) = \frac{V_{ij}(t_m)}{V_{jj}(t_m)} = \frac{(e^{-L \cdot t_m})_{ij}}{(e^{-L \cdot t_m})_{jj}}$$

Equation 5

L'Equation 6 peut être simplifiée lors du développement en série entière limité au premier ordre (approximation de temps de mélange faible ce qui est généralement le cas) :

$$B_{ij}(t_m) \approx \frac{k_{ij} \cdot t_m}{1 + (k_{ij} - \frac{1}{T_1}) \cdot t_m}$$

Equation 6

La restriction du développement limité de l'équation 6 au premier ordre donne l'équation 7:

$$B_{ij}(t_m) \approx k_{ij} t_m$$

Equation 7

La simplification entre l'équation 1 et l'équation 7 est appréciable et permet maintenant de lire la constante de vitesse comme la pente de la droite (sans avoir à calculer M_0 ou à faire d'inversion de matrice). Il a de plus été démontré par Macura que la nouvelle fonction B_{ij} a un comportement linéaire pour une plus grande plage de temps de mélange par rapport à la fonction V_{ij} . Les termes de relaxation (comprenant ceux dus aux éventuels effets nOe) n'apparaissent plus dans cette expression limitée au premier ordre. En réalisant une série d'expériences, l'erreur systématique de la valeur de la vitesse d'échange peut être calculée à partir de la dispersion des points expérimentaux par rapport à la moyenne^[1].

3. Références bibliographiques :

- [1] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 935.
- [2] R. Willem, M. Biesemans, K. Hallenga, G. Lippens, F. Malaisse, W. J. Malaisse, *Journal of Biological Chemistry* **1992**, *267*, 210.
- [3] I. Pianet, E. Fouquet, M. Pereyre, M. Gielen, F. Kayser, M. Biesemans, R. Willem, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1994**, *32*, 617.
- [4] C. L. Perrin, R. K. Gipe, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 4036.
- [5] R. Willem, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1988**, *20*, 1.
- [6] S. Macura, B. T. Farmer, L. R. Brown, *Journal of Magnetic Resonance* **1986**, *70*, 493.

Annexe 2 : Mesure de la pression d'hydrogène au cours d'une catalyse

Un tube de Schlenk muni d'un robinet de type Young en téflon est surmonté d'un bouchon à vis. Un capteur piézoélectrique est directement inséré dans un joint cylindrique qui est comprimé par le bouchon.

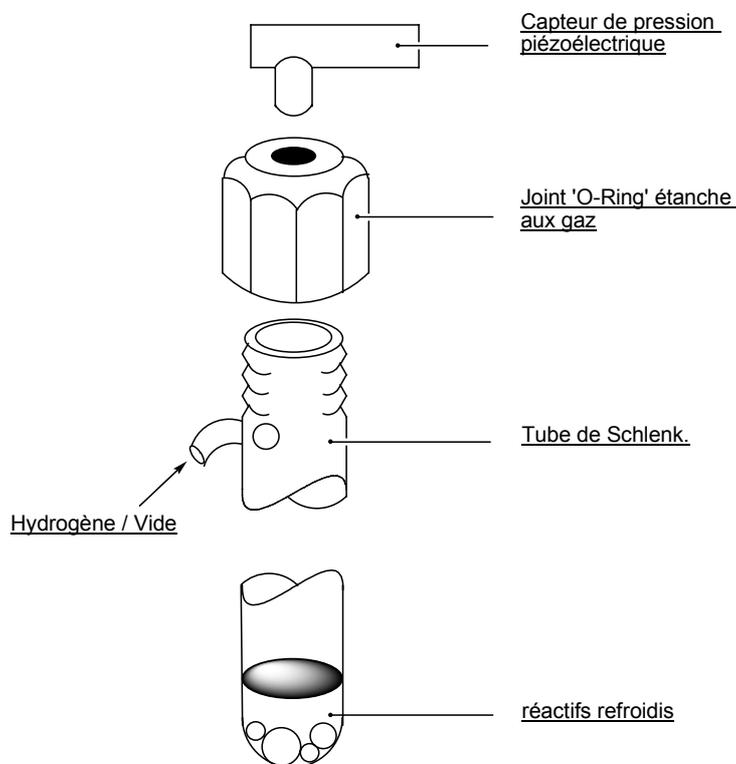


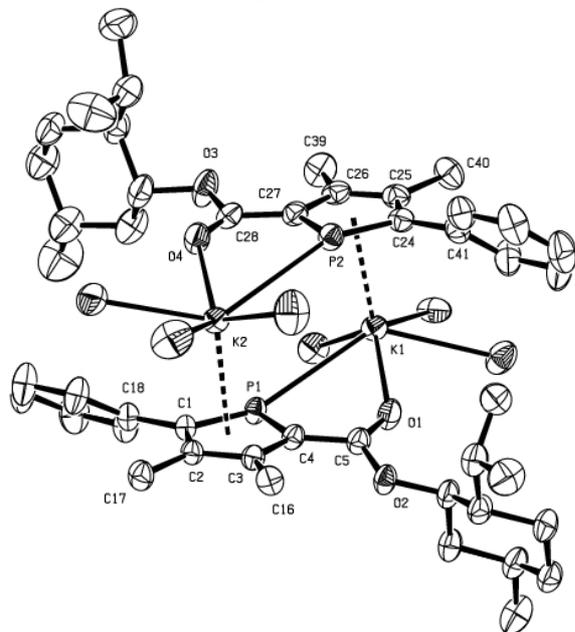
Figure 1

La différence entre la pression interne et la pression atmosphérique se traduit par une tension aux bornes du capteur dont les valeurs sont enregistrées périodiquement (typiquement toutes les 500 ms). Afin de limiter les variations de pression extérieures, la réaction d'hydrogénation, est conduite sous deux bars pour diminuer le temps de réaction. D'autre part le Schlenk est plongé dans un bain thermostaté. En pratique, le capteur piézoélectrique indique une tension qui est proportionnelle à la pression d'hydrogène dans le schlenk. Le mode opératoire pour ces expériences était le suivant : le substrat et le catalyseur sont placés à l'état solide dans le schlenk et l'ensemble est évacué/rempli sous hydrogène trois fois. Le méthanol distillé est ajouté le plus lentement possible pour éviter la dissolution du catalyseur. L'ensemble est alors immédiatement placé à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et alors 6 cycles d'évacuation remplissage sont effectués. Le schlenk est alors fermé et la solution ramenée à température ambiante par un bain d'eau thermostaté. L'agitation mécanique est alors commencée et la tension aux bornes du capteur enregistrée. L'ensemble du schlenk est plongé dans un bain d'eau thermostaté pour limiter toute variation de température qui aurait un impact immédiat sur la pression dans le schlenk.

Annexe 3 : Données cristallographiques

Chapitre 2

Crystal data for kphosmen



| | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Compound | kphosmen |
| Molecular formula | $C_{58}H_{88}K_2O_{10}P_2$ |
| Molecular weight | 542.71 |
| Crystal habit | colorless block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.18x0.18 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | $P2_1$ |
| a(Å) | 15.3360(10) |
| b(Å) | 13.2710(10) |
| c(Å) | 15.3670(10) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 101.8400(10) |
| γ (°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 3061.0(4) |
| Z | 4 |
| d(g-cm ⁻³) | 1.178 |
| F(000) | 1168 |
| μ (cm ⁻¹) | 0.259 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.9500 min, 0.9548 max |
| Diffractometer | KappaCCD |

| | |
|---|------------------------------|
| X-ray source | MoK α |
| λ (Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.02 |
| HKL ranges | -21 21 ; -18 18 ; -21 21 |
| Reflections measured | 14900 |
| Unique data | 14900 |
| Rint | 0.0000 |
| Reflections used | 11728 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 663 |
| Reflections / parameter | 17 |
| wR2 | 0.1219 |
| R1 | 0.0437 |
| Flack's parameter | 0.00(3) |
| Weights a, b | 0.0643 ; 0.0593 |
| GoF | 1.057 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.922(0.046) / -0.357(0.046) |

Table 1. Bond lengths (Å) and angles (deg) for kphosmen

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| K(1)-O(1) | 2.633(2) | K(1)-O(5) | 2.699(2) |
| K(1)-O(7) | 2.927(2) | K(1)-O(6) | 2.977(2) |
| K(1)-C(25) | 3.051(2) | K(1)-C(26) | 3.141(2) |
| K(1)-C(24) | 3.176(2) | K(1)-C(27) | 3.321(2) |
| K(1)-P(1) | 3.4507(8) | K(1)-P(2) | 3.4917(8) |
| K(1)-C(49) | 3.503(3) | K(2)-O(4)#2 | 2.654(2) |
| K(2)-O(8) | 2.695(2) | K(2)-O(10) | 2.863(2) |
| K(2)-O(9) | 2.934(2) | K(2)-C(2)#2 | 3.051(2) |
| K(2)-C(1)#2 | 3.132(2) | K(2)-C(3)#2 | 3.178(2) |
| K(2)-C(4)#2 | 3.340(2) | K(2)-P(2)#2 | 3.3821(8) |
| K(2)-P(1)#2 | 3.4339(8) | K(2)-C(55) | 3.536(3) |
| P(1)-C(1) | 1.751(2) | P(1)-C(4) | 1.764(2) |
| P(1)-K(2)#2 | 3.4339(8) | P(2)-C(24) | 1.743(2) |
| P(2)-C(27) | 1.751(2) | P(2)-K(2)#2 | 3.3821(8) |
| O(1)-C(5) | 1.228(3) | O(2)-C(5) | 1.364(3) |
| O(2)-C(6) | 1.458(2) | O(3)-C(28) | 1.352(3) |
| O(3)-C(29) | 1.448(3) | O(4)-C(28) | 1.225(3) |
| O(4)-K(2)#2 | 2.654(2) | O(5)-C(47) | 1.400(3) |
| O(5)-C(48) | 1.439(3) | O(6)-C(49) | 1.422(3) |
| O(6)-C(50) | 1.433(3) | O(7)-C(52) | 1.405(4) |
| O(7)-C(51) | 1.409(3) | O(8)-C(54) | 1.382(5) |
| O(8)-C(53) | 1.422(4) | O(9)-C(55) | 1.402(4) |
| O(9)-C(56) | 1.456(4) | O(10)-C(57) | 1.409(4) |
| O(10)-C(58) | 1.430(4) | C(1)-C(2) | 1.418(3) |
| C(1)-C(18) | 1.488(3) | C(1)-K(2)#2 | 3.132(2) |
| C(2)-C(3) | 1.413(3) | C(2)-C(17) | 1.515(3) |
| C(2)-K(2)#2 | 3.051(2) | C(3)-C(4) | 1.418(3) |
| C(3)-C(16) | 1.499(3) | C(3)-K(2)#2 | 3.178(2) |
| C(4)-C(5) | 1.454(3) | C(4)-K(2)#2 | 3.339(2) |
| C(6)-C(7) | 1.517(4) | C(6)-C(11) | 1.517(3) |

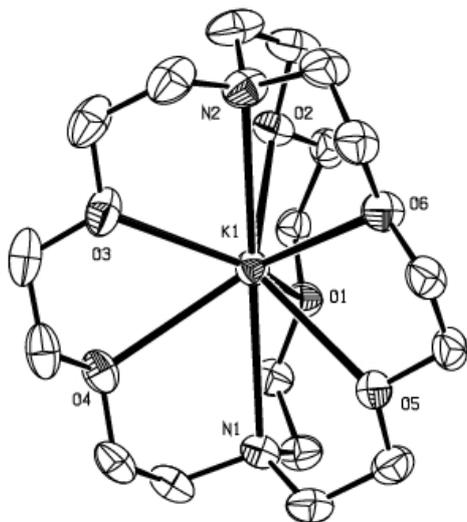
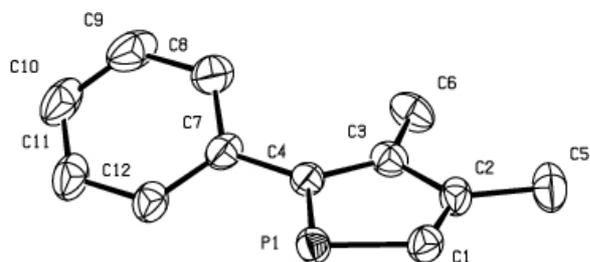
Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| C(7)-C(8) | 1.534(3) | C(8)-C(15) | 1.516(4) |
| C(8)-C(9) | 1.520(3) | C(9)-C(10) | 1.526(4) |
| C(10)-C(11) | 1.541(3) | C(11)-C(12) | 1.524(4) |
| C(12)-C(14) | 1.512(4) | C(12)-C(13) | 1.524(4) |
| C(18)-C(19) | 1.385(3) | C(18)-C(23) | 1.390(4) |
| C(19)-C(20) | 1.384(4) | C(20)-C(21) | 1.361(5) |
| C(21)-C(22) | 1.394(4) | C(22)-C(23) | 1.380(4) |
| C(24)-C(25) | 1.421(3) | C(24)-C(41) | 1.473(3) |
| C(25)-C(26) | 1.398(3) | C(25)-C(40) | 1.515(3) |
| C(26)-C(27) | 1.418(3) | C(26)-C(39) | 1.516(3) |
| C(27)-C(28) | 1.453(3) | C(29)-C(30) | 1.521(4) |
| C(29)-C(34) | 1.523(4) | C(30)-C(35) | 1.532(4) |
| C(30)-C(31) | 1.538(3) | C(31)-C(32) | 1.512(4) |
| C(32)-C(33) | 1.514(4) | C(33)-C(34) | 1.524(4) |
| C(33)-C(38) | 1.532(5) | C(35)-C(36) | 1.500(5) |
| C(35)-C(37) | 1.525(4) | C(41)-C(42) | 1.402(4) |
| C(41)-C(46) | 1.404(4) | C(42)-C(43) | 1.405(4) |
| C(43)-C(44) | 1.365(5) | C(44)-C(45) | 1.356(5) |
| C(45)-C(46) | 1.383(4) | C(48)-C(49) | 1.484(4) |
| C(50)-C(51) | 1.480(4) | C(54)-C(55) | 1.453(5) |
| C(56)-C(57) | 1.483(5) | | |

| | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| O(1)-K(1)-O(5) | 120.78(6) | O(1)-K(1)-O(7) | 80.00(5) |
| O(5)-K(1)-O(7) | 107.37(6) | O(1)-K(1)-O(6) | 129.47(6) |
| O(5)-K(1)-O(6) | 59.46(5) | O(7)-K(1)-O(6) | 56.93(5) |
| O(1)-K(1)-C(25) | 122.39(7) | O(5)-K(1)-C(25) | 115.25(6) |
| O(7)-K(1)-C(25) | 95.90(6) | O(6)-K(1)-C(25) | 89.74(6) |
| O(1)-K(1)-C(26) | 133.42(6) | O(5)-K(1)-C(26) | 95.06(6) |
| O(7)-K(1)-C(26) | 119.09(6) | O(6)-K(1)-C(26) | 93.12(6) |
| C(25)-K(1)-C(26) | 26.04(6) | O(1)-K(1)-C(24) | 96.37(6) |
| O(5)-K(1)-C(24) | 138.68(6) | O(7)-K(1)-C(24) | 95.57(6) |
| O(6)-K(1)-C(24) | 111.62(6) | C(25)-K(1)-C(24) | 26.27(6) |
| C(26)-K(1)-C(24) | 43.66(6) | O(1)-K(1)-C(27) | 112.63(6) |
| O(5)-K(1)-C(27) | 99.89(6) | O(7)-K(1)-C(27) | 137.90(6) |
| O(6)-K(1)-C(27) | 116.95(5) | C(25)-K(1)-C(27) | 42.71(6) |
| C(26)-K(1)-C(27) | 25.15(6) | C(24)-K(1)-C(27) | 44.84(6) |
| O(1)-K(1)-P(1) | 57.50(4) | O(5)-K(1)-P(1) | 80.64(4) |
| O(7)-K(1)-P(1) | 132.24(4) | O(6)-K(1)-P(1) | 137.05(4) |
| C(25)-K(1)-P(1) | 123.79(5) | C(26)-K(1)-P(1) | 106.48(5) |
| C(24)-K(1)-P(1) | 108.79(5) | C(27)-K(1)-P(1) | 82.87(4) |
| O(1)-K(1)-P(2) | 86.89(4) | O(5)-K(1)-P(2) | 127.61(4) |
| O(7)-K(1)-P(2) | 121.64(5) | O(6)-K(1)-P(2) | 136.28(4) |
| C(25)-K(1)-P(2) | 46.82(5) | C(26)-K(1)-P(2) | 46.56(5) |
| C(24)-K(1)-P(2) | 29.83(4) | C(27)-K(1)-P(2) | 29.65(4) |
| P(1)-K(1)-P(2) | 79.83(2) | O(1)-K(1)-C(49) | 117.88(6) |
| O(5)-K(1)-C(49) | 42.57(6) | O(7)-K(1)-C(49) | 65.47(7) |
| O(6)-K(1)-C(49) | 23.61(6) | C(25)-K(1)-C(49) | 111.56(7) |
| C(26)-K(1)-C(49) | 108.61(7) | C(24)-K(1)-C(49) | 135.01(6) |
| C(27)-K(1)-C(49) | 127.91(6) | P(1)-K(1)-C(49) | 113.94(5) |
| P(2)-K(1)-C(49) | 155.16(5) | O(4)#2-K(2)-O(8) | 127.22(7) |
| O(4)#2-K(2)-O(10) | 84.50(6) | O(8)-K(2)-O(10) | 113.67(7) |
| O(4)#2-K(2)-O(9) | 135.16(7) | O(8)-K(2)-O(9) | 59.08(7) |
| O(10)-K(2)-O(9) | 59.25(7) | O(4)#2-K(2)-C(2)#2 | 119.85(6) |
| O(8)-K(2)-C(2)#2 | 108.91(7) | O(10)-K(2)-C(2)#2 | 92.27(6) |
| O(9)-K(2)-C(2)#2 | 89.30(7) | O(4)#2-K(2)-C(1)#2 | 93.63(6) |
| O(8)-K(2)-C(1)#2 | 131.03(7) | O(10)-K(2)-C(1)#2 | 93.67(6) |
| O(9)-K(2)-C(1)#2 | 112.68(7) | C(2)#2-K(2)-C(1)#2 | 26.47(6) |
| O(4)#2-K(2)-C(3)#2 | 131.33(6) | O(8)-K(2)-C(3)#2 | 87.13(7) |
| O(10)-K(2)-C(3)#2 | 114.87(6) | O(9)-K(2)-C(3)#2 | 90.18(6) |
| C(2)#2-K(2)-C(3)#2 | 26.12(5) | C(1)#2-K(2)-C(3)#2 | 43.96(6) |
| O(4)#2-K(2)-C(4)#2 | 111.23(6) | O(8)-K(2)-C(4)#2 | 90.72(7) |
| O(10)-K(2)-C(4)#2 | 134.71(6) | O(9)-K(2)-C(4)#2 | 113.04(6) |
| C(2)#2-K(2)-C(4)#2 | 42.67(5) | C(1)#2-K(2)-C(4)#2 | 45.11(6) |
| C(3)#2-K(2)-C(4)#2 | 24.98(6) | O(4)#2-K(2)-P(2)#2 | 58.94(4) |
| O(8)-K(2)-P(2)#2 | 77.08(5) | O(10)-K(2)-P(2)#2 | 135.76(5) |
| O(9)-K(2)-P(2)#2 | 131.59(6) | C(2)#2-K(2)-P(2)#2 | 126.12(4) |
| C(1)#2-K(2)-P(2)#2 | 111.28(4) | C(3)#2-K(2)-P(2)#2 | 108.23(4) |
| C(4)#2-K(2)-P(2)#2 | 85.02(4) | O(4)#2-K(2)-P(1)#2 | 84.25(4) |
| O(8)-K(2)-P(1)#2 | 118.64(6) | O(10)-K(2)-P(1)#2 | 121.41(5) |
| O(9)-K(2)-P(1)#2 | 135.70(5) | C(2)#2-K(2)-P(1)#2 | 47.59(4) |
| C(1)#2-K(2)-P(1)#2 | 30.50(4) | C(3)#2-K(2)-P(1)#2 | 47.21(4) |
| C(4)#2-K(2)-P(1)#2 | 30.15(4) | P(2)#2-K(2)-P(1)#2 | 81.62(2) |
| O(4)#2-K(2)-C(55) | 126.77(8) | O(8)-K(2)-C(55) | 41.9(1) |
| O(10)-K(2)-C(55) | 71.9(1) | O(9)-K(2)-C(55) | 22.68(7) |
| C(2)#2-K(2)-C(55) | 108.38(7) | C(1)#2-K(2)-C(55) | 133.75(7) |
| C(3)#2-K(2)-C(55) | 101.89(8) | C(4)#2-K(2)-C(55) | 119.39(8) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| P(2)#2-K(2)-C(55) | 109.03(6) | P(1)#2-K(2)-C(55) | 148.65(7) |
| C(1)-P(1)-C(4) | 90.2(1) | C(1)-P(1)-K(2)#2 | 65.17(8) |
| C(4)-P(1)-K(2)#2 | 71.96(7) | C(1)-P(1)-K(1) | 160.26(8) |
| C(4)-P(1)-K(1) | 96.35(8) | K(2)#2-P(1)-K(1) | 99.17(2) |
| C(24)-P(2)-C(27) | 90.5(1) | C(24)-P(2)-K(2)#2 | 159.03(8) |
| C(27)-P(2)-K(2)#2 | 97.14(8) | C(24)-P(2)-K(1) | 65.01(8) |
| C(27)-P(2)-K(1) | 69.77(8) | K(2)#2-P(2)-K(1) | 99.37(2) |
| C(5)-O(1)-K(1) | 137.7(2) | C(5)-O(2)-C(6) | 115.4(2) |
| C(28)-O(3)-C(29) | 119.3(2) | C(28)-O(4)-K(2)#2 | 133.3(2) |
| C(47)-O(5)-C(48) | 112.7(2) | C(47)-O(5)-K(1) | 122.3(2) |
| C(48)-O(5)-K(1) | 121.8(2) | C(49)-O(6)-C(50) | 112.8(2) |
| C(49)-O(6)-K(1) | 99.4(1) | C(50)-O(6)-K(1) | 114.7(2) |
| C(52)-O(7)-C(51) | 111.4(2) | C(52)-O(7)-K(1) | 116.3(2) |
| C(51)-O(7)-K(1) | 121.7(2) | C(54)-O(8)-C(53) | 115.9(3) |
| C(54)-O(8)-K(2) | 122.0(2) | C(53)-O(8)-K(2) | 119.9(2) |
| C(55)-O(9)-C(56) | 114.9(3) | C(55)-O(9)-K(2) | 103.6(2) |
| C(56)-O(9)-K(2) | 112.7(2) | C(57)-O(10)-C(58) | 110.7(3) |
| C(57)-O(10)-K(2) | 117.0(2) | C(58)-O(10)-K(2) | 115.1(2) |
| C(2)-C(1)-C(18) | 127.2(2) | C(2)-C(1)-P(1) | 112.4(2) |
| C(18)-C(1)-P(1) | 120.5(2) | C(2)-C(1)-K(2)#2 | 73.6(1) |
| C(18)-C(1)-K(2)#2 | 110.9(1) | P(1)-C(1)-K(2)#2 | 84.33(8) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 113.1(2) | C(3)-C(2)-C(17) | 121.3(2) |
| C(1)-C(2)-C(17) | 125.4(2) | C(3)-C(2)-K(2)#2 | 82.0(1) |
| C(1)-C(2)-K(2)#2 | 80.0(1) | C(17)-C(2)-K(2)#2 | 110.2(1) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 111.5(2) | C(2)-C(3)-C(16) | 121.8(2) |
| C(4)-C(3)-C(16) | 126.6(2) | C(2)-C(3)-K(2)#2 | 71.9(1) |
| C(4)-C(3)-K(2)#2 | 83.9(1) | C(16)-C(3)-K(2)#2 | 109.7(1) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 130.4(2) | C(3)-C(4)-P(1) | 112.8(2) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 116.3(2) | C(3)-C(4)-K(2)#2 | 71.1(1) |
| C(5)-C(4)-K(2)#2 | 125.6(2) | P(1)-C(4)-K(2)#2 | 77.88(7) |
| O(1)-C(5)-O(2) | 120.3(2) | O(1)-C(5)-C(4) | 124.3(2) |
| O(2)-C(5)-C(4) | 115.3(2) | O(2)-C(6)-C(7) | 108.7(2) |
| O(2)-C(6)-C(11) | 109.2(2) | C(7)-C(6)-C(11) | 112.8(2) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 111.7(2) | C(15)-C(8)-C(9) | 112.6(2) |
| C(15)-C(8)-C(7) | 110.9(2) | C(9)-C(8)-C(7) | 109.6(2) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 112.1(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 112.8(2) |
| C(6)-C(11)-C(12) | 113.3(2) | C(6)-C(11)-C(10) | 106.9(2) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 113.8(2) | C(14)-C(12)-C(13) | 110.4(2) |
| C(14)-C(12)-C(11) | 114.2(2) | C(13)-C(12)-C(11) | 111.9(2) |
| C(19)-C(18)-C(23) | 117.0(2) | C(19)-C(18)-C(1) | 122.9(2) |
| C(23)-C(18)-C(1) | 120.1(2) | C(20)-C(19)-C(18) | 121.1(3) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 121.4(3) | C(20)-C(21)-C(22) | 118.8(3) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 119.6(3) | C(22)-C(23)-C(18) | 122.1(3) |
| C(25)-C(24)-C(41) | 126.7(2) | C(25)-C(24)-P(2) | 112.1(2) |
| C(41)-C(24)-P(2) | 121.2(2) | C(25)-C(24)-K(1) | 71.9(1) |
| C(41)-C(24)-K(1) | 111.7(1) | P(2)-C(24)-K(1) | 85.16(8) |
| C(26)-C(25)-C(24) | 112.9(2) | C(26)-C(25)-C(40) | 122.5(2) |
| C(24)-C(25)-C(40) | 124.4(2) | C(26)-C(25)-K(1) | 80.6(1) |
| C(24)-C(25)-K(1) | 81.8(1) | C(40)-C(25)-K(1) | 109.2(2) |
| C(25)-C(26)-C(27) | 112.0(2) | C(25)-C(26)-C(39) | 122.2(2) |
| C(27)-C(26)-C(39) | 125.9(2) | C(25)-C(26)-K(1) | 73.3(1) |
| C(27)-C(26)-K(1) | 84.5(1) | C(39)-C(26)-K(1) | 108.8(2) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 129.4(2) | C(26)-C(27)-P(2) | 112.5(2) |
| C(28)-C(27)-P(2) | 118.0(2) | C(26)-C(27)-K(1) | 70.3(1) |
| C(28)-C(27)-K(1) | 119.5(2) | P(2)-C(27)-K(1) | 80.58(8) |
| O(4)-C(28)-O(3) | 120.8(2) | O(4)-C(28)-C(27) | 125.2(2) |
| O(3)-C(28)-C(27) | 113.9(2) | O(3)-C(29)-C(30) | 107.7(2) |
| O(3)-C(29)-C(34) | 106.4(2) | C(30)-C(29)-C(34) | 112.2(2) |
| C(29)-C(30)-C(35) | 113.2(2) | C(29)-C(30)-C(31) | 108.9(2) |
| C(35)-C(30)-C(31) | 114.1(2) | C(32)-C(31)-C(30) | 112.0(2) |
| C(31)-C(32)-C(33) | 111.7(2) | C(32)-C(33)-C(34) | 110.2(3) |
| C(32)-C(33)-C(38) | 112.5(3) | C(34)-C(33)-C(38) | 110.6(3) |
| C(29)-C(34)-C(33) | 113.1(2) | C(36)-C(35)-C(37) | 110.4(3) |
| C(36)-C(35)-C(30) | 114.4(3) | C(37)-C(35)-C(30) | 111.5(3) |
| C(42)-C(41)-C(46) | 117.0(2) | C(42)-C(41)-C(24) | 122.1(2) |
| C(46)-C(41)-C(24) | 120.8(2) | C(41)-C(42)-C(43) | 120.1(3) |
| C(44)-C(43)-C(42) | 121.4(3) | C(45)-C(44)-C(43) | 118.7(3) |
| C(44)-C(45)-C(46) | 122.0(3) | C(45)-C(46)-C(41) | 120.7(3) |
| O(5)-C(48)-C(49) | 108.6(2) | O(6)-C(49)-C(48) | 110.0(2) |
| O(6)-C(49)-K(1) | 57.0(1) | C(48)-C(49)-K(1) | 84.3(2) |
| O(6)-C(50)-C(51) | 114.9(2) | O(7)-C(51)-C(50) | 108.3(2) |
| O(8)-C(54)-C(55) | 112.8(3) | O(9)-C(55)-C(54) | 111.8(3) |
| O(9)-C(55)-K(2) | 53.8(2) | C(54)-C(55)-K(2) | 81.6(2) |
| O(9)-C(56)-C(57) | 116.4(3) | O(10)-C(57)-C(56) | 107.1(3) |

Crystal data for pk222

| | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| Compound | pk222 |
| Molecular formula | $C_{18}H_{36}KN_2O_6, C_{12}H_{12}P$ |
| Molecular weight | 602.77 |
| Crystal habit | colorless block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.20x0.18 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | $P2_1/c$ |
| a(Å) | 13.8730(10) |
| b(Å) | 11.3750(10) |
| c(Å) | 20.7560(10) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 97.1600(10) |
| γ (°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 3249.9(4) |
| Z | 4 |
| d(g-cm ⁻³) | 1.232 |
| F(000) | 1296 |
| μ (cm ⁻¹) | 0.255 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.9508 min, 0.9556 max |

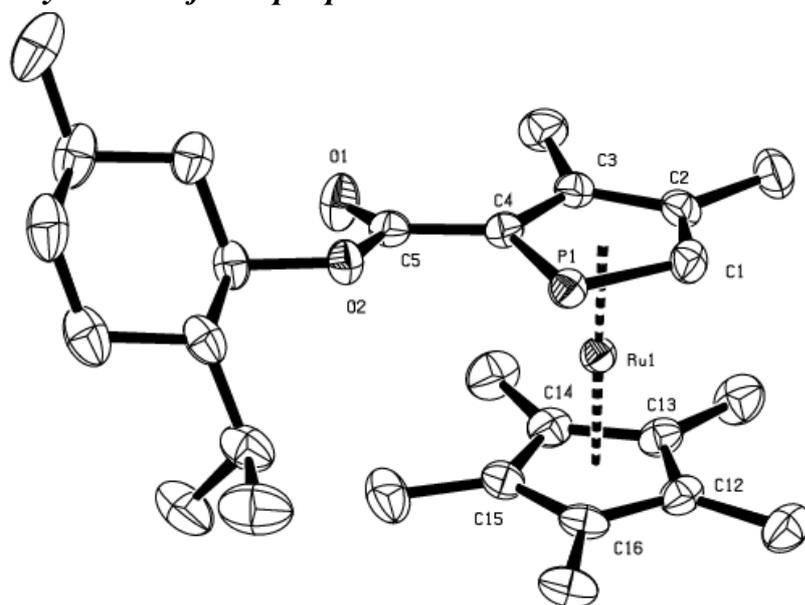
| | |
|---|------------------------------|
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoK α |
| λ (Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -19 19 ; -16 14 ; -29 29 |
| Reflections measured | 17356 |
| Unique data | 9454 |
| Rint | 0.0238 |
| Reflections used | 7156 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 363 |
| Reflections / parameter | 19 |
| wR2 | 0.1388 |
| R1 | 0.0454 |
| Weights a, b | 0.0748 ; 0.3218 |
| GoF | 1.086 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.530(0.052) / -0.457(0.052) |

Table 2. Bond lengths (Å) and angles (deg) for pk222

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| K(1)-O(2) | 2.802(1) | K(1)-O(1) | 2.808(1) |
| K(1)-O(3) | 2.809(1) | K(1)-O(6) | 2.832(1) |
| K(1)-O(4) | 2.858(1) | K(1)-O(5) | 2.880(1) |
| K(1)-N(2) | 2.982(1) | K(1)-N(1) | 3.034(1) |
| P(1)-C(1) | 1.747(2) | P(1)-C(4) | 1.774(2) |
| O(1)-C(15) | 1.426(2) | O(1)-C(14) | 1.426(2) |
| O(2)-C(17) | 1.415(2) | O(2)-C(16) | 1.429(2) |
| O(3)-C(21) | 1.419(2) | O(3)-C(20) | 1.421(2) |
| O(4)-C(23) | 1.423(2) | O(4)-C(22) | 1.426(2) |
| O(5)-C(26) | 1.419(2) | O(5)-C(27) | 1.423(2) |
| O(6)-C(28) | 1.421(2) | O(6)-C(29) | 1.428(2) |
| N(1)-C(25) | 1.471(2) | N(1)-C(24) | 1.471(2) |
| N(1)-C(13) | 1.471(2) | N(2)-C(18) | 1.468(2) |
| N(2)-C(30) | 1.473(2) | N(2)-C(19) | 1.479(2) |
| C(1)-C(2) | 1.378(2) | C(2)-C(3) | 1.420(2) |
| C(2)-C(5) | 1.507(2) | C(3)-C(4) | 1.401(2) |
| C(3)-C(6) | 1.494(2) | C(4)-C(7) | 1.478(2) |
| C(7)-C(12) | 1.402(2) | C(7)-C(8) | 1.404(2) |
| C(8)-C(9) | 1.399(2) | C(9)-C(10) | 1.363(3) |
| C(10)-C(11) | 1.378(3) | C(11)-C(12) | 1.388(2) |
| C(13)-C(14) | 1.505(2) | C(15)-C(16) | 1.489(2) |
| C(17)-C(18) | 1.505(3) | C(19)-C(20) | 1.506(3) |
| C(21)-C(22) | 1.480(3) | C(23)-C(24) | 1.504(2) |
| C(25)-C(26) | 1.507(2) | C(27)-C(28) | 1.491(2) |
| C(29)-C(30) | 1.497(2) | | |
| O(2)-K(1)-O(1) | 60.79(3) | O(2)-K(1)-O(3) | 98.85(4) |
| O(1)-K(1)-O(3) | 137.11(3) | O(2)-K(1)-O(6) | 93.86(3) |
| O(1)-K(1)-O(6) | 116.19(3) | O(3)-K(1)-O(6) | 101.56(4) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(2)-K(1)-O(4) | 122.57(3) | O(1)-K(1)-O(4) | 98.53(3) |
| O(3)-K(1)-O(4) | 58.92(3) | O(6)-K(1)-O(4) | 139.34(3) |
| O(2)-K(1)-O(5) | 131.45(3) | O(1)-K(1)-O(5) | 93.08(3) |
| O(3)-K(1)-O(5) | 124.56(4) | O(6)-K(1)-O(5) | 59.87(3) |
| O(4)-K(1)-O(5) | 99.89(3) | O(2)-K(1)-N(2) | 60.43(4) |
| O(1)-K(1)-N(2) | 120.65(4) | O(3)-K(1)-N(2) | 60.77(4) |
| O(6)-K(1)-N(2) | 61.02(4) | O(4)-K(1)-N(2) | 119.16(4) |
| O(5)-K(1)-N(2) | 120.18(4) | O(2)-K(1)-N(1) | 119.87(3) |
| O(1)-K(1)-N(1) | 59.62(3) | O(3)-K(1)-N(1) | 119.25(4) |
| O(6)-K(1)-N(1) | 118.67(4) | O(4)-K(1)-N(1) | 60.91(3) |
| O(5)-K(1)-N(1) | 59.48(3) | N(2)-K(1)-N(1) | 179.63(4) |
| C(1)-P(1)-C(4) | 90.17(7) | C(15)-O(1)-C(14) | 111.3(1) |
| C(15)-O(1)-K(1) | 114.41(8) | C(14)-O(1)-K(1) | 116.98(8) |
| C(17)-O(2)-C(16) | 111.2(1) | C(17)-O(2)-K(1) | 119.2(1) |
| C(16)-O(2)-K(1) | 113.06(8) | C(21)-O(3)-C(20) | 111.9(1) |
| C(21)-O(3)-K(1) | 118.9(1) | C(20)-O(3)-K(1) | 118.4(1) |
| C(23)-O(4)-C(22) | 110.2(1) | C(23)-O(4)-K(1) | 114.7(1) |
| C(22)-O(4)-K(1) | 113.7(1) | C(26)-O(5)-C(27) | 112.0(1) |
| C(26)-O(5)-K(1) | 118.2(1) | C(27)-O(5)-K(1) | 112.2(1) |
| C(28)-O(6)-C(29) | 111.8(1) | C(28)-O(6)-K(1) | 115.5(1) |
| C(29)-O(6)-K(1) | 113.7(1) | C(25)-N(1)-C(24) | 110.1(1) |
| C(25)-N(1)-C(13) | 110.0(1) | C(24)-N(1)-C(13) | 108.8(1) |
| C(25)-N(1)-K(1) | 109.7(1) | C(24)-N(1)-K(1) | 108.0(1) |
| C(13)-N(1)-K(1) | 110.27(8) | C(18)-N(2)-C(30) | 109.9(2) |
| C(18)-N(2)-C(19) | 109.9(2) | C(30)-N(2)-C(19) | 108.8(1) |
| C(18)-N(2)-K(1) | 109.2(1) | C(30)-N(2)-K(1) | 109.9(1) |
| C(19)-N(2)-K(1) | 109.1(1) | C(2)-C(1)-P(1) | 112.8(1) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 113.3(1) | C(1)-C(2)-C(5) | 124.0(2) |
| C(3)-C(2)-C(5) | 122.7(1) | C(4)-C(3)-C(2) | 112.2(1) |
| C(4)-C(3)-C(6) | 128.4(1) | C(2)-C(3)-C(6) | 119.2(1) |
| C(3)-C(4)-C(7) | 126.7(1) | C(3)-C(4)-P(1) | 111.6(1) |
| C(7)-C(4)-P(1) | 121.8(1) | C(12)-C(7)-C(8) | 116.3(1) |
| C(12)-C(7)-C(4) | 119.9(1) | C(8)-C(7)-C(4) | 123.8(1) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 121.3(2) | C(10)-C(9)-C(8) | 120.8(2) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 119.2(2) | C(10)-C(11)-C(12) | 120.8(2) |
| C(11)-C(12)-C(7) | 121.6(2) | N(1)-C(13)-C(14) | 112.7(1) |
| O(1)-C(14)-C(13) | 108.7(1) | O(1)-C(15)-C(16) | 109.7(1) |
| O(2)-C(16)-C(15) | 108.6(1) | O(2)-C(17)-C(18) | 109.2(2) |
| N(2)-C(18)-C(17) | 113.9(2) | N(2)-C(19)-C(20) | 114.1(1) |
| O(3)-C(20)-C(19) | 109.1(2) | O(3)-C(21)-C(22) | 108.9(1) |
| O(4)-C(22)-C(21) | 109.9(1) | O(4)-C(23)-C(24) | 109.9(1) |
| N(1)-C(24)-C(23) | 114.2(1) | N(1)-C(25)-C(26) | 113.4(1) |
| O(5)-C(26)-C(25) | 109.4(1) | O(5)-C(27)-C(28) | 109.3(1) |
| O(6)-C(28)-C(27) | 109.5(1) | O(6)-C(29)-C(30) | 109.7(1) |
| N(2)-C(30)-C(29) | 113.4(2) | | |

Crystal data for rupo2ph

| | |
|-------------------------|--|
| Molecular formula | C ₂₇ H ₄₁ O ₂ PRu |
| Molecular weight | 529.64 |
| Crystal habit | pale yellow plate |
| Crystal dimensions(mm) | 0.24x0.20x0.17 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P212121 |
| a(Å) | 9.1310(10) |
| b(Å) | 21.5780(10) |
| c(Å) | 13.2830(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.16 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 2617.1(4) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.344 |
| F000 | 1112 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.680 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8538 min, 0.8931 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 29.94 |
| HKL ranges | -12 12 ; -30 22 ; -18 18 |
| Reflections measured | 13862 |
| Unique data | 7586 |
| Rint | 0.0251 |
| Reflections used | 6650 |
| Criterion | >2σ(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 290 |
| Reflections / parameter | 22 |
| wR2 | 0.0918 |
| R1 | 0.0379 |

Annexe 3 : Données cristallographiques

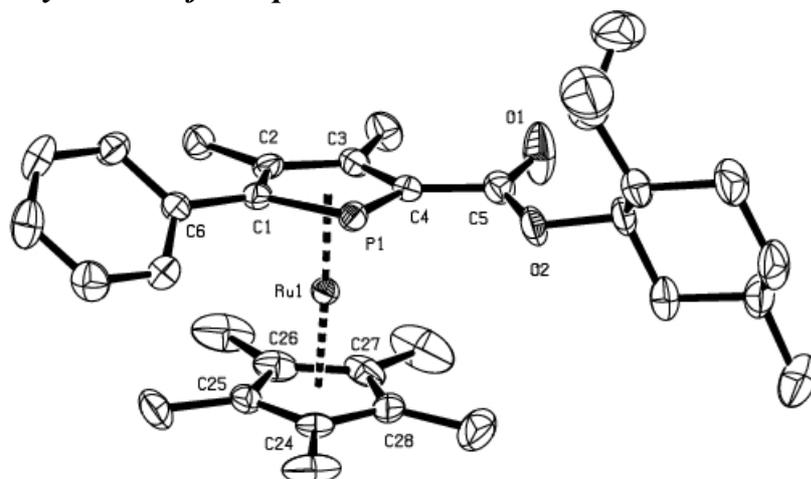
| | |
|---|------------------------------|
| Flack's parameter | -0.06(2) |
| Weights a, b | 0.0521 ; 0.0000 |
| GoF | 1.042 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.293(0.082) / -1.029(0.082) |

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rupo2ph

| | | | |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Ru (1) -C (14) | 2.171 (2) | Ru (1) -C (15) | 2.176 (3) |
| Ru (1) -C (13) | 2.180 (3) | Ru (1) -C (16) | 2.185 (3) |
| Ru (1) -C (12) | 2.187 (3) | Ru (1) -C (4) | 2.188 (3) |
| Ru (1) -C (3) | 2.192 (3) | Ru (1) -C (2) | 2.199 (3) |
| Ru (1) -C (1) | 2.212 (2) | Ru (1) -P (1) | 2.4142 (7) |
| P (1) -C (1) | 1.773 (3) | P (1) -C (4) | 1.798 (3) |
| O (1) -C (5) | 1.201 (3) | O (2) -C (5) | 1.360 (3) |
| O (2) -C (6) | 1.458 (3) | C (1) -C (2) | 1.407 (4) |
| C (2) -C (3) | 1.436 (4) | C (2) -C (22) | 1.511 (4) |
| C (3) -C (4) | 1.438 (4) | C (3) -C (23) | 1.494 (4) |
| C (4) -C (5) | 1.475 (4) | C (6) -C (7) | 1.512 (4) |
| C (6) -C (11) | 1.525 (4) | C (7) -C (8) | 1.521 (4) |
| C (8) -C (9) | 1.512 (5) | C (8) -C (27) | 1.531 (5) |
| C (9) -C (10) | 1.528 (5) | C (10) -C (11) | 1.530 (4) |
| C (11) -C (24) | 1.536 (5) | C (12) -C (16) | 1.427 (4) |
| C (12) -C (13) | 1.431 (4) | C (12) -C (17) | 1.493 (4) |
| C (13) -C (14) | 1.432 (4) | C (13) -C (18) | 1.490 (4) |
| C (14) -C (15) | 1.425 (4) | C (14) -C (19) | 1.501 (4) |
| C (15) -C (16) | 1.428 (4) | C (15) -C (20) | 1.508 (4) |
| C (16) -C (21) | 1.515 (4) | C (24) -C (26) | 1.525 (4) |
| C (24) -C (25) | 1.529 (5) | | |
| C (14) -Ru (1) -C (15) | 38.3 (1) | C (14) -Ru (1) -C (13) | 38.4 (1) |
| C (15) -Ru (1) -C (13) | 64.0 (1) | C (14) -Ru (1) -C (16) | 64.2 (1) |
| C (15) -Ru (1) -C (16) | 38.2 (1) | C (13) -Ru (1) -C (16) | 64.0 (1) |
| C (14) -Ru (1) -C (12) | 64.2 (1) | C (15) -Ru (1) -C (12) | 63.9 (1) |
| C (13) -Ru (1) -C (12) | 38.3 (1) | C (16) -Ru (1) -C (12) | 38.1 (1) |
| C (14) -Ru (1) -C (4) | 119.0 (1) | C (15) -Ru (1) -C (4) | 112.5 (1) |
| C (13) -Ru (1) -C (4) | 149.6 (1) | C (16) -Ru (1) -C (4) | 133.6 (1) |
| C (12) -Ru (1) -C (4) | 170.5 (1) | C (14) -Ru (1) -C (3) | 108.8 (1) |
| C (15) -Ru (1) -C (3) | 129.4 (1) | C (13) -Ru (1) -C (3) | 118.2 (1) |
| C (16) -Ru (1) -C (3) | 166.9 (1) | C (12) -Ru (1) -C (3) | 151.0 (1) |
| C (4) -Ru (1) -C (3) | 38.3 (1) | C (14) -Ru (1) -C (2) | 126.6 (1) |
| C (15) -Ru (1) -C (2) | 163.1 (1) | C (13) -Ru (1) -C (2) | 108.9 (1) |
| C (16) -Ru (1) -C (2) | 154.9 (1) | C (12) -Ru (1) -C (2) | 121.1 (1) |
| C (4) -Ru (1) -C (2) | 65.1 (1) | C (3) -Ru (1) -C (2) | 38.2 (1) |
| C (14) -Ru (1) -C (1) | 160.5 (1) | C (15) -Ru (1) -C (1) | 159.5 (1) |
| C (13) -Ru (1) -C (1) | 126.2 (1) | C (16) -Ru (1) -C (1) | 125.5 (1) |
| C (12) -Ru (1) -C (1) | 111.6 (1) | C (4) -Ru (1) -C (1) | 68.5 (1) |
| C (3) -Ru (1) -C (1) | 64.9 (1) | C (2) -Ru (1) -C (1) | 37.2 (1) |
| C (14) -Ru (1) -P (1) | 153.63 (7) | C (15) -Ru (1) -P (1) | 120.15 (7) |
| C (13) -Ru (1) -P (1) | 164.08 (8) | C (16) -Ru (1) -P (1) | 108.81 (7) |
| C (12) -Ru (1) -P (1) | 127.33 (7) | C (4) -Ru (1) -P (1) | 45.67 (7) |
| C (3) -Ru (1) -P (1) | 72.27 (7) | C (2) -Ru (1) -P (1) | 71.19 (7) |
| C (1) -Ru (1) -P (1) | 44.81 (7) | C (1) -P (1) -C (4) | 87.8 (1) |
| C (1) -P (1) -Ru (1) | 61.53 (8) | C (4) -P (1) -Ru (1) | 60.51 (8) |
| C (5) -O (2) -C (6) | 117.8 (2) | C (2) -C (1) -P (1) | 115.1 (2) |
| C (2) -C (1) -Ru (1) | 70.9 (1) | P (1) -C (1) -Ru (1) | 73.7 (1) |
| C (1) -C (2) -C (3) | 112.5 (2) | C (1) -C (2) -C (22) | 123.7 (3) |
| C (3) -C (2) -C (22) | 123.8 (3) | C (1) -C (2) -Ru (1) | 71.9 (2) |
| C (3) -C (2) -Ru (1) | 70.7 (2) | C (22) -C (2) -Ru (1) | 126.6 (2) |
| C (2) -C (3) -C (4) | 110.5 (2) | C (2) -C (3) -C (23) | 123.8 (2) |
| C (4) -C (3) -C (23) | 125.5 (2) | C (2) -C (3) -Ru (1) | 71.2 (2) |
| C (4) -C (3) -Ru (1) | 70.7 (2) | C (23) -C (3) -Ru (1) | 128.2 (2) |
| C (3) -C (4) -C (5) | 124.2 (2) | C (3) -C (4) -P (1) | 114.1 (2) |
| C (5) -C (4) -P (1) | 121.6 (2) | C (3) -C (4) -Ru (1) | 71.0 (2) |
| C (5) -C (4) -Ru (1) | 121.6 (2) | P (1) -C (4) -Ru (1) | 73.8 (1) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| O (1) -C (5) -O (2) | 123.0 (2) | O (1) -C (5) -C (4) | 127.0 (2) |
| O (2) -C (5) -C (4) | 110.0 (2) | O (2) -C (6) -C (7) | 108.4 (2) |
| O (2) -C (6) -C (11) | 106.2 (2) | C (7) -C (6) -C (11) | 113.1 (2) |
| C (6) -C (7) -C (8) | 111.9 (3) | C (9) -C (8) -C (7) | 110.1 (3) |
| C (9) -C (8) -C (27) | 111.6 (3) | C (7) -C (8) -C (27) | 110.7 (3) |
| C (8) -C (9) -C (10) | 111.2 (3) | C (9) -C (10) -C (11) | 112.6 (3) |
| C (6) -C (11) -C (10) | 108.9 (3) | C (6) -C (11) -C (24) | 113.0 (2) |
| C (10) -C (11) -C (24) | 114.0 (3) | C (16) -C (12) -C (13) | 108.0 (3) |
| C (16) -C (12) -C (17) | 125.7 (3) | C (13) -C (12) -C (17) | 126.2 (3) |
| C (16) -C (12) -Ru (1) | 70.9 (2) | C (13) -C (12) -Ru (1) | 70.6 (2) |
| C (17) -C (12) -Ru (1) | 126.9 (2) | C (12) -C (13) -C (14) | 107.9 (2) |
| C (12) -C (13) -C (18) | 126.3 (3) | C (14) -C (13) -C (18) | 125.6 (3) |
| C (12) -C (13) -Ru (1) | 71.1 (2) | C (14) -C (13) -Ru (1) | 70.4 (1) |
| C (18) -C (13) -Ru (1) | 127.2 (2) | C (15) -C (14) -C (13) | 107.8 (2) |
| C (15) -C (14) -C (19) | 125.9 (3) | C (13) -C (14) -C (19) | 126.3 (3) |
| C (15) -C (14) -Ru (1) | 71.1 (1) | C (13) -C (14) -Ru (1) | 71.1 (1) |
| C (19) -C (14) -Ru (1) | 125.3 (2) | C (14) -C (15) -C (16) | 108.4 (2) |
| C (14) -C (15) -C (20) | 126.2 (3) | C (16) -C (15) -C (20) | 125.3 (3) |
| C (14) -C (15) -Ru (1) | 70.7 (2) | C (16) -C (15) -Ru (1) | 71.2 (2) |
| C (20) -C (15) -Ru (1) | 126.9 (2) | C (12) -C (16) -C (15) | 107.9 (2) |
| C (12) -C (16) -C (21) | 126.4 (3) | C (15) -C (16) -C (21) | 125.6 (3) |
| C (12) -C (16) -Ru (1) | 71.0 (2) | C (15) -C (16) -Ru (1) | 70.6 (2) |
| C (21) -C (16) -Ru (1) | 126.5 (2) | C (26) -C (24) -C (25) | 110.2 (3) |
| C (26) -C (24) -C (11) | 113.3 (3) | C (25) -C (24) -C (11) | 111.4 (3) |

Crystal data for rupbis

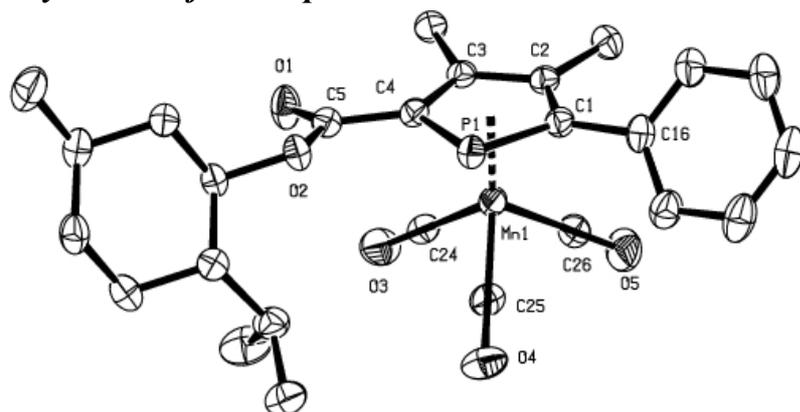
| | |
|---|--|
| Molecular formula | C ₃₃ H ₄₅ O ₂ PRu |
| Molecular weight | 605.73 |
| Crystal habit | pale yellow cube |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.20x0.20 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P212121 |
| a(Å) | 10.085(5) |
| b(Å) | 11.771(5) |
| c(Å) | 26.420(5) |
| α(°) | 90.000(5) |
| β(°) | 90.000(5) |
| γ(°) | 90.000(5) |
| V(Å ³) | 3136(2) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.283 |
| F000 | 1272 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.577 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8934 min, 0.8934 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -14 14 ; -16 16 ; -37 37 |
| Reflections measured | 9007 |
| Unique data | 9007 |
| Rint | 0.0000 |
| Reflections used | 7400 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 345 |
| Reflections / parameter | 21 |
| wR2 | 0.0911 |
| R1 | 0.0399 |
| Flack's parameter | -0.02(2) |
| Weights a, b | 0.0430 ; 0.0000 |
| GoF | 1.039 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.398(0.082) / -0.830(0.082) |

Table 4. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rupbis

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Ru(1)-C(27) | 2.170(3) | Ru(1)-C(28) | 2.173(3) |
| Ru(1)-C(4) | 2.181(3) | Ru(1)-C(26) | 2.181(3) |
| Ru(1)-C(3) | 2.187(3) | Ru(1)-C(25) | 2.189(3) |
| Ru(1)-C(24) | 2.196(3) | Ru(1)-C(2) | 2.207(3) |
| Ru(1)-C(1) | 2.218(3) | Ru(1)-P(1) | 2.399(1) |
| P(1)-C(4) | 1.784(3) | P(1)-C(1) | 1.787(3) |
| O(1)-C(5) | 1.205(3) | O(2)-C(5) | 1.333(3) |
| O(2)-C(14) | 1.466(3) | C(1)-C(2) | 1.439(4) |
| C(1)-C(6) | 1.484(3) | C(2)-C(3) | 1.434(3) |
| C(2)-C(12) | 1.498(4) | C(3)-C(4) | 1.434(4) |
| C(3)-C(13) | 1.499(4) | C(4)-C(5) | 1.478(4) |
| C(6)-C(7) | 1.387(4) | C(6)-C(11) | 1.388(4) |
| C(7)-C(8) | 1.384(4) | C(8)-C(9) | 1.374(5) |
| C(9)-C(10) | 1.380(5) | C(10)-C(11) | 1.373(4) |
| C(14)-C(15) | 1.508(5) | C(14)-C(19) | 1.514(4) |
| C(15)-C(16) | 1.548(4) | C(16)-C(17) | 1.510(5) |
| C(16)-C(20) | 1.517(6) | C(17)-C(18) | 1.513(5) |
| C(18)-C(19) | 1.543(4) | C(19)-C(21) | 1.536(5) |
| C(21)-C(22) | 1.519(6) | C(21)-C(23) | 1.522(6) |
| C(24)-C(25) | 1.418(4) | C(24)-C(28) | 1.429(4) |
| C(24)-C(29) | 1.492(4) | C(25)-C(26) | 1.410(4) |
| C(25)-C(30) | 1.507(4) | C(26)-C(27) | 1.437(4) |
| C(26)-C(31) | 1.498(4) | C(27)-C(28) | 1.438(4) |
| C(27)-C(32) | 1.499(4) | C(28)-C(33) | 1.511(4) |
| | | | |
| C(27)-Ru(1)-C(28) | 38.7(1) | C(27)-Ru(1)-C(4) | 117.1(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(4) | 114.3(1) | C(27)-Ru(1)-C(26) | 38.5(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(26) | 64.1(1) | C(4)-Ru(1)-C(26) | 145.6(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(3) | 108.2(1) | C(28)-Ru(1)-C(3) | 132.4(1) |
| C(4)-Ru(1)-C(3) | 38.3(1) | C(26)-Ru(1)-C(3) | 114.7(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(25) | 63.9(1) | C(28)-Ru(1)-C(25) | 63.7(1) |
| C(4)-Ru(1)-C(25) | 175.9(1) | C(26)-Ru(1)-C(25) | 37.7(1) |
| C(3)-Ru(1)-C(25) | 145.8(1) | C(27)-Ru(1)-C(24) | 64.2(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(24) | 38.2(1) | C(4)-Ru(1)-C(24) | 138.4(1) |
| C(26)-Ru(1)-C(24) | 63.4(1) | C(3)-Ru(1)-C(24) | 170.6(1) |
| C(25)-Ru(1)-C(24) | 37.8(1) | C(27)-Ru(1)-C(2) | 127.0(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(2) | 165.1(1) | C(4)-Ru(1)-C(2) | 65.4(1) |
| C(26)-Ru(1)-C(2) | 107.1(1) | C(3)-Ru(1)-C(2) | 38.1(1) |
| C(25)-Ru(1)-C(2) | 117.6(1) | C(24)-Ru(1)-C(2) | 150.8(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(1) | 162.1(1) | C(28)-Ru(1)-C(1) | 156.9(1) |
| C(4)-Ru(1)-C(1) | 69.2(1) | C(26)-Ru(1)-C(1) | 126.8(1) |
| C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.5(1) | C(25)-Ru(1)-C(1) | 111.1(1) |
| C(24)-Ru(1)-C(1) | 123.5(1) | C(2)-Ru(1)-C(1) | 38.0(1) |
| C(27)-Ru(1)-P(1) | 151.2(1) | C(28)-Ru(1)-P(1) | 119.50(8) |
| C(4)-Ru(1)-P(1) | 45.55(7) | C(26)-Ru(1)-P(1) | 167.92(8) |
| C(3)-Ru(1)-P(1) | 72.19(7) | C(25)-Ru(1)-P(1) | 131.61(7) |
| C(24)-Ru(1)-P(1) | 111.46(7) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 71.78(7) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.34(7) | C(4)-P(1)-C(1) | 88.8(1) |
| C(4)-P(1)-Ru(1) | 60.8(1) | C(1)-P(1)-Ru(1) | 62.0(1) |
| C(5)-O(2)-C(14) | 118.0(2) | C(2)-C(1)-C(6) | 125.6(2) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 113.5(2) | C(6)-C(1)-P(1) | 120.9(2) |
| C(2)-C(1)-Ru(1) | 70.6(2) | C(6)-C(1)-Ru(1) | 126.6(2) |
| P(1)-C(1)-Ru(1) | 72.7(1) | C(3)-C(2)-C(1) | 112.0(2) |
| C(3)-C(2)-C(12) | 123.2(2) | C(1)-C(2)-C(12) | 124.7(2) |
| C(3)-C(2)-Ru(1) | 70.2(2) | C(1)-C(2)-Ru(1) | 71.4(2) |
| C(12)-C(2)-Ru(1) | 126.3(2) | C(2)-C(3)-C(4) | 111.5(2) |
| C(2)-C(3)-C(13) | 123.3(2) | C(4)-C(3)-C(13) | 125.1(2) |
| C(2)-C(3)-Ru(1) | 71.7(2) | C(4)-C(3)-Ru(1) | 70.6(2) |
| C(13)-C(3)-Ru(1) | 127.0(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 123.5(2) |
| C(3)-C(4)-P(1) | 114.1(2) | C(5)-C(4)-P(1) | 122.3(2) |
| C(3)-C(4)-Ru(1) | 71.1(2) | C(5)-C(4)-Ru(1) | 127.0(2) |
| P(1)-C(4)-Ru(1) | 73.7(1) | O(1)-C(5)-O(2) | 123.0(2) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| O (1) -C (5) -C (4) | 125.0 (3) | O (2) -C (5) -C (4) | 111.9 (2) |
| C (7) -C (6) -C (11) | 117.9 (2) | C (7) -C (6) -C (1) | 121.3 (3) |
| C (11) -C (6) -C (1) | 120.6 (2) | C (8) -C (7) -C (6) | 120.7 (3) |
| C (9) -C (8) -C (7) | 120.4 (3) | C (8) -C (9) -C (10) | 119.4 (3) |
| C (11) -C (10) -C (9) | 120.2 (3) | C (10) -C (11) -C (6) | 121.4 (3) |
| O (2) -C (14) -C (15) | 108.0 (2) | O (2) -C (14) -C (19) | 107.3 (2) |
| C (15) -C (14) -C (19) | 113.6 (3) | C (14) -C (15) -C (16) | 111.4 (3) |
| C (17) -C (16) -C (20) | 112.9 (3) | C (17) -C (16) -C (15) | 109.6 (3) |
| C (20) -C (16) -C (15) | 110.1 (3) | C (16) -C (17) -C (18) | 113.4 (3) |
| C (17) -C (18) -C (19) | 111.2 (3) | C (14) -C (19) -C (21) | 113.5 (3) |
| C (14) -C (19) -C (18) | 107.4 (3) | C (21) -C (19) -C (18) | 114.4 (3) |
| C (22) -C (21) -C (23) | 110.1 (3) | C (22) -C (21) -C (19) | 114.3 (3) |
| C (23) -C (21) -C (19) | 112.3 (4) | C (25) -C (24) -C (28) | 107.7 (2) |
| C (25) -C (24) -C (29) | 126.7 (3) | C (28) -C (24) -C (29) | 125.4 (3) |
| C (25) -C (24) -Ru (1) | 70.8 (2) | C (28) -C (24) -Ru (1) | 70.0 (2) |
| C (29) -C (24) -Ru (1) | 127.8 (2) | C (26) -C (25) -C (24) | 108.9 (2) |
| C (26) -C (25) -C (30) | 125.8 (3) | C (24) -C (25) -C (30) | 125.2 (3) |
| C (26) -C (25) -Ru (1) | 70.9 (2) | C (24) -C (25) -Ru (1) | 71.4 (2) |
| C (30) -C (25) -Ru (1) | 127.0 (2) | C (25) -C (26) -C (27) | 108.3 (3) |
| C (25) -C (26) -C (31) | 125.9 (3) | C (27) -C (26) -C (31) | 125.8 (3) |
| C (25) -C (26) -Ru (1) | 71.5 (2) | C (27) -C (26) -Ru (1) | 70.3 (2) |
| C (31) -C (26) -Ru (1) | 124.3 (2) | C (26) -C (27) -C (28) | 107.0 (2) |
| C (26) -C (27) -C (32) | 127.0 (3) | C (28) -C (27) -C (32) | 125.8 (3) |
| C (26) -C (27) -Ru (1) | 71.1 (2) | C (28) -C (27) -Ru (1) | 70.8 (2) |
| C (32) -C (27) -Ru (1) | 127.1 (2) | C (24) -C (28) -C (27) | 108.1 (2) |
| C (24) -C (28) -C (33) | 126.9 (3) | C (27) -C (28) -C (33) | 124.9 (3) |
| C (24) -C (28) -Ru (1) | 71.8 (2) | C (27) -C (28) -Ru (1) | 70.6 (2) |
| C (33) -C (28) -Ru (1) | 126.6 (2) | | |

Crystal data for mnop

| | |
|------------------------|--|
| Compound | mnop |
| Molecular formula | C ₂₆ H ₃₀ MnO ₅ P |
| Molecular weight | 508.41 |
| Crystal habit | pale yellow plate |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.20x0.14 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a(Å) | 7.3880(10) |
| b(Å) | 12.5130(10) |
| c(Å) | 27.0910(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 2504.5(4) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.348 |
| F000 | 1064 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.625 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8853 min, 0.9177 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.01 |
| HKL ranges | -10 8 ; -17 13 ; -38 36 |

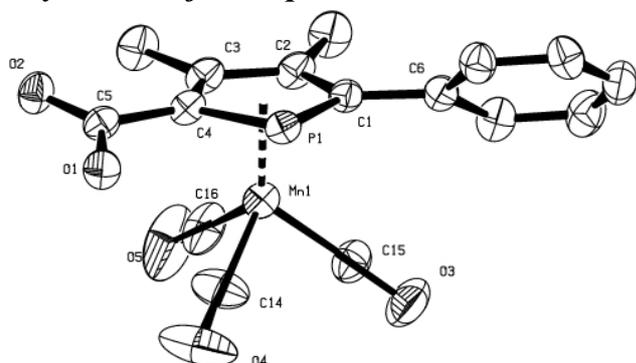
Annexe 3 : Données cristallographiques

| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 16746 |
| Unique data | 7280 |
| Rint | 0.0466 |
| Reflections used | 6501 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 303 |
| Reflections / parameter | 21 |
| wR2 | 0.0958 |
| R1 | 0.0376 |
| Flack's parameter | -0.027(12) |
| Weights a, b | 0.0488 ; 0.0000 |
| GoF | 1.042 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.397(0.052) / -0.499(0.052) |

Table 5. Bond lengths (Å) and angles (deg) for mnop

| | | | |
|-------------|----------|-------------|-----------|
| Mn(1)-C(25) | 1.793(2) | Mn(1)-C(24) | 1.793(2) |
| Mn(1)-C(26) | 1.803(2) | Mn(1)-C(4) | 2.148(2) |
| Mn(1)-C(3) | 2.174(2) | Mn(1)-C(2) | 2.192(2) |
| Mn(1)-C(1) | 2.197(2) | Mn(1)-P(1) | 2.3746(5) |
| P(1)-C(1) | 1.774(2) | P(1)-C(4) | 1.779(2) |
| O(1)-C(5) | 1.204(2) | O(2)-C(5) | 1.349(2) |
| O(2)-C(6) | 1.461(2) | O(3)-C(24) | 1.155(2) |
| O(4)-C(25) | 1.155(2) | O(5)-C(26) | 1.143(2) |
| C(1)-C(2) | 1.425(2) | C(1)-C(16) | 1.490(2) |
| C(2)-C(3) | 1.422(2) | C(2)-C(22) | 1.501(2) |
| C(3)-C(4) | 1.430(2) | C(3)-C(23) | 1.504(2) |
| C(4)-C(5) | 1.479(2) | C(6)-C(7) | 1.517(3) |
| C(6)-C(11) | 1.524(3) | C(7)-C(8) | 1.528(3) |
| C(8)-C(12) | 1.527(3) | C(8)-C(9) | 1.529(3) |
| C(9)-C(10) | 1.528(3) | C(10)-C(11) | 1.529(3) |
| C(11)-C(13) | 1.547(3) | C(13)-C(14) | 1.520(3) |
| C(13)-C(15) | 1.523(3) | C(16)-C(21) | 1.392(3) |
| C(16)-C(17) | 1.393(3) | C(17)-C(18) | 1.386(3) |
| C(18)-C(19) | 1.381(4) | C(19)-C(20) | 1.381(4) |
| C(20)-C(21) | 1.391(3) | | |

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(25)-Mn(1)-C(24) | 92.1(1) | C(25)-Mn(1)-C(26) | 92.4(1) |
| C(24)-Mn(1)-C(26) | 89.5(1) | C(25)-Mn(1)-C(4) | 115.04(8) |
| C(24)-Mn(1)-C(4) | 93.67(8) | C(26)-Mn(1)-C(4) | 152.23(8) |
| C(25)-Mn(1)-C(3) | 153.54(8) | C(24)-Mn(1)-C(3) | 92.45(8) |
| C(26)-Mn(1)-C(3) | 113.73(8) | C(4)-Mn(1)-C(3) | 38.62(6) |
| C(25)-Mn(1)-C(2) | 145.47(8) | C(24)-Mn(1)-C(2) | 122.45(8) |
| C(26)-Mn(1)-C(2) | 89.31(8) | C(4)-Mn(1)-C(2) | 65.79(7) |
| C(3)-Mn(1)-C(2) | 38.00(6) | C(25)-Mn(1)-C(1) | 107.97(8) |
| C(24)-Mn(1)-C(1) | 158.08(8) | C(26)-Mn(1)-C(1) | 98.21(8) |
| C(4)-Mn(1)-C(1) | 70.13(7) | C(3)-Mn(1)-C(1) | 65.66(7) |
| C(2)-Mn(1)-C(1) | 37.90(6) | C(25)-Mn(1)-P(1) | 85.19(6) |
| C(24)-Mn(1)-P(1) | 131.07(6) | C(26)-Mn(1)-P(1) | 139.34(7) |
| C(4)-Mn(1)-P(1) | 46.00(5) | C(3)-Mn(1)-P(1) | 72.30(5) |
| C(2)-Mn(1)-P(1) | 71.61(4) | C(1)-Mn(1)-P(1) | 45.47(4) |
| C(1)-P(1)-Mn(1) | 89.23(8) | C(1)-P(1)-Mn(1) | 61.95(6) |
| C(4)-P(1)-Mn(1) | 60.25(6) | C(5)-O(2)-C(6) | 117.7(1) |
| C(2)-C(1)-C(16) | 124.8(2) | C(2)-C(1)-P(1) | 113.1(1) |
| C(16)-C(1)-P(1) | 121.9(1) | C(2)-C(1)-Mn(1) | 70.9(1) |
| C(16)-C(1)-Mn(1) | 129.5(1) | P(1)-C(1)-Mn(1) | 72.57(7) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 112.7(2) | C(3)-C(2)-C(22) | 122.2(2) |
| C(1)-C(2)-C(22) | 125.2(2) | C(3)-C(2)-Mn(1) | 70.3(1) |
| C(1)-C(2)-Mn(1) | 71.2(1) | C(22)-C(2)-Mn(1) | 128.0(1) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 111.5(2) | C(2)-C(3)-C(23) | 122.2(2) |
| C(4)-C(3)-C(23) | 126.1(2) | C(2)-C(3)-Mn(1) | 71.7(1) |
| C(4)-C(3)-Mn(1) | 69.7(1) | C(23)-C(3)-Mn(1) | 129.8(1) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 124.1(2) | C(3)-C(4)-P(1) | 113.4(1) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 122.4(1) | C(3)-C(4)-Mn(1) | 71.7(1) |
| C(5)-C(4)-Mn(1) | 120.6(1) | P(1)-C(4)-Mn(1) | 73.74(6) |
| O(1)-C(5)-O(2) | 123.3(2) | O(1)-C(5)-C(4) | 125.9(2) |
| O(2)-C(5)-C(4) | 110.8(1) | O(2)-C(6)-C(7) | 108.8(2) |
| O(2)-C(6)-C(11) | 107.6(1) | C(7)-C(6)-C(11) | 112.3(1) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 111.4(2) | C(12)-C(8)-C(7) | 110.6(2) |
| C(12)-C(8)-C(9) | 111.4(2) | C(7)-C(8)-C(9) | 110.0(2) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 111.9(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 111.3(2) |
| C(6)-C(11)-C(10) | 108.1(2) | C(6)-C(11)-C(13) | 112.4(2) |
| C(10)-C(11)-C(13) | 115.2(2) | C(14)-C(13)-C(15) | 111.0(2) |
| C(14)-C(13)-C(11) | 111.3(2) | C(15)-C(13)-C(11) | 113.4(2) |
| C(21)-C(16)-C(17) | 118.4(2) | C(21)-C(16)-C(1) | 120.1(2) |
| C(17)-C(16)-C(1) | 121.4(2) | C(18)-C(17)-C(16) | 120.4(2) |
| C(19)-C(18)-C(17) | 120.9(3) | C(20)-C(19)-C(18) | 119.1(2) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 120.4(2) | C(20)-C(21)-C(16) | 120.8(2) |
| O(3)-C(24)-Mn(1) | 178.7(2) | O(4)-C(25)-Mn(1) | 179.6(2) |
| O(5)-C(26)-Mn(1) | 177.4(2) | | |

Chapitre 3**Crystal data for mnpcoo**

| | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Compound | mnpcoo |
| Molecular formula | $C_{16.25}H_{12.25}Cl_{0.75}MnO_5P$ |
| Molecular weight | 400.01 |
| Crystal habit | pale yellow block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.18x0.18x0.16 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | C2 |
| a(Å) | 37.1790(10) |
| b(Å) | 7.7050(10) |
| c(Å) | 12.1800(10) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 105.5500(10) |
| γ (°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 3361.4(5) |
| Z | 8 |
| d(g-cm ⁻³) | 1.581 |
| F000 | 1620 |
| μ (cm ⁻¹) | 1.022 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.8374 min, 0.8535 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoK α |
| λ (Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -52 33 ; -10 9 ; -17 17 |
| Reflections measured | 12349 |

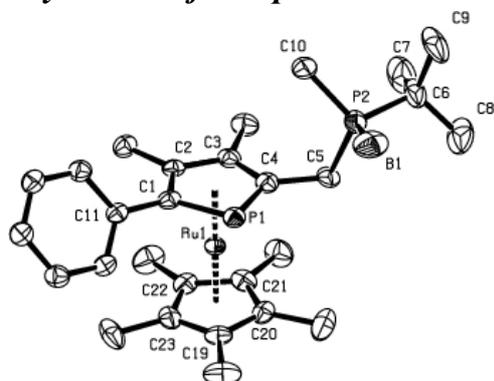
| | |
|---|------------------------------|
| Unique data | 8910 |
| Rint | 0.0252 |
| Reflections used | 7151 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 421 |
| Reflections / parameter | 16 |
| wR2 | 0.1268 |
| R1 | 0.0451 |
| Flack's parameter | 0.008(16) |
| Weights a, b | 0.0763 ; 0.0000 |
| GoF | 1.009 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.614(0.091) / -0.515(0.091) |

Table 6. Bond lengths (Å) and angles (deg) for mnpcoo

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Mn(1)-C(16) | 1.798(4) | Mn(1)-C(14) | 1.800(5) |
| Mn(1)-C(15) | 1.801(3) | Mn(1)-C(4) | 2.148(3) |
| Mn(1)-C(3) | 2.181(3) | Mn(1)-C(2) | 2.192(3) |
| Mn(1)-C(1) | 2.211(3) | Mn(1)-P(1) | 2.369(1) |
| Mn(2)-C(31) | 1.784(4) | Mn(2)-C(32) | 1.792(4) |
| Mn(2)-C(30) | 1.819(4) | Mn(2)-C(20) | 2.133(3) |
| Mn(2)-C(19) | 2.172(3) | Mn(2)-C(18) | 2.183(3) |
| Mn(2)-C(17) | 2.189(3) | Mn(2)-P(2) | 2.364(1) |
| P(1)-C(1) | 1.781(3) | P(1)-C(4) | 1.799(3) |
| P(2)-C(17) | 1.758(4) | P(2)-C(20) | 1.771(3) |
| O(1)-C(5) | 1.305(4) | O(2)-C(5) | 1.232(4) |
| O(3)-C(15) | 1.145(4) | O(4)-C(14) | 1.143(5) |
| O(5)-C(16) | 1.140(5) | O(6)-C(21) | 1.292(4) |
| O(7)-C(21) | 1.253(4) | O(8)-C(32) | 1.148(5) |
| O(9)-C(30) | 1.140(5) | O(10)-C(31) | 1.148(5) |
| C(1)-C(2) | 1.423(4) | C(1)-C(6) | 1.484(4) |
| C(2)-C(3) | 1.437(4) | C(2)-C(12) | 1.496(5) |
| C(3)-C(4) | 1.416(5) | C(3)-C(13) | 1.515(5) |
| C(4)-C(5) | 1.476(4) | C(6)-C(7) | 1.394(5) |
| C(6)-C(11) | 1.409(5) | C(7)-C(8) | 1.380(4) |
| C(8)-C(9) | 1.395(5) | C(9)-C(10) | 1.369(6) |
| C(10)-C(11) | 1.408(5) | C(17)-C(18) | 1.437(5) |
| C(17)-C(22) | 1.489(4) | C(18)-C(19) | 1.426(5) |
| C(18)-C(28) | 1.518(5) | C(19)-C(20) | 1.438(5) |
| C(19)-C(29) | 1.504(5) | C(20)-C(21) | 1.477(5) |
| C(22)-C(27) | 1.393(5) | C(22)-C(23) | 1.397(5) |
| C(23)-C(24) | 1.375(5) | C(24)-C(25) | 1.378(5) |
| C(25)-C(26) | 1.376(5) | C(26)-C(27) | 1.384(5) |
| C(16)-Mn(1)-C(14) | 93.3(2) | C(16)-Mn(1)-C(15) | 89.1(2) |
| C(14)-Mn(1)-C(15) | 90.9(2) | C(16)-Mn(1)-C(4) | 108.7(2) |
| C(14)-Mn(1)-C(4) | 95.5(2) | C(15)-Mn(1)-C(4) | 160.6(1) |
| C(16)-Mn(1)-C(3) | 86.7(2) | C(14)-Mn(1)-C(3) | 128.7(2) |
| C(15)-Mn(1)-C(3) | 140.3(2) | C(4)-Mn(1)-C(3) | 38.2(1) |
| C(16)-Mn(1)-C(2) | 99.8(2) | C(14)-Mn(1)-C(2) | 159.9(1) |
| C(15)-Mn(1)-C(2) | 104.3(2) | C(4)-Mn(1)-C(2) | 66.0(1) |
| C(3)-Mn(1)-C(2) | 38.4(1) | C(16)-Mn(1)-C(1) | 136.0(2) |
| C(14)-Mn(1)-C(1) | 130.6(2) | C(15)-Mn(1)-C(1) | 92.0(1) |
| C(4)-Mn(1)-C(1) | 70.0(1) | C(3)-Mn(1)-C(1) | 65.4(1) |
| C(2)-Mn(1)-C(1) | 37.7(1) | C(16)-Mn(1)-P(1) | 155.4(1) |
| C(14)-Mn(1)-P(1) | 89.6(1) | C(15)-Mn(1)-P(1) | 115.4(1) |
| C(4)-Mn(1)-P(1) | 46.64(8) | C(3)-Mn(1)-P(1) | 72.6(1) |
| C(2)-Mn(1)-P(1) | 72.2(1) | C(1)-Mn(1)-P(1) | 45.62(8) |
| C(31)-Mn(2)-C(32) | 92.7(2) | C(31)-Mn(2)-C(30) | 92.3(2) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(32)-Mn(2)-C(30) | 92.8(2) | C(31)-Mn(2)-C(20) | 109.8(2) |
| C(32)-Mn(2)-C(20) | 156.0(2) | C(30)-Mn(2)-C(20) | 94.4(2) |
| C(31)-Mn(2)-C(19) | 148.7(2) | C(32)-Mn(2)-C(19) | 118.4(2) |
| C(30)-Mn(2)-C(19) | 89.0(2) | C(20)-Mn(2)-C(19) | 39.0(1) |
| C(31)-Mn(2)-C(18) | 150.0(2) | C(32)-Mn(2)-C(18) | 90.3(2) |
| C(30)-Mn(2)-C(18) | 117.4(2) | C(20)-Mn(2)-C(18) | 66.0(1) |
| C(19)-Mn(2)-C(18) | 38.2(1) | C(31)-Mn(2)-C(17) | 111.6(2) |
| C(32)-Mn(2)-C(17) | 94.5(1) | C(30)-Mn(2)-C(17) | 154.6(2) |
| C(20)-Mn(2)-C(17) | 70.0(1) | C(19)-Mn(2)-C(17) | 66.2(1) |
| C(18)-Mn(2)-C(17) | 38.4(1) | C(31)-Mn(2)-P(2) | 84.2(1) |
| C(32)-Mn(2)-P(2) | 132.7(1) | C(30)-Mn(2)-P(2) | 134.4(1) |
| C(20)-Mn(2)-P(2) | 46.02(8) | C(19)-Mn(2)-P(2) | 72.9(1) |
| C(18)-Mn(2)-P(2) | 72.0(1) | C(17)-Mn(2)-P(2) | 45.2(1) |
| C(1)-P(1)-C(4) | 88.6(1) | C(1)-P(1)-Mn(1) | 62.5(1) |
| C(4)-P(1)-Mn(1) | 60.2(1) | C(17)-P(2)-C(20) | 89.3(2) |
| C(17)-P(2)-Mn(2) | 62.1(1) | C(20)-P(2)-Mn(2) | 60.1(1) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 126.3(3) | C(2)-C(1)-P(1) | 113.8(2) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 119.8(2) | C(2)-C(1)-Mn(1) | 70.4(2) |
| C(6)-C(1)-Mn(1) | 129.3(2) | P(1)-C(1)-Mn(1) | 71.9(1) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 112.1(3) | C(1)-C(2)-C(12) | 125.9(3) |
| C(3)-C(2)-C(12) | 121.7(3) | C(1)-C(2)-Mn(1) | 71.8(2) |
| C(3)-C(2)-Mn(1) | 70.4(2) | C(12)-C(2)-Mn(1) | 129.7(3) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 111.9(3) | C(4)-C(3)-C(13) | 125.4(3) |
| C(2)-C(3)-C(13) | 122.7(3) | C(4)-C(3)-Mn(1) | 69.6(2) |
| C(2)-C(3)-Mn(1) | 71.2(2) | C(13)-C(3)-Mn(1) | 127.7(2) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 125.7(3) | C(3)-C(4)-P(1) | 113.6(2) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 120.7(2) | C(3)-C(4)-Mn(1) | 72.2(2) |
| C(5)-C(4)-Mn(1) | 123.9(2) | P(1)-C(4)-Mn(1) | 73.2(1) |
| O(2)-C(5)-O(1) | 124.3(3) | O(2)-C(5)-C(4) | 121.7(3) |
| O(1)-C(5)-C(4) | 113.9(3) | C(7)-C(6)-C(11) | 118.5(3) |
| C(7)-C(6)-C(1) | 118.6(3) | C(11)-C(6)-C(1) | 122.9(3) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 121.8(3) | C(7)-C(8)-C(9) | 119.2(3) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.6(3) | C(9)-C(10)-C(11) | 120.5(3) |
| C(10)-C(11)-C(6) | 119.4(3) | O(4)-C(14)-Mn(1) | 176.7(5) |
| O(3)-C(15)-Mn(1) | 177.9(4) | O(5)-C(16)-Mn(1) | 176.7(5) |
| C(18)-C(17)-C(22) | 125.9(3) | C(18)-C(17)-P(2) | 113.4(2) |
| C(22)-C(17)-P(2) | 120.6(3) | C(18)-C(17)-Mn(2) | 70.6(2) |
| C(22)-C(17)-Mn(2) | 128.6(2) | P(2)-C(17)-Mn(2) | 72.7(1) |
| C(19)-C(18)-C(17) | 112.6(3) | C(19)-C(18)-C(28) | 123.4(3) |
| C(17)-C(18)-C(28) | 124.0(3) | C(19)-C(18)-Mn(2) | 70.5(2) |
| C(17)-C(18)-Mn(2) | 71.0(2) | C(28)-C(18)-Mn(2) | 126.9(3) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 110.5(3) | C(18)-C(19)-C(29) | 123.3(3) |
| C(20)-C(19)-C(29) | 126.2(3) | C(18)-C(19)-Mn(2) | 71.3(2) |
| C(20)-C(19)-Mn(2) | 69.0(2) | C(29)-C(19)-Mn(2) | 129.9(3) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 126.4(3) | C(19)-C(20)-P(2) | 114.1(2) |
| C(21)-C(20)-P(2) | 119.4(2) | C(19)-C(20)-Mn(2) | 72.0(2) |
| C(21)-C(20)-Mn(2) | 120.4(2) | P(2)-C(20)-Mn(2) | 73.9(1) |
| O(7)-C(21)-O(6) | 123.3(3) | O(7)-C(21)-C(20) | 123.3(3) |
| O(6)-C(21)-C(20) | 113.4(3) | C(27)-C(22)-C(23) | 117.8(3) |
| C(27)-C(22)-C(17) | 120.5(3) | C(23)-C(22)-C(17) | 121.4(3) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 121.1(3) | C(23)-C(24)-C(25) | 120.3(3) |
| C(26)-C(25)-C(24) | 119.7(3) | C(25)-C(26)-C(27) | 120.3(3) |
| C(26)-C(27)-C(22) | 120.8(3) | O(9)-C(30)-Mn(2) | 177.0(4) |
| O(10)-C(31)-Mn(2) | 177.1(5) | O(8)-C(32)-Mn(2) | 178.1(4) |

Chapitre 4**Crystal data for rupbh3**

| | |
|------------------------|--|
| Compound | rupbh3 |
| Molecular formula | C ₂₈ H ₄₃ BP ₂ Ru |
| Molecular weight | 553.44 |
| Crystal habit | colorless plate |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.20x0.06 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | P1 |
| a(Å) | 8.3980(10) |
| b(Å) | 11.2320(10) |
| c(Å) | 15.3800(10) |
| α(°) | 92.9700(10) |
| β(°) | 104.6500(10) |
| γ(°) | 91.1200(10) |
| V(Å ³) | 1400.9(2) |
| Z | 2 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.312 |
| F(000) | 580 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.687 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.8748 min, 0.9599 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.02 |
| HKL ranges | -11 11 ; -15 15 ; -21 21 |

| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 11965 |
| Unique data | 11970 |
| Rint | 0.0000 |
| Reflections used | 11025 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 602 |
| Reflections / parameter | 18 |
| wR2 | 0.1299 |
| R1 | 0.0463 |
| Flack's parameter | 0.02(3) |
| Weights a, b | 0.0952 ; 0.0000 |
| GoF | 1.055 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.295(0.221) / -1.818(0.221) |

Table 7. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rupbh3

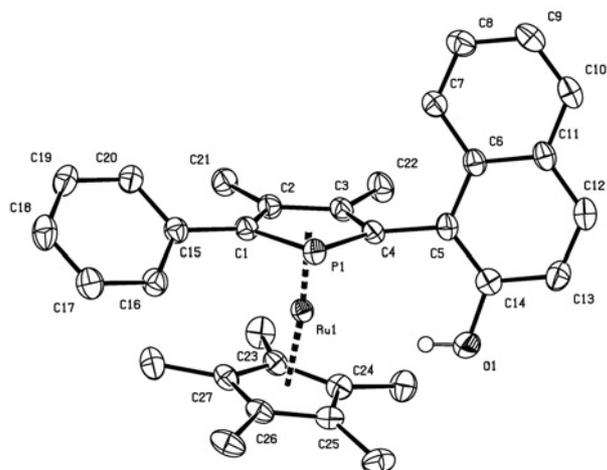
| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Ru(1)-C(20) | 2.167(5) | Ru(1)-C(21) | 2.172(4) |
| Ru(1)-C(22) | 2.182(5) | Ru(1)-C(3) | 2.186(5) |
| Ru(1)-C(2) | 2.192(4) | Ru(1)-C(19) | 2.198(5) |
| Ru(1)-C(4) | 2.204(6) | Ru(1)-C(23) | 2.212(5) |
| Ru(1)-C(1) | 2.226(5) | Ru(1)-P(1) | 2.396(1) |
| Ru(2)-C(51) | 2.166(5) | Ru(2)-C(47) | 2.168(5) |
| Ru(2)-C(31) | 2.185(5) | Ru(2)-C(48) | 2.187(5) |
| Ru(2)-C(50) | 2.194(5) | Ru(2)-C(30) | 2.197(4) |
| Ru(2)-C(49) | 2.202(5) | Ru(2)-C(32) | 2.205(6) |
| Ru(2)-C(29) | 2.223(5) | Ru(2)-P(3) | 2.400(1) |
| P(1)-C(4) | 1.777(6) | P(1)-C(1) | 1.786(5) |
| P(2)-C(10) | 1.820(5) | P(2)-C(5) | 1.840(5) |
| P(2)-C(6) | 1.858(7) | P(2)-B(1) | 1.92(1) |
| P(3)-C(32) | 1.776(7) | P(3)-C(29) | 1.787(5) |
| P(4)-C(34) | 1.819(5) | P(4)-C(33) | 1.845(5) |
| P(4)-C(35) | 1.867(6) | P(4)-B(2) | 1.933(7) |
| C(1)-C(2) | 1.446(8) | C(1)-C(11) | 1.492(6) |
| C(2)-C(3) | 1.430(6) | C(2)-C(17) | 1.507(7) |
| C(3)-C(4) | 1.445(8) | C(3)-C(18) | 1.508(7) |
| C(4)-C(5) | 1.512(8) | C(6)-C(7) | 1.51(1) |
| C(6)-C(8) | 1.52(1) | C(6)-C(9) | 1.55(1) |
| C(11)-C(12) | 1.380(7) | C(11)-C(16) | 1.414(6) |
| C(12)-C(13) | 1.382(7) | C(13)-C(14) | 1.393(7) |
| C(14)-C(15) | 1.374(8) | C(15)-C(16) | 1.378(7) |
| C(19)-C(20) | 1.419(7) | C(19)-C(23) | 1.425(8) |
| C(19)-C(24) | 1.509(8) | C(20)-C(21) | 1.408(8) |
| C(20)-C(25) | 1.527(8) | C(21)-C(22) | 1.435(7) |
| C(21)-C(26) | 1.498(7) | C(22)-C(23) | 1.421(9) |
| C(22)-C(27) | 1.507(8) | C(23)-C(28) | 1.505(7) |
| C(29)-C(30) | 1.437(8) | C(29)-C(39) | 1.475(7) |
| C(30)-C(31) | 1.428(8) | C(30)-C(46) | 1.518(6) |
| C(31)-C(32) | 1.432(7) | C(31)-C(45) | 1.515(7) |
| C(32)-C(33) | 1.522(8) | C(35)-C(36) | 1.53(1) |
| C(35)-C(38) | 1.527(8) | C(35)-C(37) | 1.538(8) |
| C(39)-C(40) | 1.398(7) | C(39)-C(44) | 1.412(6) |
| C(40)-C(41) | 1.397(8) | C(41)-C(42) | 1.378(8) |
| C(42)-C(43) | 1.388(8) | C(43)-C(44) | 1.376(8) |
| C(47)-C(48) | 1.40(1) | C(47)-C(51) | 1.427(8) |
| C(47)-C(52) | 1.49(1) | C(48)-C(49) | 1.40(1) |
| C(48)-C(53) | 1.503(7) | C(49)-C(50) | 1.437(8) |
| C(49)-C(54) | 1.50(1) | C(50)-C(51) | 1.393(8) |
| C(50)-C(55) | 1.508(8) | C(51)-C(56) | 1.515(8) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(20)-Ru(1)-C(21) | 37.9(2) | C(20)-Ru(1)-C(22) | 63.3(2) |
| C(21)-Ru(1)-C(22) | 38.5(2) | C(20)-Ru(1)-C(3) | 130.7(2) |
| C(21)-Ru(1)-C(3) | 108.8(2) | C(22)-Ru(1)-C(3) | 117.4(2) |
| C(20)-Ru(1)-C(2) | 165.0(2) | C(21)-Ru(1)-C(2) | 128.5(2) |
| C(22)-Ru(1)-C(2) | 110.2(2) | C(3)-Ru(1)-C(2) | 38.1(2) |
| C(20)-Ru(1)-C(19) | 37.9(2) | C(21)-Ru(1)-C(19) | 63.8(2) |
| C(22)-Ru(1)-C(19) | 63.3(2) | C(3)-Ru(1)-C(19) | 168.2(2) |
| C(2)-Ru(1)-C(19) | 153.6(2) | C(20)-Ru(1)-C(4) | 111.7(2) |
| C(21)-Ru(1)-C(4) | 116.2(2) | C(22)-Ru(1)-C(4) | 146.9(2) |
| C(3)-Ru(1)-C(4) | 38.4(2) | C(2)-Ru(1)-C(4) | 65.7(2) |
| C(19)-Ru(1)-C(4) | 134.6(2) | C(20)-Ru(1)-C(23) | 63.2(2) |
| C(21)-Ru(1)-C(23) | 63.9(2) | C(22)-Ru(1)-C(23) | 37.7(2) |
| C(3)-Ru(1)-C(23) | 149.4(2) | C(2)-Ru(1)-C(23) | 121.0(2) |
| C(19)-Ru(1)-C(23) | 37.7(2) | C(4)-Ru(1)-C(23) | 172.1(2) |
| C(20)-Ru(1)-C(1) | 156.5(2) | C(21)-Ru(1)-C(1) | 164.4(2) |
| C(22)-Ru(1)-C(1) | 129.4(2) | C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.4(2) |
| C(2)-Ru(1)-C(1) | 38.2(2) | C(19)-Ru(1)-C(1) | 124.1(2) |
| C(4)-Ru(1)-C(1) | 69.1(2) | C(23)-Ru(1)-C(1) | 113.0(2) |
| C(20)-Ru(1)-P(1) | 117.5(2) | C(21)-Ru(1)-P(1) | 149.1(1) |
| C(22)-Ru(1)-P(1) | 167.9(2) | C(3)-Ru(1)-P(1) | 72.0(1) |
| C(2)-Ru(1)-P(1) | 72.0(2) | C(19)-Ru(1)-P(1) | 109.2(1) |
| C(4)-Ru(1)-P(1) | 45.2(2) | C(23)-Ru(1)-P(1) | 130.5(2) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.3(1) | C(51)-Ru(2)-C(47) | 38.4(2) |
| C(51)-Ru(2)-C(31) | 124.3(2) | C(47)-Ru(2)-C(31) | 108.3(2) |
| C(51)-Ru(2)-C(48) | 63.2(2) | C(47)-Ru(2)-C(48) | 37.5(3) |
| C(31)-Ru(2)-C(48) | 123.0(2) | C(51)-Ru(2)-C(50) | 37.3(2) |
| C(47)-Ru(2)-C(50) | 63.2(2) | C(31)-Ru(2)-C(50) | 159.4(2) |
| C(48)-Ru(2)-C(50) | 62.9(2) | C(51)-Ru(2)-C(30) | 156.7(2) |
| C(47)-Ru(2)-C(30) | 122.3(2) | C(31)-Ru(2)-C(30) | 38.0(2) |
| C(48)-Ru(2)-C(30) | 110.3(2) | C(50)-Ru(2)-C(30) | 162.6(2) |
| C(51)-Ru(2)-C(49) | 63.1(2) | C(47)-Ru(2)-C(49) | 62.9(2) |
| C(31)-Ru(2)-C(49) | 157.4(2) | C(48)-Ru(2)-C(49) | 37.2(3) |
| C(50)-Ru(2)-C(49) | 38.2(2) | C(30)-Ru(2)-C(49) | 126.6(2) |
| C(51)-Ru(2)-C(32) | 110.3(2) | C(47)-Ru(2)-C(32) | 121.8(2) |
| C(31)-Ru(2)-C(32) | 38.1(2) | C(48)-Ru(2)-C(32) | 154.9(2) |
| C(50)-Ru(2)-C(32) | 128.1(2) | C(30)-Ru(2)-C(32) | 65.3(2) |
| C(49)-Ru(2)-C(32) | 164.5(2) | C(51)-Ru(2)-C(29) | 164.8(2) |
| C(47)-Ru(2)-C(29) | 155.2(2) | C(31)-Ru(2)-C(29) | 65.3(2) |
| C(48)-Ru(2)-C(29) | 123.8(2) | C(50)-Ru(2)-C(29) | 130.5(2) |
| C(30)-Ru(2)-C(29) | 37.9(2) | C(49)-Ru(2)-C(29) | 113.1(2) |
| C(32)-Ru(2)-C(29) | 69.2(2) | C(51)-Ru(2)-P(3) | 123.1(2) |
| C(47)-Ru(2)-P(3) | 158.5(2) | C(31)-Ru(2)-P(3) | 71.4(1) |
| C(48)-Ru(2)-P(3) | 159.7(2) | C(50)-Ru(2)-P(3) | 109.2(1) |
| C(30)-Ru(2)-P(3) | 71.4(2) | C(49)-Ru(2)-P(3) | 124.8(2) |
| C(32)-Ru(2)-P(3) | 45.1(2) | C(29)-Ru(2)-P(3) | 45.3(1) |
| C(4)-P(1)-C(1) | 89.7(3) | C(4)-P(1)-Ru(1) | 61.7(2) |
| C(1)-P(1)-Ru(1) | 62.3(2) | C(10)-P(2)-C(5) | 105.9(3) |
| C(10)-P(2)-C(6) | 104.7(3) | C(5)-P(2)-C(6) | 106.4(3) |
| C(10)-P(2)-B(1) | 111.5(4) | C(5)-P(2)-B(1) | 113.1(3) |
| C(6)-P(2)-B(1) | 114.5(4) | C(32)-P(3)-C(29) | 89.8(3) |
| C(32)-P(3)-Ru(2) | 61.6(2) | C(29)-P(3)-Ru(2) | 62.1(2) |
| C(34)-P(4)-C(33) | 105.8(2) | C(34)-P(4)-C(35) | 105.3(3) |
| C(33)-P(4)-C(35) | 107.1(3) | C(34)-P(4)-B(2) | 111.4(3) |
| C(33)-P(4)-B(2) | 113.1(3) | C(35)-P(4)-B(2) | 113.5(3) |
| C(2)-C(1)-C(11) | 125.1(4) | C(2)-C(1)-P(1) | 112.9(3) |
| C(11)-C(1)-P(1) | 121.8(4) | C(2)-C(1)-Ru(1) | 69.6(3) |
| C(11)-C(1)-Ru(1) | 130.3(3) | P(1)-C(1)-Ru(1) | 72.4(2) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 112.0(4) | C(3)-C(2)-C(17) | 124.1(5) |
| C(1)-C(2)-C(17) | 123.8(4) | C(3)-C(2)-Ru(1) | 70.7(3) |
| C(1)-C(2)-Ru(1) | 72.2(3) | C(17)-C(2)-Ru(1) | 126.8(4) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 112.0(5) | C(2)-C(3)-C(18) | 122.7(5) |
| C(4)-C(3)-C(18) | 125.3(4) | C(2)-C(3)-Ru(1) | 71.2(3) |
| C(4)-C(3)-Ru(1) | 71.5(3) | C(18)-C(3)-Ru(1) | 125.9(4) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 123.0(5) | C(3)-C(4)-P(1) | 113.3(4) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 123.6(4) | C(3)-C(4)-Ru(1) | 70.1(3) |
| C(5)-C(4)-Ru(1) | 126.9(4) | P(1)-C(4)-Ru(1) | 73.1(2) |
| C(4)-C(5)-P(2) | 112.0(4) | C(7)-C(6)-C(8) | 109.9(7) |
| C(7)-C(6)-C(9) | 111.6(8) | C(8)-C(6)-C(9) | 108.0(6) |
| C(7)-C(6)-P(2) | 113.1(4) | C(8)-C(6)-P(2) | 108.8(6) |
| C(9)-C(6)-P(2) | 105.3(5) | C(12)-C(11)-C(16) | 118.0(4) |
| C(12)-C(11)-C(1) | 122.1(4) | C(16)-C(11)-C(1) | 119.8(4) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 121.2(4) | C(12)-C(13)-C(14) | 119.8(5) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 120.3(5) | C(14)-C(15)-C(16) | 119.7(5) |
| C(15)-C(16)-C(11) | 121.1(5) | C(20)-C(19)-C(23) | 107.5(5) |
| C(20)-C(19)-C(24) | 126.0(5) | C(23)-C(19)-C(24) | 126.4(5) |
| C(20)-C(19)-Ru(1) | 69.9(3) | C(23)-C(19)-Ru(1) | 71.7(3) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(24)-C(19)-Ru(1) | 126.2(4) | C(21)-C(20)-C(19) | 109.5(4) |
| C(21)-C(20)-C(25) | 125.6(5) | C(19)-C(20)-C(25) | 124.7(6) |
| C(21)-C(20)-Ru(1) | 71.2(3) | C(19)-C(20)-Ru(1) | 72.2(3) |
| C(25)-C(20)-Ru(1) | 126.9(4) | C(20)-C(21)-C(22) | 106.8(4) |
| C(20)-C(21)-C(26) | 125.2(5) | C(22)-C(21)-C(26) | 127.8(5) |
| C(20)-C(21)-Ru(1) | 70.9(3) | C(22)-C(21)-Ru(1) | 71.1(3) |
| C(26)-C(21)-Ru(1) | 127.2(4) | C(23)-C(22)-C(21) | 108.5(4) |
| C(23)-C(22)-C(27) | 127.3(5) | C(21)-C(22)-C(27) | 123.9(5) |
| C(23)-C(22)-Ru(1) | 72.3(3) | C(21)-C(22)-Ru(1) | 70.4(3) |
| C(27)-C(22)-Ru(1) | 128.3(4) | C(22)-C(23)-C(19) | 107.6(5) |
| C(22)-C(23)-C(28) | 125.2(6) | C(19)-C(23)-C(28) | 127.1(6) |
| C(22)-C(23)-Ru(1) | 70.0(3) | C(19)-C(23)-Ru(1) | 70.6(3) |
| C(28)-C(23)-Ru(1) | 127.2(4) | C(30)-C(29)-C(39) | 124.0(4) |
| C(30)-C(29)-P(3) | 112.5(4) | C(39)-C(29)-P(3) | 123.0(4) |
| C(30)-C(29)-Ru(2) | 70.1(3) | C(39)-C(29)-Ru(2) | 131.5(3) |
| P(3)-C(29)-Ru(2) | 72.6(2) | C(31)-C(30)-C(29) | 112.3(4) |
| C(31)-C(30)-C(46) | 123.2(5) | C(29)-C(30)-C(46) | 124.6(5) |
| C(31)-C(30)-Ru(2) | 70.5(3) | C(29)-C(30)-Ru(2) | 72.0(3) |
| C(46)-C(30)-Ru(2) | 126.0(3) | C(30)-C(31)-C(32) | 112.3(5) |
| C(30)-C(31)-C(45) | 123.5(4) | C(32)-C(31)-C(45) | 124.2(5) |
| C(30)-C(31)-Ru(2) | 71.5(3) | C(32)-C(31)-Ru(2) | 71.7(3) |
| C(45)-C(31)-Ru(2) | 125.7(3) | C(31)-C(32)-C(33) | 123.5(5) |
| C(31)-C(32)-P(3) | 113.1(4) | C(33)-C(32)-P(3) | 123.3(4) |
| C(31)-C(32)-Ru(2) | 70.2(3) | C(33)-C(32)-Ru(2) | 126.9(4) |
| P(3)-C(32)-Ru(2) | 73.3(2) | C(32)-C(33)-P(4) | 112.5(4) |
| C(36)-C(35)-C(38) | 110.3(6) | C(36)-C(35)-C(37) | 111.5(7) |
| C(38)-C(35)-C(37) | 109.8(6) | C(36)-C(35)-P(4) | 111.8(4) |
| C(38)-C(35)-P(4) | 108.0(5) | C(37)-C(35)-P(4) | 105.3(4) |
| C(40)-C(39)-C(44) | 117.2(5) | C(40)-C(39)-C(29) | 121.3(4) |
| C(44)-C(39)-C(29) | 121.3(4) | C(41)-C(40)-C(39) | 121.1(4) |
| C(42)-C(41)-C(40) | 120.3(5) | C(41)-C(42)-C(43) | 119.5(5) |
| C(44)-C(43)-C(42) | 120.6(5) | C(43)-C(44)-C(39) | 121.2(5) |
| C(48)-C(47)-C(51) | 107.5(5) | C(48)-C(47)-C(52) | 125.2(8) |
| C(51)-C(47)-C(52) | 126.8(8) | C(48)-C(47)-Ru(2) | 72.0(3) |
| C(51)-C(47)-Ru(2) | 70.7(3) | C(52)-C(47)-Ru(2) | 129.0(4) |
| C(49)-C(48)-C(47) | 109.0(5) | C(49)-C(48)-C(53) | 124.2(8) |
| C(47)-C(48)-C(53) | 126.6(8) | C(49)-C(48)-Ru(2) | 72.0(3) |
| C(47)-C(48)-Ru(2) | 70.5(3) | C(53)-C(48)-Ru(2) | 127.5(4) |
| C(48)-C(49)-C(50) | 107.4(5) | C(48)-C(49)-C(54) | 127.3(7) |
| C(50)-C(49)-C(54) | 125.0(8) | C(48)-C(49)-Ru(2) | 70.9(3) |
| C(50)-C(49)-Ru(2) | 70.6(3) | C(54)-C(49)-Ru(2) | 128.8(4) |
| C(51)-C(50)-C(49) | 107.8(5) | C(51)-C(50)-C(55) | 126.7(6) |
| C(49)-C(50)-C(55) | 125.3(6) | C(51)-C(50)-Ru(2) | 70.3(3) |
| C(49)-C(50)-Ru(2) | 71.2(3) | C(55)-C(50)-Ru(2) | 127.7(4) |
| C(50)-C(51)-C(47) | 108.3(5) | C(50)-C(51)-C(56) | 125.3(7) |
| C(47)-C(51)-C(56) | 126.3(7) | C(50)-C(51)-Ru(2) | 72.4(3) |
| C(47)-C(51)-Ru(2) | 70.9(3) | C(56)-C(51)-Ru(2) | 126.4(4) |

Crystal data for rupo

| | |
|------------------------|--------------------------------------|
| Compound | rupo |
| Molecular formula | C ₃₂ H ₃₃ OPRu |
| Molecular weight | 611.69 |
| Crystal habit | pale yellow block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.20x0.20 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | Pbar1 |
| a(Å) | 8.5120(10) |
| b(Å) | 11.9890(10) |
| c(Å) | 15.2280(10) |
| α(°) | 110.9500(10) |
| β(°) | 90.3300(10) |
| γ(°) | 100.1600(10) |
| V(Å ³) | 1424.5(2) |
| Z | 2 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.426 |
| F(000) | 634 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.634 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.8837 min, 0.8837 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.02 |
| HKL ranges | -11 11 ; -16 16 ; -21 21 |

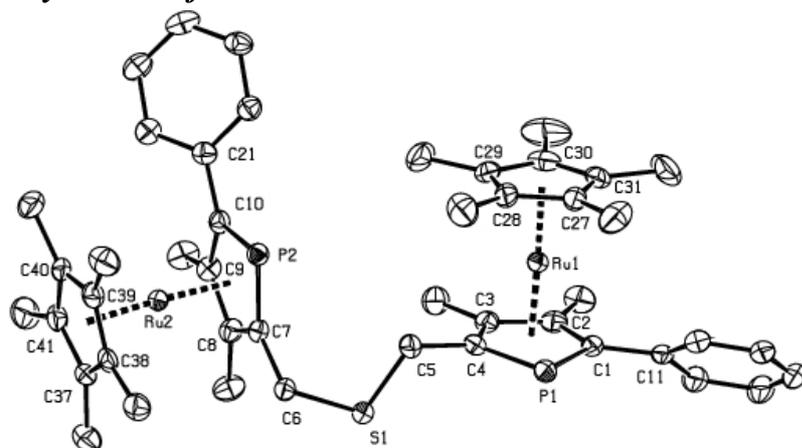
| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 11366 |
| Unique data | 8224 |
| Rint | 0.0295 |
| Reflections used | 7206 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 324 |
| Reflections / parameter | 22 |
| wR2 | 0.1048 |
| R1 | 0.0375 |
| Weights a, b | 0.0693 ; 0.0000 |
| GoF | 1.019 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.089(0.093) / -1.534(0.093) |

Table 8. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rupo

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Ru(1)-C(27) | 2.186(2) | Ru(1)-C(2) | 2.192(2) |
| Ru(1)-C(23) | 2.198(2) | Ru(1)-C(3) | 2.201(2) |
| Ru(1)-C(26) | 2.204(2) | Ru(1)-C(24) | 2.205(2) |
| Ru(1)-C(1) | 2.221(2) | Ru(1)-C(25) | 2.224(2) |
| Ru(1)-C(4) | 2.254(2) | Ru(1)-P(1) | 2.4192(5) |
| P(1)-C(4) | 1.787(2) | P(1)-C(1) | 1.791(2) |
| O(1)-C(14) | 1.358(2) | C(1)-C(2) | 1.437(3) |
| C(1)-C(15) | 1.482(3) | C(2)-C(3) | 1.437(3) |
| C(2)-C(21) | 1.509(2) | C(3)-C(4) | 1.420(3) |
| C(3)-C(22) | 1.505(3) | C(4)-C(5) | 1.494(2) |
| C(5)-C(14) | 1.374(3) | C(5)-C(6) | 1.430(3) |
| C(6)-C(7) | 1.418(3) | C(6)-C(11) | 1.431(2) |
| C(7)-C(8) | 1.371(3) | C(8)-C(9) | 1.411(3) |
| C(9)-C(10) | 1.359(3) | C(10)-C(11) | 1.414(3) |
| C(11)-C(12) | 1.416(3) | C(12)-C(13) | 1.368(3) |
| C(13)-C(14) | 1.416(3) | C(15)-C(20) | 1.398(3) |
| C(15)-C(16) | 1.402(3) | C(16)-C(17) | 1.392(3) |
| C(17)-C(18) | 1.388(3) | C(18)-C(19) | 1.391(3) |
| C(19)-C(20) | 1.394(3) | C(23)-C(24) | 1.432(3) |
| C(23)-C(27) | 1.440(3) | C(23)-C(28) | 1.497(3) |
| C(24)-C(25) | 1.430(3) | C(24)-C(29) | 1.499(3) |
| C(25)-C(26) | 1.439(3) | C(25)-C(30) | 1.502(3) |
| C(26)-C(27) | 1.434(3) | C(26)-C(31) | 1.497(3) |
| C(27)-C(32) | 1.498(3) | | |
| C(27)-Ru(1)-C(2) | 109.24(7) | C(27)-Ru(1)-C(23) | 38.34(7) |
| C(2)-Ru(1)-C(23) | 106.02(7) | C(27)-Ru(1)-C(3) | 137.80(7) |
| C(2)-Ru(1)-C(3) | 38.19(7) | C(23)-Ru(1)-C(3) | 112.04(7) |
| C(27)-Ru(1)-C(26) | 38.12(7) | C(2)-Ru(1)-C(26) | 140.35(7) |
| C(23)-Ru(1)-C(26) | 63.73(7) | C(3)-Ru(1)-C(26) | 175.62(6) |
| C(27)-Ru(1)-C(24) | 63.89(7) | C(2)-Ru(1)-C(24) | 132.73(7) |
| C(23)-Ru(1)-C(24) | 37.97(7) | C(3)-Ru(1)-C(24) | 113.99(7) |
| C(26)-Ru(1)-C(24) | 63.63(7) | C(27)-Ru(1)-C(1) | 106.60(7) |
| C(2)-Ru(1)-C(1) | 38.01(7) | C(23)-Ru(1)-C(1) | 128.25(7) |
| C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.26(7) | C(26)-Ru(1)-C(1) | 116.05(7) |
| C(24)-Ru(1)-C(1) | 165.99(7) | C(27)-Ru(1)-C(25) | 63.50(7) |
| C(2)-Ru(1)-C(25) | 169.14(7) | C(23)-Ru(1)-C(25) | 63.19(7) |
| C(3)-Ru(1)-C(25) | 142.23(7) | C(26)-Ru(1)-C(25) | 37.92(7) |
| C(24)-Ru(1)-C(25) | 37.69(7) | C(1)-Ru(1)-C(25) | 149.47(8) |
| C(27)-Ru(1)-C(4) | 173.90(6) | C(2)-Ru(1)-C(4) | 64.66(7) |
| C(23)-Ru(1)-C(4) | 141.51(7) | C(3)-Ru(1)-C(4) | 37.14(7) |
| C(26)-Ru(1)-C(4) | 147.07(7) | C(24)-Ru(1)-C(4) | 119.90(7) |
| C(1)-Ru(1)-C(4) | 68.71(7) | C(25)-Ru(1)-C(4) | 122.54(7) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(27)-Ru(1)-P(1) | 134.63(5) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 71.19(5) |
| C(23)-Ru(1)-P(1) | 171.89(5) | C(3)-Ru(1)-P(1) | 70.76(5) |
| C(26)-Ru(1)-P(1) | 113.26(5) | C(24)-Ru(1)-P(1) | 148.83(5) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.15(5) | C(25)-Ru(1)-P(1) | 119.67(5) |
| C(4)-Ru(1)-P(1) | 44.79(5) | C(4)-P(1)-C(1) | 89.8(1) |
| C(4)-P(1)-Ru(1) | 62.71(6) | C(1)-P(1)-Ru(1) | 61.56(6) |
| C(2)-C(1)-C(15) | 126.7(2) | C(2)-C(1)-P(1) | 112.4(1) |
| C(15)-C(1)-P(1) | 120.8(1) | C(2)-C(1)-Ru(1) | 69.9(1) |
| C(15)-C(1)-Ru(1) | 126.8(1) | P(1)-C(1)-Ru(1) | 73.29(6) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 112.1(2) | C(1)-C(2)-C(21) | 125.0(2) |
| C(3)-C(2)-C(21) | 122.9(2) | C(1)-C(2)-Ru(1) | 72.1(1) |
| C(3)-C(2)-Ru(1) | 71.3(1) | C(21)-C(2)-Ru(1) | 125.1(1) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 112.7(2) | C(4)-C(3)-C(22) | 122.8(2) |
| C(2)-C(3)-C(22) | 124.4(2) | C(4)-C(3)-Ru(1) | 73.4(1) |
| C(2)-C(3)-Ru(1) | 70.6(1) | C(22)-C(3)-Ru(1) | 126.8(1) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 123.7(2) | C(3)-C(4)-P(1) | 113.0(1) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 122.1(1) | C(3)-C(4)-Ru(1) | 69.4(1) |
| C(5)-C(4)-Ru(1) | 136.6(1) | P(1)-C(4)-Ru(1) | 72.50(6) |
| C(14)-C(2)-C(6) | 118.4(2) | C(14)-C(5)-C(4) | 122.9(2) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 118.4(2) | C(7)-C(6)-C(5) | 122.2(2) |
| C(7)-C(6)-C(11) | 117.8(2) | C(5)-C(6)-C(11) | 119.9(2) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 121.4(2) | C(7)-C(8)-C(9) | 120.3(2) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 119.9(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 121.6(2) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 122.1(2) | C(10)-C(11)-C(6) | 119.0(2) |
| C(12)-C(11)-C(6) | 118.9(2) | C(13)-C(12)-C(11) | 120.7(2) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 119.9(2) | O(1)-C(14)-C(5) | 122.8(2) |
| O(1)-C(14)-C(13) | 115.2(2) | C(5)-C(14)-C(13) | 122.1(2) |
| C(20)-C(15)-C(16) | 118.1(2) | C(20)-C(15)-C(1) | 121.7(2) |
| C(16)-C(15)-C(1) | 119.9(2) | C(17)-C(16)-C(15) | 121.2(2) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 119.9(2) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.6(2) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 120.4(2) | C(19)-C(20)-C(15) | 120.6(2) |
| C(24)-C(23)-C(27) | 108.0(2) | C(24)-C(23)-C(28) | 126.7(2) |
| C(27)-C(23)-C(28) | 125.2(2) | C(24)-C(23)-Ru(1) | 71.3(1) |
| C(27)-C(23)-Ru(1) | 70.4(1) | C(28)-C(23)-Ru(1) | 127.5(1) |
| C(25)-C(24)-C(23) | 108.0(2) | C(25)-C(24)-C(29) | 126.4(2) |
| C(23)-C(24)-C(29) | 125.2(2) | C(25)-C(24)-Ru(1) | 71.9(1) |
| C(23)-C(24)-Ru(1) | 70.8(1) | C(29)-C(24)-Ru(1) | 127.9(1) |
| C(24)-C(25)-C(26) | 108.2(2) | C(24)-C(25)-C(30) | 127.0(2) |
| C(26)-C(25)-C(30) | 123.7(2) | C(24)-C(25)-Ru(1) | 70.4(1) |
| C(26)-C(25)-Ru(1) | 70.3(1) | C(30)-C(25)-Ru(1) | 134.2(1) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 107.8(2) | C(27)-C(26)-C(31) | 127.2(2) |
| C(25)-C(26)-C(31) | 124.6(2) | C(27)-C(26)-Ru(1) | 70.3(1) |
| C(25)-C(26)-Ru(1) | 71.8(1) | C(31)-C(26)-Ru(1) | 129.8(1) |
| C(26)-C(27)-C(23) | 107.9(2) | C(26)-C(27)-C(32) | 125.4(2) |
| C(23)-C(27)-C(32) | 126.6(2) | C(26)-C(27)-Ru(1) | 71.6(1) |
| C(23)-C(27)-Ru(1) | 71.3(1) | C(32)-C(27)-Ru(1) | 125.4(1) |

Crystal data for rusru

| | |
|------------------------|--|
| Compound | rusru |
| Molecular formula | C ₄₆ H ₅₆ P ₂ Ru ₂ S |
| Molecular weight | 905.05 |
| Crystal habit | pale yellow block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.24x0.22x0.20 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a(Å) | 15.6310(10) |
| b(Å) | 15.6480(10) |
| c(Å) | 17.3000(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 4231.5(5) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.421 |
| F(000) | 1864 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.869 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.8185 min, 0.8453 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -22 21 ; -22 20 ; -14 24 |

| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 29121 |
| Unique data | 12309 |
| Rint | 0.0258 |
| Reflections used | 11233 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 475 |
| Reflections / parameter | 23 |
| wR2 | 0.0655 |
| R1 | 0.0292 |
| Flack's parameter | -0.033(16) |
| Weights a, b | 0.0334 ; 0.0000 |
| GoF | 1.033 |
| difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 0.648(0.071) / -0.689(0.071) |

Table 9. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rusru

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|-----------|
| Ru(1)-C(28) | 2.169(2) | Ru(1)-C(27) | 2.179(2) |
| Ru(1)-C(29) | 2.182(2) | Ru(1)-C(4) | 2.182(2) |
| Ru(1)-C(3) | 2.190(2) | Ru(1)-C(2) | 2.196(2) |
| Ru(1)-C(31) | 2.198(2) | Ru(1)-C(30) | 2.200(2) |
| Ru(1)-C(1) | 2.213(2) | Ru(1)-P(1) | 2.4014(6) |
| Ru(2)-C(38) | 2.171(2) | Ru(2)-C(37) | 2.179(2) |
| Ru(2)-C(39) | 2.181(2) | Ru(2)-C(8) | 2.185(2) |
| Ru(2)-C(41) | 2.189(2) | Ru(2)-C(40) | 2.201(2) |
| Ru(2)-C(7) | 2.202(2) | Ru(2)-C(9) | 2.207(2) |
| Ru(2)-C(10) | 2.235(2) | Ru(2)-P(2) | 2.3932(6) |
| S(1)-C(5) | 1.822(2) | S(1)-C(6) | 1.833(2) |
| P(1)-C(4) | 1.781(2) | P(1)-C(1) | 1.793(2) |
| P(2)-C(7) | 1.780(2) | P(2)-C(10) | 1.788(2) |
| C(1)-C(2) | 1.429(3) | C(1)-C(11) | 1.483(3) |
| C(2)-C(3) | 1.441(3) | C(2)-C(17) | 1.502(3) |
| C(3)-C(4) | 1.423(3) | C(3)-C(18) | 1.505(3) |
| C(4)-C(5) | 1.499(3) | C(6)-C(7) | 1.502(3) |
| C(7)-C(8) | 1.433(3) | C(8)-C(9) | 1.432(3) |
| C(8)-C(19) | 1.505(3) | C(9)-C(10) | 1.438(3) |
| C(9)-C(20) | 1.503(3) | C(10)-C(21) | 1.483(3) |
| C(11)-C(16) | 1.391(3) | C(11)-C(12) | 1.399(3) |
| C(12)-C(13) | 1.381(3) | C(13)-C(14) | 1.390(4) |
| C(14)-C(15) | 1.367(4) | C(15)-C(16) | 1.393(3) |
| C(21)-C(22) | 1.391(3) | C(21)-C(26) | 1.402(3) |
| C(22)-C(23) | 1.389(3) | C(23)-C(24) | 1.382(4) |
| C(24)-C(25) | 1.384(4) | C(25)-C(26) | 1.390(3) |
| C(27)-C(31) | 1.425(4) | C(27)-C(28) | 1.440(3) |
| C(27)-C(32) | 1.501(4) | C(28)-C(29) | 1.425(4) |
| C(28)-C(33) | 1.493(4) | C(29)-C(30) | 1.437(4) |
| C(29)-C(34) | 1.496(4) | C(30)-C(31) | 1.426(4) |
| C(30)-C(35) | 1.490(4) | C(31)-C(36) | 1.489(4) |
| C(37)-C(41) | 1.432(3) | C(37)-C(38) | 1.437(3) |
| C(37)-C(42) | 1.496(3) | C(38)-C(39) | 1.434(3) |
| C(38)-C(43) | 1.488(3) | C(39)-C(40) | 1.422(3) |
| C(39)-C(44) | 1.503(3) | C(40)-C(41) | 1.433(3) |
| C(40)-C(45) | 1.506(3) | C(41)-C(46) | 1.508(4) |
| C(28)-Ru(1)-C(27) | 38.69(8) | C(28)-Ru(1)-C(29) | 38.2(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(29) | 64.2(1) | C(28)-Ru(1)-C(4) | 112.1(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(4) | 138.1(1) | C(29)-Ru(1)-C(4) | 114.2(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(3) | 133.3(1) | C(27)-Ru(1)-C(3) | 172.0(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(3) | 109.7(1) | C(4)-Ru(1)-C(3) | 38.0(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(2) | 168.6(1) | C(27)-Ru(1)-C(2) | 149.6(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(2) | 131.2(1) | C(4)-Ru(1)-C(2) | 65.78(8) |

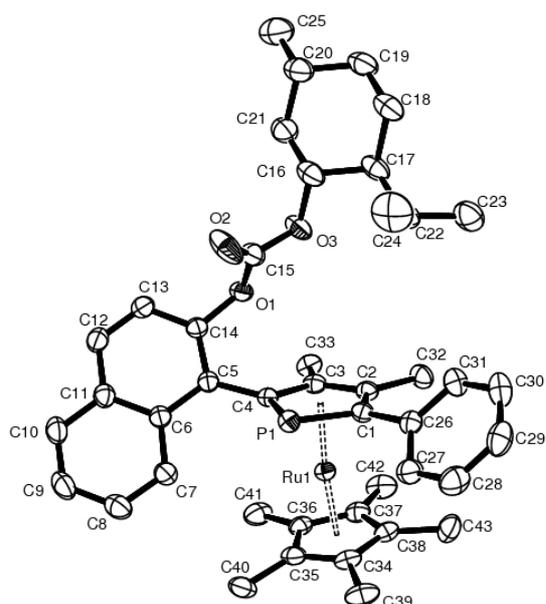
Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(3)-Ru(1)-C(2) | 38.36(8) | C(28)-Ru(1)-C(31) | 64.0(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(31) | 38.0(1) | C(29)-Ru(1)-C(31) | 63.8(1) |
| C(4)-Ru(1)-C(31) | 175.9(1) | C(3)-Ru(1)-C(31) | 145.6(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(31) | 118.3(1) | C(28)-Ru(1)-C(30) | 64.0(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(30) | 63.7(1) | C(29)-Ru(1)-C(30) | 38.3(1) |
| C(4)-Ru(1)-C(30) | 142.6(1) | C(3)-Ru(1)-C(30) | 115.2(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(30) | 110.3(1) | C(31)-Ru(1)-C(30) | 37.8(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(1) | 153.3(1) | C(27)-Ru(1)-C(1) | 121.7(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(1) | 167.3(1) | C(4)-Ru(1)-C(1) | 69.80(8) |
| C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.42(8) | C(2)-Ru(1)-C(1) | 37.82(8) |
| C(31)-Ru(1)-C(1) | 112.98(8) | C(30)-Ru(1)-C(1) | 131.5(1) |
| C(28)-Ru(1)-P(1) | 115.57(7) | C(27)-Ru(1)-P(1) | 110.48(7) |
| C(29)-Ru(1)-P(1) | 145.95(7) | C(4)-Ru(1)-P(1) | 45.42(6) |
| C(3)-Ru(1)-P(1) | 71.38(6) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 71.53(6) |
| C(31)-Ru(1)-P(1) | 134.20(8) | C(30)-Ru(1)-P(1) | 171.95(8) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.51(6) | C(38)-Ru(2)-C(37) | 38.6(1) |
| C(38)-Ru(2)-C(39) | 38.5(1) | C(37)-Ru(2)-C(39) | 64.4(1) |
| C(38)-Ru(2)-C(8) | 126.6(1) | C(37)-Ru(2)-C(8) | 107.79(8) |
| C(39)-Ru(2)-C(8) | 163.7(1) | C(38)-Ru(2)-C(41) | 64.2(1) |
| C(37)-Ru(2)-C(41) | 38.3(1) | C(39)-Ru(2)-C(41) | 64.1(1) |
| C(8)-Ru(2)-C(41) | 119.6(1) | C(38)-Ru(2)-C(40) | 63.7(1) |
| C(37)-Ru(2)-C(40) | 63.8(1) | C(39)-Ru(2)-C(40) | 37.9(1) |
| C(8)-Ru(2)-C(40) | 153.7(1) | C(41)-Ru(2)-C(40) | 38.1(1) |
| C(38)-Ru(2)-C(7) | 109.07(8) | C(37)-Ru(2)-C(7) | 117.22(8) |
| C(39)-Ru(2)-C(7) | 130.6(1) | C(8)-Ru(2)-C(7) | 38.13(8) |
| C(41)-Ru(2)-C(7) | 149.4(1) | C(40)-Ru(2)-C(7) | 168.1(1) |
| C(38)-Ru(2)-C(9) | 161.1(1) | C(37)-Ru(2)-C(9) | 125.9(1) |
| C(39)-Ru(2)-C(9) | 158.1(1) | C(8)-Ru(2)-C(9) | 38.06(8) |
| C(41)-Ru(2)-C(9) | 110.6(1) | C(40)-Ru(2)-C(9) | 124.6(1) |
| C(7)-Ru(2)-C(9) | 65.38(8) | C(38)-Ru(2)-C(10) | 159.82(8) |
| C(37)-Ru(2)-C(10) | 160.8(1) | C(39)-Ru(2)-C(10) | 126.79(8) |
| C(8)-Ru(2)-C(10) | 65.21(8) | C(41)-Ru(2)-C(10) | 127.7(1) |
| C(40)-Ru(2)-C(10) | 113.93(8) | C(7)-Ru(2)-C(10) | 69.27(8) |
| C(9)-Ru(2)-C(10) | 37.77(8) | C(38)-Ru(2)-P(2) | 118.59(6) |
| C(37)-Ru(2)-P(2) | 152.22(7) | C(39)-Ru(2)-P(2) | 108.21(7) |
| C(8)-Ru(2)-P(2) | 71.62(6) | C(41)-Ru(2)-P(2) | 165.11(7) |
| C(40)-Ru(2)-P(2) | 128.08(7) | C(7)-Ru(2)-P(2) | 45.34(6) |
| C(9)-Ru(2)-P(2) | 71.43(6) | C(10)-Ru(2)-P(2) | 45.28(6) |
| C(5)-S(1)-C(6) | 98.9(1) | C(4)-P(1)-C(1) | 89.4(1) |
| C(4)-P(1)-Ru(1) | 60.78(7) | C(1)-P(1)-Ru(1) | 61.69(7) |
| C(7)-P(2)-C(10) | 90.0(1) | C(7)-P(2)-Ru(2) | 61.63(7) |
| C(10)-P(2)-Ru(2) | 62.68(7) | C(2)-C(1)-C(11) | 126.8(2) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 112.8(2) | C(11)-C(1)-P(1) | 120.3(2) |
| C(2)-C(1)-Ru(1) | 70.4(1) | C(11)-C(1)-Ru(1) | 127.2(2) |
| P(1)-C(1)-Ru(1) | 72.80(7) | C(1)-C(2)-C(3) | 112.0(2) |
| C(1)-C(2)-C(17) | 124.9(2) | C(3)-C(2)-C(17) | 123.1(2) |
| C(1)-C(2)-Ru(1) | 71.7(1) | C(3)-C(2)-Ru(1) | 70.6(1) |
| C(17)-C(2)-Ru(1) | 126.0(2) | C(4)-C(3)-C(2) | 112.2(2) |
| C(4)-C(3)-C(18) | 124.0(2) | C(2)-C(3)-C(18) | 123.7(2) |
| C(4)-C(3)-Ru(1) | 70.7(1) | C(2)-C(3)-Ru(1) | 71.0(1) |
| C(18)-C(3)-Ru(1) | 126.7(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 123.8(2) |
| C(3)-C(4)-P(1) | 113.3(2) | C(5)-C(4)-P(1) | 122.8(2) |
| C(3)-C(4)-Ru(1) | 71.3(1) | C(5)-C(4)-Ru(1) | 122.2(2) |
| P(1)-C(4)-Ru(1) | 73.81(8) | C(4)-C(5)-S(1) | 111.4(2) |
| C(7)-C(6)-S(1) | 113.0(2) | C(8)-C(7)-C(6) | 123.2(2) |
| C(8)-C(7)-P(2) | 112.9(2) | C(6)-C(7)-P(2) | 123.9(2) |
| C(8)-C(7)-Ru(2) | 70.3(1) | C(6)-C(7)-Ru(2) | 124.8(2) |
| P(2)-C(7)-Ru(2) | 73.03(7) | C(9)-C(8)-C(7) | 112.4(2) |
| C(9)-C(8)-C(19) | 123.9(2) | C(7)-C(8)-C(19) | 123.6(2) |
| C(9)-C(8)-Ru(2) | 71.8(1) | C(7)-C(8)-Ru(2) | 71.6(1) |
| C(19)-C(8)-Ru(2) | 127.0(2) | C(8)-C(9)-C(10) | 112.2(2) |
| C(8)-C(9)-C(20) | 122.4(2) | C(10)-C(9)-C(20) | 125.2(2) |
| C(8)-C(9)-Ru(2) | 70.1(1) | C(10)-C(9)-Ru(2) | 72.2(1) |
| C(20)-C(9)-Ru(2) | 129.5(2) | C(9)-C(10)-C(21) | 124.5(2) |
| C(9)-C(10)-P(2) | 112.5(2) | C(21)-C(10)-P(2) | 122.9(2) |
| C(9)-C(10)-Ru(2) | 70.1(1) | C(21)-C(10)-Ru(2) | 128.9(2) |
| P(2)-C(10)-Ru(2) | 72.04(7) | C(16)-C(11)-C(12) | 117.8(2) |
| C(16)-C(11)-C(1) | 121.9(2) | C(12)-C(11)-C(1) | 120.1(2) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 120.9(3) | C(12)-C(13)-C(14) | 120.2(3) |
| C(15)-C(14)-C(13) | 119.9(2) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.1(3) |
| C(11)-C(16)-C(15) | 121.1(3) | C(22)-C(21)-C(26) | 118.3(2) |
| C(22)-C(21)-C(10) | 122.7(2) | C(26)-C(21)-C(10) | 119.0(2) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 120.4(2) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.7(2) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 119.9(2) | C(24)-C(25)-C(26) | 119.5(2) |
| C(25)-C(26)-C(21) | 121.2(2) | C(31)-C(27)-C(28) | 107.7(2) |
| C(31)-C(27)-C(32) | 126.0(2) | C(28)-C(27)-C(32) | 126.2(2) |
| C(31)-C(27)-Ru(1) | 71.7(1) | C(28)-C(27)-Ru(1) | 70.3(1) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(32)-C(27)-Ru(1) | 126.7(2) | C(29)-C(28)-C(27) | 108.0(2) |
| C(29)-C(28)-C(33) | 125.9(2) | C(27)-C(28)-C(33) | 126.0(2) |
| C(29)-C(28)-Ru(1) | 71.4(1) | C(27)-C(28)-Ru(1) | 71.0(1) |
| C(33)-C(28)-Ru(1) | 125.9(2) | C(28)-C(29)-C(30) | 107.9(2) |
| C(28)-C(29)-C(34) | 125.3(3) | C(30)-C(29)-C(34) | 126.6(3) |
| C(28)-C(29)-Ru(1) | 70.4(1) | C(30)-C(29)-Ru(1) | 71.6(1) |
| C(34)-C(29)-Ru(1) | 127.3(2) | C(31)-C(30)-C(29) | 107.9(2) |
| C(31)-C(30)-C(35) | 126.6(3) | C(29)-C(30)-C(35) | 125.4(3) |
| C(31)-C(30)-Ru(1) | 71.0(1) | C(29)-C(30)-Ru(1) | 70.2(1) |
| C(35)-C(30)-Ru(1) | 127.7(2) | C(27)-C(31)-C(30) | 108.4(2) |
| C(27)-C(31)-C(36) | 125.9(3) | C(30)-C(31)-C(36) | 125.6(3) |
| C(27)-C(31)-Ru(1) | 70.3(1) | C(30)-C(31)-Ru(1) | 71.2(1) |
| C(36)-C(31)-Ru(1) | 127.0(2) | C(41)-C(37)-C(38) | 107.8(2) |
| C(41)-C(37)-C(42) | 125.7(2) | C(38)-C(37)-C(42) | 126.3(2) |
| C(41)-C(37)-Ru(2) | 71.3(1) | C(38)-C(37)-Ru(2) | 70.4(1) |
| C(42)-C(37)-Ru(2) | 127.6(2) | C(39)-C(38)-C(37) | 108.1(2) |
| C(39)-C(38)-C(43) | 126.5(2) | C(37)-C(38)-C(43) | 125.3(2) |
| C(39)-C(38)-Ru(2) | 71.1(1) | C(37)-C(38)-Ru(2) | 71.0(1) |
| C(43)-C(38)-Ru(2) | 126.7(2) | C(40)-C(39)-C(38) | 107.8(2) |
| C(40)-C(39)-C(44) | 126.0(2) | C(38)-C(39)-C(44) | 126.0(2) |
| C(40)-C(39)-Ru(2) | 71.8(1) | C(38)-C(39)-Ru(2) | 70.4(1) |
| C(44)-C(39)-Ru(2) | 126.8(2) | C(39)-C(40)-C(41) | 108.6(2) |
| C(39)-C(40)-C(45) | 125.8(2) | C(41)-C(40)-C(45) | 125.4(2) |
| C(39)-C(40)-Ru(2) | 70.3(1) | C(41)-C(40)-Ru(2) | 70.5(1) |
| C(45)-C(40)-Ru(2) | 129.6(2) | C(37)-C(41)-C(40) | 107.8(2) |
| C(37)-C(41)-C(46) | 125.2(2) | C(40)-C(41)-C(46) | 126.9(2) |
| C(37)-C(41)-Ru(2) | 70.5(1) | C(40)-C(41)-Ru(2) | 71.4(1) |
| C(46)-C(41)-Ru(2) | 126.7(2) | | |

Crystal data for rumencarbo



| | |
|------------------------|--|
| Compound | rumencarbo |
| Molecular formula | C ₄₃ H ₅₁ O ₃ PRu |
| Molecular weight | 747.88 |
| Crystal habit | light yellow needle |
| Crystal dimensions(mm) | 0.23x0.10x0.10 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P212121 |
| a(Å) | 8.8870(10) |
| b(Å) | 13.1890(10) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | |
|---|-------------------------------------|
| c(Å) | 32.315(2) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 90.00 |
| γ (°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 3787.7(6) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.312 |
| F(000) | 1568 |
| μ (cm ⁻¹) | 0.494 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.8949 min, 0.9523 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoK α |
| λ (Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -12 12 ; -18 18 ; -45 45 |
| Reflections measured | 10240 |
| Unique data | 10240 |
| Rint | 0.0000 |
| Reflections used | 9641 |
| Criterion | $I > 2\sigma$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 443 |
| Reflections / parameter | 21 |
| wR2 | 0.0855 |
| R1 | 0.0321 |
| Flack's parameter | -0.052(18) |
| Weights a, b | 0.0480 ; 0.7758 |
| GoF | 1.045 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.982(0.059) / -0.593(0.059) |

Bond lengths (Å) and angles (deg) for rumencarbo

| | | | |
|-------------|----------|-------------|-----------|
| Ru(1)-C(38) | 2.175(2) | Ru(1)-C(2) | 2.184(2) |
| Ru(1)-C(37) | 2.198(2) | Ru(1)-C(3) | 2.200(2) |
| Ru(1)-C(1) | 2.200(2) | Ru(1)-C(34) | 2.201(2) |
| Ru(1)-C(36) | 2.202(2) | Ru(1)-C(35) | 2.216(2) |
| Ru(1)-C(4) | 2.264(2) | Ru(1)-P(1) | 2.4202(6) |
| P(1)-C(1) | 1.782(2) | P(1)-C(4) | 1.788(2) |
| O(1)-C(15) | 1.336(3) | O(1)-C(14) | 1.407(3) |
| O(2)-C(15) | 1.185(3) | O(3)-C(15) | 1.331(3) |
| O(3)-C(16) | 1.464(3) | C(1)-C(2) | 1.426(3) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| C(1)-C(26) | 1.486(3) | C(2)-C(3) | 1.423(3) |
| C(2)-C(32) | 1.518(3) | C(3)-C(4) | 1.434(3) |
| C(3)-C(33) | 1.509(3) | C(4)-C(5) | 1.493(3) |
| C(5)-C(14) | 1.379(3) | C(5)-C(6) | 1.435(3) |
| C(6)-C(7) | 1.422(3) | C(6)-C(11) | 1.430(3) |
| C(7)-C(8) | 1.375(3) | C(7)-H(7) | 0.9500 |
| C(8)-C(9) | 1.389(4) | C(8)-H(8) | 0.9500 |
| C(9)-C(10) | 1.380(4) | C(9)-H(9) | 0.9500 |
| C(10)-C(11) | 1.414(3) | C(10)-H(10) | 0.9500 |
| C(11)-C(12) | 1.424(3) | C(12)-C(13) | 1.352(4) |
| C(12)-H(12) | 0.9500 | C(13)-C(14) | 1.410(3) |
| C(13)-H(13) | 0.9500 | C(16)-C(21) | 1.525(4) |
| C(16)-C(17) | 1.526(4) | C(16)-H(16) | 1.0000 |
| C(17)-C(22) | 1.529(4) | C(17)-C(18) | 1.535(4) |
| C(17)-H(17) | 1.0000 | C(18)-C(19) | 1.527(4) |
| C(18)-H(18A) | 0.9900 | C(18)-H(18B) | 0.9900 |
| C(19)-C(20) | 1.526(4) | C(19)-H(19A) | 0.9900 |
| C(19)-H(19B) | 0.9900 | C(20)-C(21) | 1.524(4) |
| C(20)-C(25) | 1.531(5) | C(20)-H(20) | 1.0000 |
| C(21)-H(21A) | 0.9900 | C(21)-H(21B) | 0.9900 |
| C(22)-C(23) | 1.526(5) | C(22)-C(24) | 1.526(4) |
| C(22)-H(22) | 1.0000 | C(23)-H(23A) | 0.9800 |
| C(23)-H(23B) | 0.9800 | C(23)-H(23C) | 0.9800 |
| C(24)-H(24A) | 0.9800 | C(24)-H(24B) | 0.9800 |
| C(24)-H(24C) | 0.9800 | C(25)-H(25A) | 0.9800 |
| C(25)-H(25B) | 0.9800 | C(25)-H(25C) | 0.9800 |
| C(26)-C(31) | 1.389(3) | C(26)-C(27) | 1.391(4) |
| C(27)-C(28) | 1.394(4) | C(27)-H(27) | 0.9500 |
| C(28)-C(29) | 1.381(4) | C(28)-H(28) | 0.9500 |
| C(29)-C(30) | 1.373(5) | C(29)-H(29) | 0.9500 |
| C(30)-C(31) | 1.396(4) | C(30)-H(30) | 0.9500 |
| C(31)-H(31) | 0.9500 | C(32)-H(32A) | 0.9800 |
| C(32)-H(32B) | 0.9800 | C(32)-H(32C) | 0.9800 |
| C(33)-H(33A) | 0.9800 | C(33)-H(33B) | 0.9800 |
| C(33)-H(33C) | 0.9800 | C(34)-C(38) | 1.422(3) |
| C(34)-C(35) | 1.434(4) | C(34)-C(39) | 1.499(3) |
| C(35)-C(36) | 1.433(3) | C(35)-C(40) | 1.498(4) |
| C(36)-C(37) | 1.444(4) | C(36)-C(41) | 1.496(3) |
| C(37)-C(38) | 1.421(3) | C(37)-C(42) | 1.488(3) |
| C(38)-C(43) | 1.516(4) | C(39)-H(39A) | 0.9800 |
| C(39)-H(39B) | 0.9800 | C(39)-H(39C) | 0.9800 |
| C(40)-H(40A) | 0.9800 | C(40)-H(40B) | 0.9800 |
| C(40)-H(40C) | 0.9800 | C(41)-H(41A) | 0.9800 |
| C(41)-H(41B) | 0.9800 | C(41)-H(41C) | 0.9800 |
| C(42)-H(42A) | 0.9800 | C(42)-H(42B) | 0.9800 |
| C(42)-H(42C) | 0.9800 | C(43)-H(43A) | 0.9800 |
| C(43)-H(43B) | 0.9800 | C(43)-H(43C) | 0.9800 |

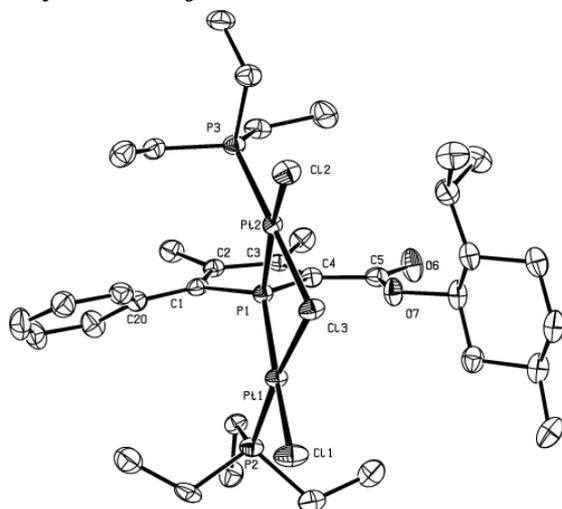
| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(38)-Ru(1)-C(2) | 108.0(1) | C(38)-Ru(1)-C(37) | 37.9(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(37) | 107.5(1) | C(38)-Ru(1)-C(3) | 132.3(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(3) | 37.9(1) | C(37)-Ru(1)-C(3) | 108.14(8) |
| C(38)-Ru(1)-C(1) | 110.4(1) | C(2)-Ru(1)-C(1) | 37.95(8) |
| C(37)-Ru(1)-C(1) | 133.5(1) | C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.21(8) |
| C(38)-Ru(1)-C(34) | 37.9(1) | C(2)-Ru(1)-C(34) | 137.2(1) |
| C(37)-Ru(1)-C(34) | 63.4(1) | C(3)-Ru(1)-C(34) | 170.1(1) |
| C(1)-Ru(1)-C(34) | 116.2(1) | C(38)-Ru(1)-C(36) | 63.8(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(36) | 136.2(1) | C(37)-Ru(1)-C(36) | 38.3(1) |
| C(3)-Ru(1)-C(36) | 113.58(8) | C(1)-Ru(1)-C(36) | 171.7(1) |
| C(34)-Ru(1)-C(36) | 63.5(1) | C(38)-Ru(1)-C(35) | 63.5(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(35) | 170.67(8) | C(37)-Ru(1)-C(35) | 63.5(1) |
| C(3)-Ru(1)-C(35) | 144.9(1) | C(1)-Ru(1)-C(35) | 146.58(8) |
| C(34)-Ru(1)-C(35) | 37.9(1) | C(36)-Ru(1)-C(35) | 37.8(1) |
| C(38)-Ru(1)-C(4) | 169.55(8) | C(2)-Ru(1)-C(4) | 64.50(8) |
| C(37)-Ru(1)-C(4) | 135.05(8) | C(3)-Ru(1)-C(4) | 37.44(8) |
| C(1)-Ru(1)-C(4) | 68.69(8) | C(34)-Ru(1)-C(4) | 152.3(1) |
| C(36)-Ru(1)-C(4) | 115.77(8) | C(35)-Ru(1)-C(4) | 123.3(1) |
| C(38)-Ru(1)-P(1) | 141.96(7) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 70.94(6) |
| C(37)-Ru(1)-P(1) | 178.44(7) | C(3)-Ru(1)-P(1) | 70.86(5) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.06(6) | C(34)-Ru(1)-P(1) | 117.48(6) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| C(36)-Ru(1)-P(1) | 143.09(7) | C(35)-Ru(1)-P(1) | 118.01(6) |
| C(4)-Ru(1)-P(1) | 44.73(6) | C(1)-P(1)-C(4) | 89.8(1) |
| C(1)-P(1)-Ru(1) | 60.93(7) | C(4)-P(1)-Ru(1) | 63.00(7) |
| C(15)-O(1)-C(14) | 116.1(2) | C(15)-O(3)-C(16) | 116.3(2) |
| C(2)-C(1)-C(26) | 127.0(2) | C(2)-C(1)-P(1) | 112.8(2) |
| C(26)-C(1)-P(1) | 120.0(2) | C(2)-C(1)-Ru(1) | 70.4(1) |
| C(26)-C(1)-Ru(1) | 127.8(2) | P(1)-C(1)-Ru(1) | 74.02(8) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 112.7(2) | C(3)-C(2)-C(32) | 122.6(2) |
| C(1)-C(2)-C(32) | 124.7(2) | C(3)-C(2)-Ru(1) | 71.7(1) |
| C(1)-C(2)-Ru(1) | 71.7(1) | C(32)-C(2)-Ru(1) | 125.9(2) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 112.4(2) | C(2)-C(3)-C(33) | 123.3(2) |
| C(4)-C(3)-C(33) | 124.3(2) | C(2)-C(3)-Ru(1) | 70.4(1) |
| C(4)-C(3)-Ru(1) | 73.7(1) | C(33)-C(3)-Ru(1) | 123.0(1) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 125.6(2) | C(3)-C(4)-P(1) | 112.4(2) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 120.4(2) | C(3)-C(4)-Ru(1) | 68.9(1) |
| C(5)-C(4)-Ru(1) | 138.7(2) | P(1)-C(4)-Ru(1) | 72.27(8) |
| C(14)-C(5)-C(6) | 116.2(2) | C(14)-C(5)-C(4) | 118.5(2) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 124.6(2) | C(7)-C(6)-C(11) | 117.6(2) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 121.8(2) | C(11)-C(6)-C(5) | 120.6(2) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 120.8(3) | C(8)-C(7)-H(7) | 119.6 |
| C(6)-C(7)-H(7) | 119.6 | C(7)-C(8)-C(9) | 121.2(3) |
| C(7)-C(8)-H(8) | 119.4 | C(9)-C(8)-H(8) | 119.4 |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.3(2) | C(10)-C(9)-H(9) | 119.8 |
| C(8)-C(9)-H(9) | 119.8 | C(9)-C(10)-C(11) | 120.0(2) |
| C(9)-C(10)-H(10) | 120.0 | C(11)-C(10)-H(10) | 120.0 |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.8(2) | C(10)-C(11)-C(6) | 120.1(2) |
| C(12)-C(11)-C(6) | 119.1(2) | C(13)-C(12)-C(11) | 120.4(2) |
| C(13)-C(12)-H(12) | 119.8 | C(11)-C(12)-H(12) | 119.8 |
| C(12)-C(13)-C(14) | 119.7(2) | C(12)-C(13)-H(13) | 120.2 |
| C(14)-C(13)-H(13) | 120.2 | C(5)-C(14)-O(1) | 119.3(2) |
| C(5)-C(14)-C(13) | 124.0(2) | O(1)-C(14)-C(13) | 116.7(2) |
| O(2)-C(15)-O(3) | 127.4(2) | O(2)-C(15)-O(1) | 126.2(2) |
| O(3)-C(15)-O(1) | 106.4(2) | O(3)-C(16)-C(21) | 106.0(2) |
| O(3)-C(16)-C(17) | 108.0(2) | C(21)-C(16)-C(17) | 113.3(2) |
| O(3)-C(16)-H(16) | 109.8 | C(21)-C(16)-H(16) | 109.8 |
| C(17)-C(16)-H(16) | 109.8 | C(16)-C(17)-C(22) | 113.2(2) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 106.9(2) | C(22)-C(17)-C(18) | 114.7(2) |
| C(16)-C(17)-H(17) | 107.2 | C(22)-C(17)-H(17) | 107.2 |
| C(18)-C(17)-H(17) | 107.2 | C(19)-C(18)-C(17) | 111.8(2) |
| C(19)-C(18)-H(18A) | 109.2 | C(17)-C(18)-H(18A) | 109.2 |
| C(19)-C(18)-H(18B) | 109.2 | C(17)-C(18)-H(18B) | 109.2 |
| H(18A)-C(18)-H(18B) | 107.9 | C(20)-C(19)-C(18) | 112.7(2) |
| C(20)-C(19)-H(19A) | 109.1 | C(18)-C(19)-H(19A) | 109.1 |
| C(20)-C(19)-H(19B) | 109.1 | C(18)-C(19)-H(19B) | 109.1 |
| H(19A)-C(19)-H(19B) | 107.8 | C(21)-C(20)-C(19) | 109.3(2) |
| C(21)-C(20)-C(25) | 110.0(3) | C(19)-C(20)-C(25) | 111.7(3) |
| C(21)-C(20)-H(20) | 108.6 | C(19)-C(20)-H(20) | 108.6 |
| C(25)-C(20)-H(20) | 108.6 | C(20)-C(21)-C(16) | 113.5(3) |
| C(20)-C(21)-H(21A) | 108.9 | C(16)-C(21)-H(21A) | 108.9 |
| C(20)-C(21)-H(21B) | 108.9 | C(16)-C(21)-H(21B) | 108.9 |
| H(21A)-C(21)-H(21B) | 107.7 | C(23)-C(22)-C(24) | 109.0(3) |
| C(23)-C(22)-C(17) | 111.2(2) | C(24)-C(22)-C(17) | 114.0(3) |
| C(23)-C(22)-H(22) | 107.5 | C(24)-C(22)-H(22) | 107.5 |
| C(17)-C(22)-H(22) | 107.5 | C(22)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| C(22)-C(23)-H(23B) | 109.5 | H(23A)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| C(22)-C(23)-H(23C) | 109.5 | H(23A)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| H(23B)-C(23)-H(23C) | 109.5 | C(22)-C(24)-H(24A) | 109.5 |
| C(22)-C(24)-H(24B) | 109.5 | H(24A)-C(24)-H(24B) | 109.5 |
| C(22)-C(24)-H(24C) | 109.5 | H(24A)-C(24)-H(24C) | 109.5 |
| H(24B)-C(24)-H(24C) | 109.5 | C(20)-C(25)-H(25A) | 109.5 |
| C(20)-C(25)-H(25B) | 109.5 | H(25A)-C(25)-H(25B) | 109.5 |
| C(20)-C(25)-H(25C) | 109.5 | H(25A)-C(25)-H(25C) | 109.5 |
| H(25B)-C(25)-H(25C) | 109.5 | C(31)-C(26)-C(27) | 118.9(2) |
| C(31)-C(26)-C(1) | 121.0(2) | C(27)-C(26)-C(1) | 119.8(2) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 120.7(3) | C(26)-C(27)-H(27) | 119.6 |
| C(28)-C(27)-H(27) | 119.6 | C(29)-C(28)-C(27) | 119.8(3) |
| C(29)-C(28)-H(28) | 120.1 | C(27)-C(28)-H(28) | 120.1 |
| C(30)-C(29)-C(28) | 119.9(3) | C(30)-C(29)-H(29) | 120.1 |
| C(28)-C(29)-H(29) | 120.1 | C(29)-C(30)-C(31) | 120.7(3) |
| C(29)-C(30)-H(30) | 119.7 | C(31)-C(30)-H(30) | 119.7 |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| C(26)-C(31)-C(30) | 120.0(3) | C(26)-C(31)-H(31) | 120.0 |
| C(30)-C(31)-H(31) | 120.0 | C(2)-C(32)-H(32A) | 109.5 |
| C(2)-C(32)-H(32B) | 109.5 | H(32A)-C(32)-H(32B) | 109.5 |
| C(2)-C(32)-H(32C) | 109.5 | H(32A)-C(32)-H(32C) | 109.5 |
| H(32B)-C(32)-H(32C) | 109.5 | C(3)-C(33)-H(33A) | 109.5 |
| C(3)-C(33)-H(33B) | 109.5 | H(33A)-C(33)-H(33B) | 109.5 |
| C(3)-C(33)-H(33C) | 109.5 | H(33A)-C(33)-H(33C) | 109.5 |
| H(33B)-C(33)-H(33C) | 109.5 | C(38)-C(34)-C(35) | 108.0(2) |
| C(38)-C(34)-C(39) | 126.2(2) | C(35)-C(34)-C(39) | 125.4(2) |
| C(38)-C(34)-Ru(1) | 70.0(1) | C(35)-C(34)-Ru(1) | 71.6(1) |
| C(39)-C(34)-Ru(1) | 129.9(2) | C(36)-C(35)-C(34) | 107.9(2) |
| C(36)-C(35)-C(40) | 127.1(3) | C(34)-C(35)-C(40) | 124.2(2) |
| C(36)-C(35)-Ru(1) | 70.5(1) | C(34)-C(35)-Ru(1) | 70.5(1) |
| C(40)-C(35)-Ru(1) | 132.7(2) | C(35)-C(36)-C(37) | 107.7(2) |
| C(35)-C(36)-C(41) | 126.7(2) | C(37)-C(36)-C(41) | 125.6(2) |
| C(35)-C(36)-Ru(1) | 71.6(1) | C(37)-C(36)-Ru(1) | 70.7(1) |
| C(41)-C(36)-Ru(1) | 125.5(2) | C(38)-C(37)-C(36) | 107.6(2) |
| C(38)-C(37)-C(42) | 126.8(2) | C(36)-C(37)-C(42) | 125.4(2) |
| C(38)-C(37)-Ru(1) | 70.2(1) | C(36)-C(37)-Ru(1) | 71.0(1) |
| C(42)-C(37)-Ru(1) | 127.6(2) | C(37)-C(38)-C(34) | 108.8(2) |
| C(37)-C(38)-C(43) | 124.7(2) | C(34)-C(38)-C(43) | 126.3(2) |
| C(37)-C(38)-Ru(1) | 71.9(1) | C(34)-C(38)-Ru(1) | 72.1(1) |
| C(43)-C(38)-Ru(1) | 126.2(2) | C(34)-C(39)-H(39A) | 109.5 |
| C(34)-C(39)-H(39B) | 109.5 | H(39A)-C(39)-H(39B) | 109.5 |
| C(34)-C(39)-H(39C) | 109.5 | H(39A)-C(39)-H(39C) | 109.5 |
| H(39B)-C(39)-H(39C) | 109.5 | C(35)-C(40)-H(40A) | 109.5 |
| C(35)-C(40)-H(40B) | 109.5 | H(40A)-C(40)-H(40B) | 109.5 |
| C(35)-C(40)-H(40C) | 109.5 | H(40A)-C(40)-H(40C) | 109.5 |
| H(40B)-C(40)-H(40C) | 109.5 | C(36)-C(41)-H(41A) | 109.5 |
| C(36)-C(41)-H(41B) | 109.5 | H(41A)-C(41)-H(41B) | 109.5 |
| C(36)-C(41)-H(41C) | 109.5 | H(41A)-C(41)-H(41C) | 109.5 |
| H(41B)-C(41)-H(41C) | 109.5 | C(37)-C(42)-H(42A) | 109.5 |
| C(37)-C(42)-H(42B) | 109.5 | H(42A)-C(42)-H(42B) | 109.5 |
| C(37)-C(42)-H(42C) | 109.5 | H(42A)-C(42)-H(42C) | 109.5 |
| H(42B)-C(42)-H(42C) | 109.5 | C(38)-C(43)-H(43A) | 109.5 |
| C(38)-C(43)-H(43B) | 109.5 | H(43A)-C(43)-H(43B) | 109.5 |
| C(38)-C(43)-H(43C) | 109.5 | H(43A)-C(43)-H(43C) | 109.5 |
| H(43B)-C(43)-H(43C) | 109.5 | | |

Chapitre 5**Crystal data for Pt₂P₃Cl₃**

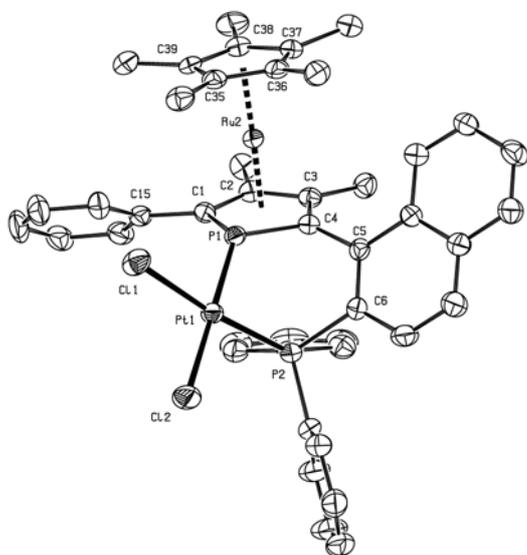
| | |
|------------------------|---|
| Compound | pt2p3cl3 |
| Molecular formula | C ₃₅ H ₆₀ Cl ₃ O ₂ P ₃ Pt ₂ |
| Molecular weight | 1102.27 |
| Crystal habit | pale yellow plate |
| Crystal dimensions(mm) | 0.18x0.12x0.06 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a(Å) | 13.0010(10) |
| b(Å) | 16.8290(10) |
| c(Å) | 18.4240(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 4031.1(4) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.816 |
| F000 | 2152 |
| μ(cm ⁻¹) | 7.280 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.3540 min, 0.6692 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.03 |
| HKL ranges | -16 18 ; -23 23 ; -24 25 |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 28208 |
| Unique data | 11677 |
| Rint | 0.0392 |
| Reflections used | 9797 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 418 |
| Reflections / parameter | 23 |
| wR2 | 0.0591 |
| R1 | 0.0327 |
| Flack's parameter | -0.018(5) |
| Weights a, b | 0.0195 ; 0.0000 |
| GoF | 1.003 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 1.884(0.160) / -1.455(0.160) |

Table 10. Bond lengths (Å) and angles (deg) for pt2p3cl3

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pt(1)-P(2) | 2.227(1) | Pt(1)-P(1) | 2.257(1) |
| Pt(1)-Cl(1) | 2.356(1) | Pt(1)-Cl(3) | 2.404(1) |
| Pt(2)-P(3) | 2.240(1) | Pt(2)-P(1) | 2.287(1) |
| Pt(2)-Cl(2) | 2.358(1) | Pt(2)-Cl(3) | 2.402(1) |
| P(1)-C(4) | 1.809(4) | P(1)-C(1) | 1.814(4) |
| P(2)-C(26) | 1.817(4) | P(2)-C(31) | 1.824(5) |
| P(2)-C(29) | 1.828(5) | P(3)-C(32) | 1.801(5) |
| P(3)-C(34) | 1.810(4) | P(3)-C(36) | 1.823(5) |
| C(1)-C(2) | 1.344(6) | C(1)-C(20) | 1.485(6) |
| C(2)-C(3) | 1.470(6) | C(2)-C(19) | 1.511(6) |
| C(3)-C(4) | 1.354(6) | C(3)-C(18) | 1.499(6) |
| C(4)-C(5) | 1.476(6) | C(5)-O(6) | 1.208(5) |
| C(5)-O(7) | 1.337(5) | O(7)-C(8) | 1.471(5) |
| C(8)-C(13) | 1.518(7) | C(8)-C(9) | 1.520(7) |
| C(9)-C(10) | 1.521(7) | C(10)-C(14) | 1.517(8) |
| C(10)-C(11) | 1.522(7) | C(11)-C(12) | 1.521(8) |
| C(12)-C(13) | 1.541(6) | C(13)-C(15) | 1.535(7) |
| C(15)-C(16) | 1.528(7) | C(15)-C(17) | 1.535(7) |
| C(20)-C(25) | 1.396(7) | C(20)-C(21) | 1.406(6) |
| C(21)-C(22) | 1.394(7) | C(22)-C(23) | 1.376(7) |
| C(23)-C(24) | 1.377(8) | C(24)-C(25) | 1.393(7) |
| C(26)-C(27) | 1.520(6) | C(28)-C(29) | 1.521(7) |
| C(30)-C(31) | 1.501(6) | C(32)-C(33) | 1.532(6) |
| C(34)-C(35) | 1.526(6) | C(36)-C(37) | 1.533(6) |
| | | | |
| P(2)-Pt(1)-P(1) | 101.90(4) | P(2)-Pt(1)-Cl(1) | 87.55(4) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(1) | 170.30(4) | P(2)-Pt(1)-Cl(3) | 174.35(4) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(3) | 82.10(4) | Cl(1)-Pt(1)-Cl(3) | 88.64(4) |
| P(3)-Pt(2)-P(1) | 100.00(4) | P(3)-Pt(2)-Cl(2) | 92.49(4) |
| P(1)-Pt(2)-Cl(2) | 167.19(4) | P(3)-Pt(2)-Cl(3) | 177.88(4) |
| P(1)-Pt(2)-Cl(3) | 81.52(4) | Cl(2)-Pt(2)-Cl(3) | 85.92(4) |
| Pt(2)-Cl(3)-Pt(1) | 93.04(3) | C(4)-P(1)-C(1) | 90.8(2) |
| C(4)-P(1)-Pt(1) | 119.6(2) | C(1)-P(1)-Pt(1) | 118.7(2) |
| C(4)-P(1)-Pt(2) | 112.0(2) | C(1)-P(1)-Pt(2) | 116.5(1) |
| Pt(1)-P(1)-Pt(2) | 100.25(4) | C(26)-P(2)-C(31) | 104.8(2) |
| C(26)-P(2)-C(29) | 106.3(2) | C(31)-P(2)-C(29) | 103.1(2) |
| C(26)-P(2)-Pt(1) | 118.4(2) | C(31)-P(2)-Pt(1) | 109.7(2) |
| C(29)-P(2)-Pt(1) | 113.2(2) | C(32)-P(3)-C(34) | 103.9(2) |
| C(32)-P(3)-C(36) | 104.3(2) | C(34)-P(3)-C(36) | 103.4(2) |
| C(32)-P(3)-Pt(2) | 111.8(2) | C(34)-P(3)-Pt(2) | 118.6(2) |
| C(36)-P(3)-Pt(2) | 113.4(2) | C(2)-C(1)-C(20) | 127.9(4) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 109.8(3) | C(20)-C(1)-P(1) | 122.3(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 115.0(4) | C(1)-C(2)-C(19) | 125.9(4) |
| C(3)-C(2)-C(19) | 119.1(4) | C(4)-C(3)-C(2) | 113.6(4) |
| C(4)-C(3)-C(18) | 126.2(4) | C(2)-C(3)-C(18) | 120.1(4) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 127.0(4) | C(3)-C(4)-P(1) | 110.3(4) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 122.5(3) | O(6)-C(5)-O(7) | 123.8(5) |
| O(6)-C(5)-C(4) | 126.2(5) | O(7)-C(5)-C(4) | 110.0(4) |
| C(5)-O(7)-C(8) | 118.6(4) | O(7)-C(8)-C(13) | 108.7(4) |
| O(7)-C(8)-C(9) | 107.6(4) | C(13)-C(8)-C(9) | 112.1(4) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 112.5(4) | C(14)-C(10)-C(9) | 110.5(5) |
| C(14)-C(10)-C(11) | 111.5(4) | C(9)-C(10)-C(11) | 109.9(4) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 113.2(4) | C(11)-C(12)-C(13) | 111.6(4) |
| C(8)-C(13)-C(15) | 112.9(4) | C(8)-C(13)-C(12) | 106.4(4) |
| C(15)-C(13)-C(12) | 115.1(4) | C(16)-C(15)-C(13) | 113.6(4) |
| C(16)-C(15)-C(17) | 110.8(5) | C(13)-C(15)-C(17) | 112.0(4) |
| C(25)-C(20)-C(21) | 118.0(4) | C(25)-C(20)-C(1) | 120.9(4) |
| C(21)-C(20)-C(1) | 121.1(4) | C(22)-C(21)-C(20) | 119.9(5) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 120.9(5) | C(22)-C(23)-C(24) | 119.9(5) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 119.9(5) | C(24)-C(25)-C(20) | 121.2(5) |
| C(27)-C(26)-P(2) | 114.7(3) | C(28)-C(29)-P(2) | 114.7(3) |
| C(30)-C(31)-P(2) | 113.3(4) | C(33)-C(32)-P(3) | 113.5(3) |
| C(35)-C(34)-P(3) | 114.9(4) | C(37)-C(36)-P(3) | 114.6(3) |

Crystal data for ptcl2rupcs

| | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| Compound | ptcl2rupcs |
| Molecular formula | $C_{44}H_{42}Cl_2P_2PtRu_2(CH_2Cl_2)$ |
| Molecular weight | 1169.63 |
| Crystal habit | yellow plate |
| Crystal dimensions(mm) | 0.22x0.18x0.05 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | $P2_1/n$ |
| a(Å) | 11.3150(10) |
| b(Å) | 20.5710(10) |
| c(Å) | 19.3760(10) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 98.4060(10) |
| γ (°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 4461.5(5) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.741 |
| F(000) | 2304 |
| μ (cm ⁻¹) | 3.935 |
| Absorption corrections | multi-scan ; 0.4781 min, 0.8276 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoK α |

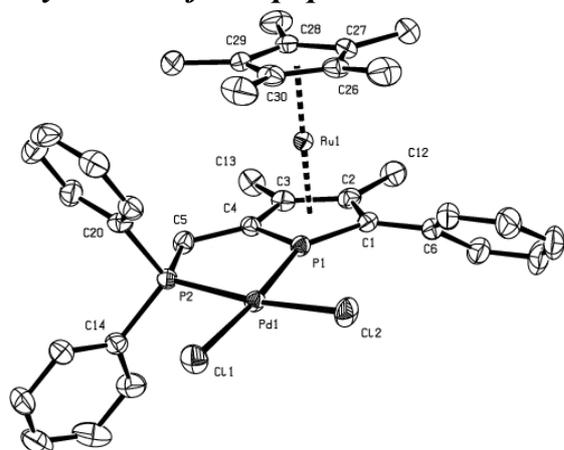
| | |
|--|------------------------------|
| $\lambda(\text{\AA})$ | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(1) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 30.02 |
| HKL ranges | -15 15 ; -23 28 ; -27 27 |
| Reflections measured | 21688 |
| Unique data | 12988 |
| Rint | 0.0356 |
| Reflections used | 9412 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 512 |
| Reflections / parameter | 18 |
| wR2 | 0.1075 |
| R1 | 0.0418 |
| Weights a, b | 0.0546 ; 0.0000 |
| GoF | 1.000 |
| difference peak / hole ($e \text{\AA}^{-3}$) | 1.919(0.151) / -2.556(0.151) |

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ptcl2rucps

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Pt(1)-P(1) | 2.203(1) | Pt(1)-P(2) | 2.242(1) |
| Pt(1)-Cl(2) | 2.322(1) | Pt(1)-Cl(1) | 2.361(1) |
| Ru(2)-C(35) | 2.188(4) | Ru(2)-C(36) | 2.197(4) |
| Ru(2)-C(39) | 2.199(4) | Ru(2)-C(37) | 2.205(4) |
| Ru(2)-C(38) | 2.208(4) | Ru(2)-C(2) | 2.223(4) |
| Ru(2)-C(1) | 2.249(4) | Ru(2)-C(3) | 2.272(4) |
| Ru(2)-P(1) | 2.297(1) | Ru(2)-C(4) | 2.314(4) |
| Cl(3)-C(45) | 1.763(7) | Cl(4)-C(45) | 1.763(7) |
| Cl(5)-C(46) | 1.729(7) | Cl(6)-C(46) | 1.754(6) |
| P(1)-C(4) | 1.764(4) | P(1)-C(1) | 1.768(4) |
| P(2)-C(23) | 1.815(4) | P(2)-C(29) | 1.824(4) |
| P(2)-C(6) | 1.836(4) | C(1)-C(2) | 1.419(5) |
| C(1)-C(15) | 1.487(5) | C(2)-C(3) | 1.451(5) |
| C(2)-C(21) | 1.505(6) | C(3)-C(4) | 1.436(5) |
| C(3)-C(22) | 1.487(5) | C(4)-C(5) | 1.498(5) |
| C(5)-C(6) | 1.384(5) | C(5)-C(14) | 1.435(5) |
| C(6)-C(7) | 1.414(5) | C(7)-C(8) | 1.365(6) |
| C(8)-C(9) | 1.398(6) | C(9)-C(10) | 1.423(6) |
| C(9)-C(14) | 1.435(5) | C(10)-C(11) | 1.341(6) |
| C(11)-C(12) | 1.416(6) | C(12)-C(13) | 1.366(6) |
| C(13)-C(14) | 1.412(6) | C(15)-C(16) | 1.390(6) |
| C(15)-C(20) | 1.402(6) | C(16)-C(17) | 1.390(6) |
| C(17)-C(18) | 1.372(7) | C(18)-C(19) | 1.384(7) |
| C(19)-C(20) | 1.400(6) | C(23)-C(24) | 1.380(6) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| C(23)-C(28) | 1.398(6) | C(24)-C(25) | 1.400(7) |
| C(25)-C(26) | 1.386(7) | C(26)-C(27) | 1.377(7) |
| C(27)-C(28) | 1.393(6) | C(29)-C(30) | 1.376(6) |
| C(29)-C(34) | 1.396(6) | C(30)-C(31) | 1.384(6) |
| C(31)-C(32) | 1.369(8) | C(32)-C(33) | 1.376(8) |
| C(33)-C(34) | 1.397(6) | C(35)-C(36) | 1.430(6) |
| C(35)-C(39) | 1.433(6) | C(35)-C(40) | 1.480(6) |
| C(36)-C(37) | 1.430(6) | C(36)-C(41) | 1.513(6) |
| C(37)-C(38) | 1.426(6) | C(37)-C(42) | 1.498(6) |
| C(38)-C(39) | 1.436(6) | C(38)-C(43) | 1.496(6) |
| C(39)-C(44) | 1.494(6) | | |

Crystal data for rupdp

| | |
|------------------------|---|
| Compound | rupdp |
| Molecular formula | C ₃₅ H ₃₈ Cl ₂ P ₂ PdRu |
| Molecular weight | 798.96 |
| Crystal habit | orange cube |
| Crystal dimensions(mm) | 0.16x0.12x0.08 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a(Å) | 11.9240(10) |
| b(Å) | 15.6730(10) |
| c(Å) | 17.8840(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 3342.2(4) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.588 |
| F000 | 1608 |
| μ(cm ⁻¹) | 1.269 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8228 min, 0.9053 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 27.48 |
| HKL ranges | -15 14 ; -19 20 ; -20 23 |

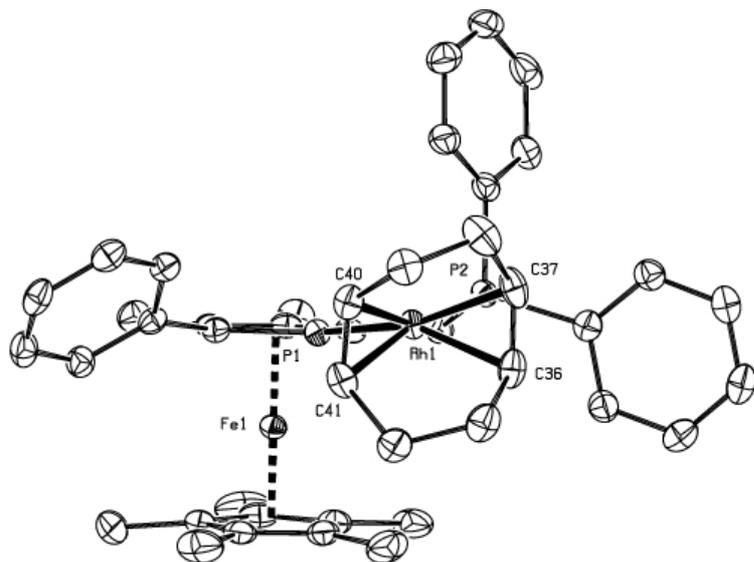
| | |
|---|------------------------------|
| Reflections measured | 19956 |
| Unique data | 7588 |
| Rint | 0.0304 |
| Reflections used | 6909 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 378 |
| Reflections / parameter | 18 |
| wR2 | 0.0614 |
| R1 | 0.0283 |
| Flack's parameter | -0.03(2) |
| Weights a, b | 0.0249 ; 0.0000 |
| GoF | 1.051 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.494(0.083) / -0.551(0.083) |

Table 11. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rupd

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pd(1)-P(1) | 2.2143(8) | Pd(1)-P(2) | 2.2672(8) |
| Pd(1)-Cl(1) | 2.3408(8) | Pd(1)-Cl(2) | 2.3522(8) |
| Ru(1)-C(27) | 2.185(3) | Ru(1)-C(28) | 2.191(3) |
| Ru(1)-C(29) | 2.193(3) | Ru(1)-C(2) | 2.195(3) |
| Ru(1)-C(26) | 2.198(3) | Ru(1)-C(30) | 2.204(3) |
| Ru(1)-C(3) | 2.218(3) | Ru(1)-C(1) | 2.231(3) |
| Ru(1)-C(4) | 2.241(3) | Ru(1)-P(1) | 2.3262(8) |
| P(1)-C(4) | 1.747(3) | P(1)-C(1) | 1.782(3) |
| P(2)-C(20) | 1.804(3) | P(2)-C(14) | 1.810(3) |
| P(2)-C(5) | 1.857(3) | C(1)-C(2) | 1.429(4) |
| C(1)-C(6) | 1.487(4) | C(2)-C(3) | 1.450(4) |
| C(2)-C(12) | 1.502(4) | C(3)-C(4) | 1.413(4) |
| C(3)-C(13) | 1.504(4) | C(4)-C(5) | 1.497(4) |
| C(6)-C(11) | 1.393(4) | C(6)-C(7) | 1.396(5) |
| C(7)-C(8) | 1.382(5) | C(8)-C(9) | 1.379(5) |
| C(9)-C(10) | 1.388(6) | C(10)-C(11) | 1.376(5) |
| C(14)-C(15) | 1.382(5) | C(14)-C(19) | 1.393(4) |
| C(15)-C(16) | 1.389(5) | C(16)-C(17) | 1.373(6) |
| C(17)-C(18) | 1.364(6) | C(18)-C(19) | 1.387(5) |
| C(20)-C(25) | 1.391(5) | C(20)-C(21) | 1.413(4) |
| C(21)-C(22) | 1.375(5) | C(22)-C(23) | 1.366(6) |
| C(23)-C(24) | 1.388(6) | C(24)-C(25) | 1.384(5) |
| C(26)-C(30) | 1.424(5) | C(26)-C(27) | 1.431(5) |
| C(26)-C(31) | 1.490(5) | C(27)-C(28) | 1.433(4) |
| C(27)-C(32) | 1.493(4) | C(28)-C(29) | 1.429(4) |
| C(28)-C(33) | 1.503(5) | C(29)-C(30) | 1.436(5) |
| C(29)-C(34) | 1.497(5) | C(30)-C(35) | 1.505(5) |
| P(1)-Pd(1)-P(2) | 84.02(3) | P(1)-Pd(1)-Cl(1) | 171.98(3) |
| P(2)-Pd(1)-Cl(1) | 88.07(3) | P(1)-Pd(1)-Cl(2) | 93.38(3) |
| P(2)-Pd(1)-Cl(2) | 173.23(3) | Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) | 94.63(3) |
| C(27)-Ru(1)-C(28) | 38.2(1) | C(27)-Ru(1)-C(29) | 64.0(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(29) | 38.0(1) | C(27)-Ru(1)-C(2) | 108.3(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(2) | 113.4(1) | C(29)-Ru(1)-C(2) | 144.1(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(26) | 38.1(1) | C(28)-Ru(1)-C(26) | 63.6(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(26) | 63.8(1) | C(2)-Ru(1)-C(26) | 133.2(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(30) | 63.5(1) | C(28)-Ru(1)-C(30) | 63.4(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(30) | 38.1(1) | C(2)-Ru(1)-C(30) | 170.8(1) |
| C(26)-Ru(1)-C(30) | 37.7(1) | C(27)-Ru(1)-C(3) | 127.4(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(3) | 106.4(1) | C(29)-Ru(1)-C(3) | 115.9(1) |
| C(2)-Ru(1)-C(3) | 38.3(1) | C(26)-Ru(1)-C(3) | 165.3(1) |
| C(30)-Ru(1)-C(3) | 149.8(1) | C(27)-Ru(1)-C(1) | 115.9(1) |
| C(28)-Ru(1)-C(1) | 142.9(1) | C(29)-Ru(1)-C(1) | 178.2(1) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|----------|
| C(2)-Ru(1)-C(1) | 37.7(1) | C(26)-Ru(1)-C(1) | 115.0(1) |
| C(30)-Ru(1)-C(1) | 140.1(1) | C(3)-Ru(1)-C(1) | 65.7(1) |
| C(27)-Ru(1)-C(4) | 161.9(1) | C(28)-Ru(1)-C(4) | 126.8(1) |
| C(29)-Ru(1)-C(4) | 110.8(1) | C(2)-Ru(1)-C(4) | 64.8(1) |
| C(26)-Ru(1)-C(4) | 157.6(1) | C(30)-Ru(1)-C(4) | 124.3(1) |
| C(3)-Ru(1)-C(4) | 37.0(1) | C(1)-Ru(1)-C(4) | 69.9(1) |
| C(27)-Ru(1)-P(1) | 151.40(8) | C(28)-Ru(1)-P(1) | 169.3(1) |
| C(29)-Ru(1)-P(1) | 133.3(1) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 70.92(8) |
| C(26)-Ru(1)-P(1) | 121.3(1) | C(30)-Ru(1)-P(1) | 113.8(1) |
| C(3)-Ru(1)-P(1) | 70.49(8) | C(1)-Ru(1)-P(1) | 45.99(8) |
| C(4)-Ru(1)-P(1) | 44.94(8) | C(4)-P(1)-C(1) | 93.0(1) |
| C(4)-P(1)-Pd(1) | 113.2(1) | C(1)-P(1)-Pd(1) | 151.4(1) |
| C(4)-P(1)-Ru(1) | 64.9(1) | C(1)-P(1)-Ru(1) | 64.2(1) |
| Pd(1)-P(1)-Ru(1) | 136.43(4) | C(20)-P(2)-C(14) | 105.4(2) |
| C(20)-P(2)-C(5) | 105.6(1) | C(14)-P(2)-C(5) | 104.3(1) |
| C(20)-P(2)-Pd(1) | 111.4(1) | C(14)-P(2)-Pd(1) | 117.0(1) |
| C(5)-P(2)-Pd(1) | 112.2(1) | C(2)-C(1)-C(6) | 125.9(3) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 109.1(2) | C(6)-C(1)-P(1) | 124.9(2) |
| C(2)-C(1)-Ru(1) | 69.8(2) | C(6)-C(1)-Ru(1) | 128.7(2) |
| P(1)-C(1)-Ru(1) | 69.8(1) | C(1)-C(2)-C(3) | 113.8(3) |
| C(1)-C(2)-C(12) | 124.6(3) | C(3)-C(2)-C(12) | 121.6(3) |
| C(1)-C(2)-Ru(1) | 72.6(2) | C(3)-C(2)-Ru(1) | 71.7(2) |
| C(12)-C(2)-Ru(1) | 125.3(2) | C(4)-C(3)-C(2) | 112.2(3) |
| C(4)-C(3)-C(13) | 122.7(3) | C(2)-C(3)-C(13) | 125.0(3) |
| C(4)-C(3)-Ru(1) | 72.4(2) | C(2)-C(3)-Ru(1) | 69.9(2) |
| C(13)-C(3)-Ru(1) | 128.3(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 128.8(3) |
| C(3)-C(4)-P(1) | 111.8(2) | C(5)-C(4)-P(1) | 119.1(2) |
| C(3)-C(4)-Ru(1) | 70.7(2) | C(5)-C(4)-Ru(1) | 131.1(2) |
| P(1)-C(4)-Ru(1) | 70.1(1) | C(4)-C(5)-P(2) | 110.3(2) |
| C(11)-C(6)-C(7) | 117.8(3) | C(11)-C(6)-C(1) | 120.6(3) |
| C(7)-C(6)-C(1) | 121.5(3) | C(8)-C(7)-C(6) | 120.8(3) |
| C(9)-C(8)-C(7) | 120.5(4) | C(8)-C(9)-C(10) | 119.4(3) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.1(3) | C(10)-C(11)-C(6) | 121.4(4) |
| C(15)-C(14)-C(19) | 119.3(3) | C(15)-C(14)-P(2) | 120.1(2) |
| C(19)-C(14)-P(2) | 120.6(3) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.4(3) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 120.1(4) | C(18)-C(17)-C(16) | 119.6(4) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 121.4(4) | C(18)-C(19)-C(14) | 119.1(4) |
| C(25)-C(20)-C(21) | 119.1(3) | C(25)-C(20)-P(2) | 122.0(2) |
| C(21)-C(20)-P(2) | 118.9(3) | C(22)-C(21)-C(20) | 119.6(4) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 120.8(4) | C(22)-C(23)-C(24) | 120.6(4) |
| C(25)-C(24)-C(23) | 119.6(4) | C(24)-C(25)-C(20) | 120.3(3) |
| C(30)-C(26)-C(27) | 108.1(3) | C(30)-C(26)-C(31) | 125.8(3) |
| C(27)-C(26)-C(31) | 125.8(3) | C(30)-C(26)-Ru(1) | 71.4(2) |
| C(27)-C(26)-Ru(1) | 70.5(2) | C(31)-C(26)-Ru(1) | 129.0(2) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 107.8(3) | C(26)-C(27)-C(32) | 125.2(3) |
| C(28)-C(27)-C(32) | 126.8(3) | C(26)-C(27)-Ru(1) | 71.4(2) |
| C(28)-C(27)-Ru(1) | 71.1(2) | C(32)-C(27)-Ru(1) | 126.7(2) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 108.3(3) | C(29)-C(28)-C(33) | 125.9(3) |
| C(27)-C(28)-C(33) | 125.7(3) | C(29)-C(28)-Ru(1) | 71.1(2) |
| C(27)-C(28)-Ru(1) | 70.7(2) | C(33)-C(28)-Ru(1) | 125.8(2) |
| C(28)-C(29)-C(30) | 107.5(3) | C(28)-C(29)-C(34) | 126.0(3) |
| C(30)-C(29)-C(34) | 126.5(3) | C(28)-C(29)-Ru(1) | 70.9(2) |
| C(30)-C(29)-Ru(1) | 71.3(2) | C(34)-C(29)-Ru(1) | 124.7(2) |
| C(26)-C(30)-C(29) | 108.4(3) | C(26)-C(30)-C(35) | 125.9(3) |
| C(29)-C(30)-C(35) | 125.6(3) | C(26)-C(30)-Ru(1) | 70.9(2) |
| C(29)-C(30)-Ru(1) | 70.5(2) | C(35)-C(30)-Ru(1) | 128.1(2) |

Crystal data for rhfe : (composé préparé et cristallisé par Dr. J. Klankermayer)

| | |
|------------------------|---|
| Compound | rhfe |
| Molecular formula | C ₄₃ H ₅₀ FeP ₂ Rh, C ₃ H ₆ O, BF ₄ |
| Molecular weight | 932.42 |
| Crystal habit | dark red block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.18x0.18x0.14 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | Pbca |
| a(Å) | 14.033(5) |
| b(Å) | 22.067(5) |
| c(Å) | 27.552(5) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 8532(4) |
| Z | 8 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.452 |
| F(000) | 3856 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.854 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8614 min, 0.8898 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 27.48 |
| HKL ranges | -18 18 ; -28 28 ; -35 35 |
| Reflections measured | 18679 |

Annexe 3 : Données cristallographiques

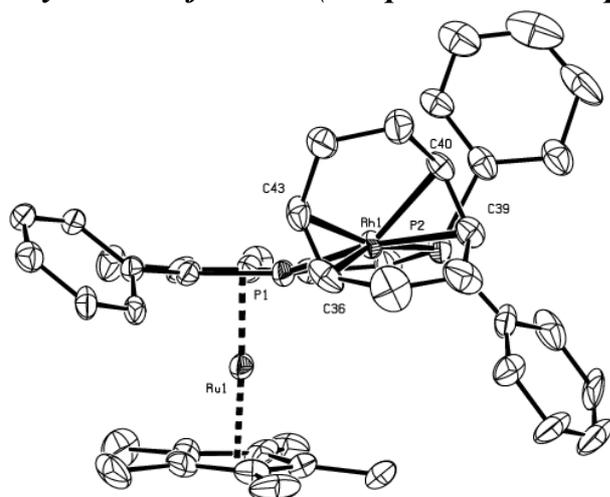
| | |
|---|------------------------------|
| Unique data | 9755 |
| Rint | 0.0203 |
| Reflections used | 7714 |
| Criterion | $I > 2\sigma(I)$ |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 518 |
| Reflections / parameter | 14 |
| wR2 | 0.1097 |
| R1 | 0.0387 |
| Weights a, b | 0.0616 ; 3.4057 |
| GoF | 1.076 |
| difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 1.340(0.085) / -0.889(0.085) |

Table 12 : Bond lengths (Å) and angles (deg) for rhfe

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Rh(1)-C(36) | 2.191(2) | Rh(1)-C(37) | 2.205(2) |
| Rh(1)-P(1) | 2.2466(7) | Rh(1)-C(41) | 2.254(2) |
| Rh(1)-C(40) | 2.271(2) | Rh(1)-P(2) | 2.2950(7) |
| Fe(1)-C(26) | 2.065(2) | Fe(1)-C(29) | 2.066(2) |
| Fe(1)-C(30) | 2.070(2) | Fe(1)-C(2) | 2.072(2) |
| Fe(1)-C(27) | 2.076(2) | Fe(1)-C(28) | 2.079(2) |
| Fe(1)-C(3) | 2.086(2) | Fe(1)-C(4) | 2.099(2) |
| Fe(1)-C(1) | 2.119(2) | Fe(1)-P(1) | 2.2561(8) |
| P(1)-C(4) | 1.756(2) | P(1)-C(1) | 1.770(2) |
| P(2)-C(14) | 1.818(2) | P(2)-C(20) | 1.824(2) |
| P(2)-C(5) | 1.862(2) | C(1)-C(2) | 1.438(3) |
| C(1)-C(6) | 1.474(3) | C(2)-C(3) | 1.438(3) |
| C(2)-C(12) | 1.499(3) | C(3)-C(4) | 1.423(3) |
| C(3)-C(13) | 1.504(3) | C(4)-C(5) | 1.507(3) |
| C(6)-C(11) | 1.400(3) | C(6)-C(7) | 1.401(3) |
| C(7)-C(8) | 1.389(3) | C(8)-C(9) | 1.385(4) |
| C(9)-C(10) | 1.377(4) | C(10)-C(11) | 1.383(4) |
| C(14)-C(19) | 1.395(4) | C(14)-C(15) | 1.397(3) |
| C(15)-C(16) | 1.386(4) | C(16)-C(17) | 1.377(4) |
| C(17)-C(18) | 1.389(4) | C(18)-C(19) | 1.389(4) |
| C(20)-C(21) | 1.393(3) | C(20)-C(25) | 1.398(3) |
| C(21)-C(22) | 1.392(4) | C(22)-C(23) | 1.380(4) |
| C(23)-C(24) | 1.383(4) | C(24)-C(25) | 1.396(4) |
| C(26)-C(27) | 1.423(4) | C(26)-C(30) | 1.424(4) |
| C(26)-C(31) | 1.496(4) | C(27)-C(28) | 1.425(3) |
| C(27)-C(32) | 1.496(4) | C(28)-C(29) | 1.427(3) |
| C(28)-C(33) | 1.496(4) | C(29)-C(30) | 1.428(4) |
| C(29)-C(34) | 1.498(4) | C(30)-C(35) | 1.503(4) |
| C(36)-C(37) | 1.374(4) | C(36)-C(43) | 1.519(4) |
| C(37)-C(38) | 1.511(4) | C(38)-C(39) | 1.533(4) |
| C(39)-C(40) | 1.513(3) | C(40)-C(41) | 1.360(4) |
| C(41)-C(42) | 1.511(4) | C(42)-C(43) | 1.542(4) |
| C(44)-C(45) | 1.464(6) | C(45)-O(1) | 1.23(1) |
| C(45)-O(2) | 1.28(2) | C(45)-C(46) | 1.467(5) |
| B(1)-F(1) | 1.356(4) | B(1)-F(3) | 1.361(4) |
| B(1)-F(2) | 1.369(4) | B(1)-F(4) | 1.372(4) |
| | | | |
| C(36)-Rh(1)-C(37) | 36.4(1) | C(36)-Rh(1)-P(1) | 155.10(7) |
| C(37)-Rh(1)-P(1) | 164.86(7) | C(36)-Rh(1)-C(41) | 81.5(1) |
| C(37)-Rh(1)-C(41) | 95.9(1) | P(1)-Rh(1)-C(41) | 96.61(7) |
| C(36)-Rh(1)-C(40) | 86.8(1) | C(37)-Rh(1)-C(40) | 80.0(1) |
| P(1)-Rh(1)-C(40) | 105.95(7) | C(41)-Rh(1)-C(40) | 35.0(1) |
| C(36)-Rh(1)-P(2) | 97.31(7) | C(37)-Rh(1)-P(2) | 89.70(7) |
| P(1)-Rh(1)-P(2) | 79.54(3) | C(41)-Rh(1)-P(2) | 168.25(7) |
| C(40)-Rh(1)-P(2) | 156.76(7) | C(26)-Fe(1)-C(29) | 67.8(1) |
| C(26)-Fe(1)-C(30) | 40.3(1) | C(29)-Fe(1)-C(30) | 40.4(1) |
| C(26)-Fe(1)-C(2) | 111.8(1) | C(29)-Fe(1)-C(2) | 132.5(1) |
| C(30)-Fe(1)-C(2) | 107.0(1) | C(26)-Fe(1)-C(27) | 40.2(1) |
| C(29)-Fe(1)-C(27) | 67.6(1) | C(30)-Fe(1)-C(27) | 67.6(1) |
| C(2)-Fe(1)-C(27) | 143.5(1) | C(26)-Fe(1)-C(28) | 67.6(1) |
| C(29)-Fe(1)-C(28) | 40.3(1) | C(30)-Fe(1)-C(28) | 67.7(1) |
| C(2)-Fe(1)-C(28) | 172.8(1) | C(27)-Fe(1)-C(28) | 40.1(1) |
| C(26)-Fe(1)-C(3) | 103.1(1) | C(29)-Fe(1)-C(3) | 166.9(1) |
| C(30)-Fe(1)-C(3) | 126.7(1) | C(2)-Fe(1)-C(3) | 40.5(1) |
| C(27)-Fe(1)-C(3) | 112.1(1) | C(28)-Fe(1)-C(3) | 146.6(1) |
| C(26)-Fe(1)-C(4) | 123.6(1) | C(29)-Fe(1)-C(4) | 153.1(1) |
| C(30)-Fe(1)-C(4) | 162.3(1) | C(2)-Fe(1)-C(4) | 69.4(1) |
| C(27)-Fe(1)-C(4) | 104.4(1) | C(28)-Fe(1)-C(4) | 117.2(1) |
| C(3)-Fe(1)-C(4) | 39.8(1) | C(26)-Fe(1)-C(1) | 143.7(1) |
| C(29)-Fe(1)-C(1) | 111.4(1) | C(30)-Fe(1)-C(1) | 114.6(1) |
| C(2)-Fe(1)-C(1) | 40.1(1) | C(27)-Fe(1)-C(1) | 175.8(1) |
| C(28)-Fe(1)-C(1) | 136.6(1) | C(3)-Fe(1)-C(1) | 69.8(1) |
| C(4)-Fe(1)-C(1) | 74.5(1) | C(26)-Fe(1)-P(1) | 167.53(8) |
| C(29)-Fe(1)-P(1) | 116.29(7) | C(30)-Fe(1)-P(1) | 149.89(8) |
| C(2)-Fe(1)-P(1) | 74.73(7) | C(27)-Fe(1)-P(1) | 128.75(8) |
| C(28)-Fe(1)-P(1) | 107.32(7) | C(3)-Fe(1)-P(1) | 74.62(7) |
| C(4)-Fe(1)-P(1) | 47.38(6) | C(1)-Fe(1)-P(1) | 47.61(6) |
| C(4)-P(1)-C(1) | 92.8(1) | C(4)-P(1)-Rh(1) | 115.62(8) |
| C(1)-P(1)-Rh(1) | 151.01(8) | C(4)-P(1)-Fe(1) | 61.60(8) |
| C(1)-P(1)-Fe(1) | 62.15(8) | Rh(1)-P(1)-Fe(1) | 135.55(3) |
| C(14)-P(2)-C(20) | 106.5(1) | C(14)-P(2)-C(5) | 103.1(1) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(20)-P(2)-C(5) | 106.7(1) | C(14)-P(2)-Rh(1) | 109.47(8) |
| C(20)-P(2)-Rh(1) | 116.00(8) | C(5)-P(2)-Rh(1) | 114.05(8) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 128.6(2) | C(2)-C(1)-P(1) | 109.7(2) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 121.0(2) | C(2)-C(1)-Fe(1) | 68.2(1) |
| C(6)-C(1)-Fe(1) | 135.1(2) | P(1)-C(1)-Fe(1) | 70.25(8) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 113.6(2) | C(3)-C(2)-C(12) | 121.8(2) |
| C(1)-C(2)-C(12) | 124.3(2) | C(3)-C(2)-Fe(1) | 70.3(1) |
| C(1)-C(2)-Fe(1) | 71.7(1) | C(12)-C(2)-Fe(1) | 130.8(2) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 112.2(2) | C(4)-C(3)-C(13) | 123.5(2) |
| C(2)-C(3)-C(13) | 124.1(2) | C(4)-C(3)-Fe(1) | 70.6(1) |
| C(2)-C(3)-Fe(1) | 69.2(1) | C(13)-C(3)-Fe(1) | 131.0(2) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 130.7(2) | C(3)-C(4)-P(1) | 111.6(2) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 117.6(2) | C(3)-C(4)-Fe(1) | 69.6(1) |
| C(5)-C(4)-Fe(1) | 130.1(2) | P(1)-C(4)-Fe(1) | 71.02(8) |
| C(4)-C(5)-P(2) | 106.1(2) | C(11)-C(6)-C(7) | 117.6(2) |
| C(11)-C(6)-C(1) | 124.6(2) | C(7)-C(6)-C(1) | 117.8(2) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 121.4(2) | C(9)-C(8)-C(7) | 119.7(2) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 119.7(2) | C(9)-C(10)-C(11) | 121.0(2) |
| C(10)-C(11)-C(6) | 120.6(2) | C(19)-C(14)-C(15) | 119.4(2) |
| C(19)-C(14)-P(2) | 119.5(2) | C(15)-C(14)-P(2) | 121.1(2) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 119.7(3) | C(17)-C(16)-C(15) | 120.7(3) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 120.1(2) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.7(3) |
| C(18)-C(19)-C(14) | 120.3(2) | C(21)-C(20)-C(25) | 119.1(2) |
| C(21)-C(20)-P(2) | 121.8(2) | C(25)-C(20)-P(2) | 118.3(2) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 119.9(2) | C(23)-C(22)-C(21) | 120.6(2) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 120.2(2) | C(23)-C(24)-C(25) | 119.6(3) |
| C(24)-C(25)-C(20) | 120.5(2) | C(27)-C(26)-C(30) | 108.2(2) |
| C(27)-C(26)-C(31) | 125.7(3) | C(30)-C(26)-C(31) | 125.9(3) |
| C(27)-C(26)-Fe(1) | 70.3(1) | C(30)-C(26)-Fe(1) | 70.0(1) |
| C(31)-C(26)-Fe(1) | 128.9(2) | C(26)-C(27)-C(28) | 108.1(2) |
| C(26)-C(27)-C(32) | 125.7(2) | C(28)-C(27)-C(32) | 126.1(3) |
| C(26)-C(27)-Fe(1) | 69.5(1) | C(28)-C(27)-Fe(1) | 70.0(1) |
| C(32)-C(27)-Fe(1) | 129.1(2) | C(27)-C(28)-C(29) | 107.9(2) |
| C(27)-C(28)-C(33) | 126.2(2) | C(29)-C(28)-C(33) | 125.9(2) |
| C(27)-C(28)-Fe(1) | 69.8(1) | C(29)-C(28)-Fe(1) | 69.4(1) |
| C(33)-C(28)-Fe(1) | 128.5(2) | C(28)-C(29)-C(30) | 108.0(2) |
| C(28)-C(29)-C(34) | 126.3(2) | C(30)-C(29)-C(34) | 125.5(2) |
| C(28)-C(29)-Fe(1) | 70.4(1) | C(30)-C(29)-Fe(1) | 70.0(1) |
| C(34)-C(29)-Fe(1) | 128.7(2) | C(26)-C(30)-C(29) | 107.8(2) |
| C(26)-C(30)-C(35) | 124.7(3) | C(29)-C(30)-C(35) | 127.1(3) |
| C(26)-C(30)-Fe(1) | 69.7(1) | C(29)-C(30)-Fe(1) | 69.6(1) |
| C(35)-C(30)-Fe(1) | 131.8(2) | C(37)-C(36)-C(43) | 125.8(2) |
| C(37)-C(36)-Rh(1) | 72.3(1) | C(43)-C(36)-Rh(1) | 111.3(2) |
| C(36)-C(37)-C(38) | 126.8(2) | C(36)-C(37)-Rh(1) | 71.2(1) |
| C(38)-C(37)-Rh(1) | 107.9(2) | C(37)-C(38)-C(39) | 113.4(2) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 112.8(2) | C(41)-C(40)-C(39) | 125.4(2) |
| C(41)-C(40)-Rh(1) | 71.8(1) | C(39)-C(40)-Rh(1) | 110.7(2) |
| C(40)-C(41)-C(42) | 125.9(2) | C(40)-C(41)-Rh(1) | 73.2(1) |
| C(42)-C(41)-Rh(1) | 105.3(2) | C(41)-C(42)-C(43) | 114.0(2) |
| C(36)-C(43)-C(42) | 114.2(2) | O(1)-C(45)-O(2) | 41.5(8) |
| O(1)-C(45)-C(44) | 116.6(7) | O(2)-C(45)-C(44) | 123(1) |
| O(1)-C(45)-C(46) | 122.8(7) | O(2)-C(45)-C(46) | 114(1) |
| C(44)-C(45)-C(46) | 117.5(4) | F(1)-B(1)-F(3) | 107.7(3) |
| F(1)-B(1)-F(2) | 108.1(3) | F(3)-B(1)-F(2) | 110.4(3) |
| F(1)-B(1)-F(4) | 112.2(3) | F(3)-B(1)-F(4) | 108.0(3) |
| F(2)-B(1)-F(4) | 110.4(3) | | |

Crystal data for rhru (composé cristallisé par Dr. J. Klankermayer)

| | |
|------------------------|--|
| Compound | rhru |
| Molecular formula | C ₄₇ H ₆₀ BF ₄ OP ₂ RhRu |
| Molecular weight | 993.68 |
| Crystal habit | yellow block |
| Crystal dimensions(mm) | 0.20x0.12x0.12 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a(Å) | 9.6590(10) |
| b(Å) | 22.1990(10) |
| c(Å) | 20.4210(10) |
| α(°) | 90.00 |
| β(°) | 90.00 |
| γ(°) | 90.00 |
| V(Å ³) | 4378.7(5) |
| Z | 4 |
| d(g·cm ⁻³) | 1.507 |
| F000 | 2040 |
| μ(cm ⁻¹) | 0.847 |
| Absorption corrections | multiple scans ; 0.8489 min, 0.9052 max |
| Diffractometer | KappaCCD |
| X-ray source | MoKα |
| λ(Å) | 0.71069 |
| Monochromator | graphite |
| T (K) | 150.0(10) |
| Scan mode | phi and omega scans |
| Maximum θ | 23.25 |
| HKL ranges | -9 10 ; -24 24 ; -22 21 |
| Reflections measured | 18209 |
| Unique data | 6279 |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | |
|---|------------------------------|
| Rint | 0.0523 |
| Reflections used | 4949 |
| Criterion | >2sigma(I) |
| Refinement type | Fsqd |
| Hydrogen atoms | mixed |
| Parameters refined | 476 |
| Reflections / parameter | 10 |
| wR2 | 0.1331 |
| R1 | 0.0548 |
| Flack's parameter | 0.01(6) |
| Weights a, b | 0.0745 ; 2.6505 |
| GoF | 1.031 |
| difference peak / hole (e Å ⁻³) | 0.824(0.077) / -0.631(0.077) |

Note: An ether molecule located near [-0.09, -0.20, 0.96] proved too disordered to refine and was accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Table 13. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rhru

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Rh(1)-C(36) | 2.19(1) | Rh(1)-C(40) | 2.211(8) |
| Rh(1)-C(39) | 2.215(8) | Rh(1)-P(1) | 2.253(2) |
| Rh(1)-C(43) | 2.25(1) | Rh(1)-P(2) | 2.303(2) |
| Ru(1)-C(28) | 2.151(8) | Ru(1)-C(27) | 2.16(1) |
| Ru(1)-C(2) | 2.18(1) | Ru(1)-C(29) | 2.18(1) |
| Ru(1)-C(26) | 2.18(1) | Ru(1)-C(30) | 2.19(1) |
| Ru(1)-C(3) | 2.20(1) | Ru(1)-C(1) | 2.218(8) |
| Ru(1)-C(4) | 2.22(1) | Ru(1)-P(1) | 2.354(2) |
| P(1)-C(4) | 1.77(1) | P(1)-C(1) | 1.809(8) |
| P(2)-C(20) | 1.82(1) | P(2)-C(14) | 1.84(1) |
| P(2)-C(5) | 1.87(1) | C(1)-C(2) | 1.42(1) |
| C(1)-C(6) | 1.45(1) | C(2)-C(3) | 1.47(1) |
| C(2)-C(12) | 1.50(1) | C(3)-C(4) | 1.43(1) |
| C(3)-C(13) | 1.47(1) | C(4)-C(5) | 1.49(1) |
| C(6)-C(7) | 1.40(1) | C(6)-C(11) | 1.41(1) |
| C(7)-C(8) | 1.34(1) | C(8)-C(9) | 1.36(1) |
| C(9)-C(10) | 1.38(1) | C(10)-C(11) | 1.34(1) |
| C(14)-C(15) | 1.32(1) | C(14)-C(19) | 1.48(1) |
| C(15)-C(16) | 1.35(2) | C(16)-C(17) | 1.45(4) |
| C(17)-C(18) | 1.24(4) | C(18)-C(19) | 1.37(2) |
| C(20)-C(21) | 1.39(1) | C(20)-C(25) | 1.41(1) |
| C(21)-C(22) | 1.45(2) | C(22)-C(23) | 1.36(3) |
| C(23)-C(24) | 1.40(2) | C(24)-C(25) | 1.31(2) |
| C(26)-C(27) | 1.40(2) | C(26)-C(30) | 1.40(1) |
| C(26)-C(31) | 1.50(1) | C(27)-C(28) | 1.45(1) |
| C(27)-C(32) | 1.55(1) | C(28)-C(29) | 1.40(1) |
| C(28)-C(33) | 1.49(1) | C(29)-C(30) | 1.46(1) |
| C(29)-C(34) | 1.46(1) | C(30)-C(35) | 1.57(2) |
| C(36)-C(43) | 1.30(1) | C(36)-C(37) | 1.58(2) |
| C(37)-C(38) | 1.43(2) | C(38)-C(39) | 1.50(1) |
| C(39)-C(40) | 1.37(1) | C(40)-C(41) | 1.51(1) |
| C(41)-C(42) | 1.46(1) | C(42)-C(43) | 1.48(1) |
| B(1)-F(43) | 1.27(2) | B(1)-F(39) | 1.31(2) |
| B(1)-F(31) | 1.32(2) | B(1)-F(24) | 1.34(2) |
| | | | |
| C(36)-Rh(1)-C(40) | 89.0(4) | C(36)-Rh(1)-C(39) | 81.4(4) |
| C(40)-Rh(1)-C(39) | 36.0(3) | C(36)-Rh(1)-P(1) | 103.7(3) |
| C(40)-Rh(1)-P(1) | 152.0(3) | C(39)-Rh(1)-P(1) | 168.8(3) |
| C(36)-Rh(1)-C(43) | 34.0(4) | C(40)-Rh(1)-C(43) | 79.4(4) |
| C(39)-Rh(1)-C(43) | 92.5(4) | P(1)-Rh(1)-C(43) | 97.2(3) |
| C(36)-Rh(1)-P(2) | 159.9(4) | C(40)-Rh(1)-P(2) | 95.3(3) |
| C(39)-Rh(1)-P(2) | 90.6(3) | P(1)-Rh(1)-P(2) | 81.26(8) |
| C(43)-Rh(1)-P(2) | 166.0(3) | C(28)-Ru(1)-C(27) | 39.2(4) |
| C(28)-Ru(1)-C(2) | 125.5(4) | C(27)-Ru(1)-C(2) | 106.9(4) |
| C(28)-Ru(1)-C(29) | 37.6(4) | C(27)-Ru(1)-C(29) | 63.6(4) |
| C(2)-Ru(1)-C(29) | 162.1(4) | C(28)-Ru(1)-C(26) | 64.6(5) |
| C(27)-Ru(1)-C(26) | 37.5(4) | C(2)-Ru(1)-C(26) | 118.7(4) |
| C(29)-Ru(1)-C(26) | 64.1(4) | C(28)-Ru(1)-C(30) | 64.2(3) |
| C(27)-Ru(1)-C(30) | 62.8(4) | C(2)-Ru(1)-C(30) | 152.5(4) |
| C(29)-Ru(1)-C(30) | 39.1(4) | C(26)-Ru(1)-C(30) | 37.4(4) |
| C(28)-Ru(1)-C(3) | 105.6(4) | C(27)-Ru(1)-C(3) | 114.5(4) |
| C(2)-Ru(1)-C(3) | 39.1(3) | C(29)-Ru(1)-C(3) | 128.4(4) |
| C(26)-Ru(1)-C(3) | 146.8(4) | C(30)-Ru(1)-C(3) | 167.5(4) |
| C(28)-Ru(1)-C(1) | 160.2(4) | C(27)-Ru(1)-C(1) | 125.4(3) |
| C(2)-Ru(1)-C(1) | 37.6(3) | C(29)-Ru(1)-C(1) | 160.2(4) |
| C(26)-Ru(1)-C(1) | 111.0(4) | C(30)-Ru(1)-C(1) | 125.2(4) |
| C(3)-Ru(1)-C(1) | 66.9(3) | C(28)-Ru(1)-C(4) | 114.7(4) |
| C(27)-Ru(1)-C(4) | 144.8(5) | C(2)-Ru(1)-C(4) | 65.9(4) |
| C(29)-Ru(1)-C(4) | 112.2(4) | C(26)-Ru(1)-C(4) | 175.1(4) |
| C(30)-Ru(1)-C(4) | 137.7(4) | C(3)-Ru(1)-C(4) | 37.9(3) |
| C(1)-Ru(1)-C(4) | 71.4(3) | C(28)-Ru(1)-P(1) | 150.9(3) |
| C(27)-Ru(1)-P(1) | 168.7(3) | C(2)-Ru(1)-P(1) | 71.1(3) |
| C(29)-Ru(1)-P(1) | 121.3(3) | C(26)-Ru(1)-P(1) | 133.0(3) |
| C(30)-Ru(1)-P(1) | 113.6(3) | C(3)-Ru(1)-P(1) | 71.4(2) |
| C(1)-Ru(1)-P(1) | 46.5(2) | C(4)-Ru(1)-P(1) | 45.4(2) |
| C(4)-P(1)-C(1) | 92.7(4) | C(4)-P(1)-Rh(1) | 114.5(3) |
| C(1)-P(1)-Rh(1) | 148.7(3) | C(4)-P(1)-Ru(1) | 63.3(3) |
| C(1)-P(1)-Ru(1) | 62.8(3) | Rh(1)-P(1)-Ru(1) | 142.5(1) |
| C(20)-P(2)-C(14) | 111.2(5) | C(20)-P(2)-C(5) | 102.6(4) |
| C(14)-P(2)-C(5) | 101.9(4) | C(20)-P(2)-Rh(1) | 111.5(3) |
| C(14)-P(2)-Rh(1) | 113.5(4) | C(5)-P(2)-Rh(1) | 115.3(3) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 128.0(8) | C(2)-C(1)-P(1) | 109.1(7) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 122.5(6) | C(2)-C(1)-Ru(1) | 69.9(5) |

Annexe 3 : Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(6)-C(1)-Ru(1) | 131.2(6) | P(1)-C(1)-Ru(1) | 70.7(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 115.0(8) | C(1)-C(2)-C(12) | 126(1) |
| C(3)-C(2)-C(12) | 120(1) | C(1)-C(2)-Ru(1) | 72.5(5) |
| C(3)-C(2)-Ru(1) | 71.1(5) | C(12)-C(2)-Ru(1) | 128.0(7) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 111.3(8) | C(4)-C(3)-C(13) | 122.6(8) |
| C(2)-C(3)-C(13) | 126.0(8) | C(4)-C(3)-Ru(1) | 71.7(5) |
| C(2)-C(3)-Ru(1) | 69.8(5) | C(13)-C(3)-Ru(1) | 129.1(7) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 128.3(8) | C(3)-C(4)-P(1) | 111.9(7) |
| C(5)-C(4)-P(1) | 119.6(7) | C(3)-C(4)-Ru(1) | 70.4(5) |
| C(5)-C(4)-Ru(1) | 130.5(6) | P(1)-C(4)-Ru(1) | 71.3(3) |
| C(4)-C(5)-P(2) | 108.4(7) | C(7)-C(6)-C(11) | 115.4(8) |
| C(7)-C(6)-C(1) | 123(1) | C(11)-C(6)-C(1) | 121.4(7) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 123(1) | C(7)-C(8)-C(9) | 119(1) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 122(1) | C(11)-C(10)-C(9) | 119(1) |
| C(10)-C(11)-C(6) | 122(1) | C(15)-C(14)-C(19) | 119(1) |
| C(15)-C(14)-P(2) | 123.0(8) | C(19)-C(14)-P(2) | 117(1) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 123(1) | C(15)-C(16)-C(17) | 118(2) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 118(2) | C(17)-C(18)-C(19) | 128(2) |
| C(18)-C(19)-C(14) | 114(2) | C(21)-C(20)-C(25) | 122(1) |
| C(21)-C(20)-P(2) | 121(1) | C(25)-C(20)-P(2) | 117.2(7) |
| C(20)-C(21)-C(22) | 113(1) | C(23)-C(22)-C(21) | 122(2) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 122(2) | C(25)-C(24)-C(23) | 116(2) |
| C(24)-C(25)-C(20) | 124(1) | C(27)-C(26)-C(30) | 108(1) |
| C(27)-C(26)-C(31) | 126(1) | C(30)-C(26)-C(31) | 126(1) |
| C(27)-C(26)-Ru(1) | 70.3(6) | C(30)-C(26)-Ru(1) | 71.6(6) |
| C(31)-C(26)-Ru(1) | 127.0(8) | C(26)-C(27)-C(28) | 109(1) |
| C(26)-C(27)-C(32) | 125(1) | C(28)-C(27)-C(32) | 126(1) |
| C(26)-C(27)-Ru(1) | 72.2(6) | C(28)-C(27)-Ru(1) | 70.1(5) |
| C(32)-C(27)-Ru(1) | 127.0(8) | C(29)-C(28)-C(27) | 107(1) |
| C(29)-C(28)-C(33) | 127(1) | C(27)-C(28)-C(33) | 125(1) |
| C(29)-C(28)-Ru(1) | 72.5(5) | C(27)-C(28)-Ru(1) | 70.7(5) |
| C(33)-C(28)-Ru(1) | 127.7(8) | C(28)-C(29)-C(30) | 108(1) |
| C(28)-C(29)-C(34) | 124(1) | C(30)-C(29)-C(34) | 129(1) |
| C(28)-C(29)-Ru(1) | 69.9(5) | C(30)-C(29)-Ru(1) | 70.8(5) |
| C(34)-C(29)-Ru(1) | 127.8(7) | C(26)-C(30)-C(29) | 108(1) |
| C(26)-C(30)-C(35) | 127(1) | C(29)-C(30)-C(35) | 125(1) |
| C(26)-C(30)-Ru(1) | 71.0(6) | C(29)-C(30)-Ru(1) | 70.2(6) |
| C(35)-C(30)-Ru(1) | 126.0(7) | C(43)-C(36)-C(37) | 123(1) |
| C(43)-C(36)-Rh(1) | 75.6(7) | C(37)-C(36)-Rh(1) | 108.4(7) |
| C(38)-C(37)-C(36) | 118(1) | C(37)-C(38)-C(39) | 117(1) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 125(1) | C(40)-C(39)-Rh(1) | 71.9(5) |
| C(38)-C(39)-Rh(1) | 109.1(7) | C(39)-C(40)-C(41) | 124(1) |
| C(39)-C(40)-Rh(1) | 72.2(5) | C(41)-C(40)-Rh(1) | 111.5(6) |
| C(42)-C(41)-C(40) | 116(1) | C(41)-C(42)-C(43) | 117.1(8) |
| C(36)-C(43)-C(42) | 130(1) | C(36)-C(43)-Rh(1) | 70.4(6) |
| C(42)-C(43)-Rh(1) | 107.8(6) | F(43)-B(1)-F(39) | 105(2) |
| F(43)-B(1)-F(31) | 118(2) | F(39)-B(1)-F(31) | 100(2) |
| F(43)-B(1)-F(24) | 113(2) | F(39)-B(1)-F(24) | 108(2) |
| F(31)-B(1)-F(24) | 112(1) | | |

