

## Synthèse de nouveaux ligands chélates chiraux [pi]-accepteurs et application à la catalyse asymétrique

BOURDIN, Bernadette

### Abstract

Cette thèse a abouti à la synthèse d'un nouvel acide de Lewis organométallique chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  ( $\text{L}^*$ : "trans"-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane) et montré le pouvoir catalytique de ce complexe sur des réactions de Diels-Alder. Dans tous les cas, les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un excès énantiomérique élevé (e.e. : 84->99 pour cent) dans la marge de sélectivité des systèmes catalytiques chiraux les plus performants. Ce travail a ainsi montré une nouvelle possibilité de l'utilisation de métaux de transition pour l'élaboration d'acides de Lewis chiraux et l'efficacité en catalyse asymétrique d'une nouvelle classe de ligands phosphorés chélates chiraux de symétrie  $C_2$  synthétisés dans nos laboratoires. Ces nouveaux ligands phosphorés chiraux se classent par leurs propriétés électroniques entre les ligands phosphorés riches en électrons et les ligands fortement [pi]-acides : CO, PF<sub>3</sub>. Ils sont facilement synthétisés à partir du "trans"-1,2-cyclopentanediol dont les deux énantiomères peuvent être obtenus par voie chimique ou enzymatique.

### Reference

BOURDIN, Bernadette. *Synthèse de nouveaux ligands chélates chiraux [pi]-accepteurs et application à la catalyse asymétrique*. Thèse de doctorat : Univ. Genève, 1994, no. Sc. 2716

DOI : [10.13097/archive-ouverte/unige:105829](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:105829)

Available at:

<http://archive-ouverte.unige.ch/unige:105829>

Disclaimer: layout of this document may differ from the published version.



UNIVERSITÉ  
DE GENÈVE

UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de Chimie Organique

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur E. P. Kündig

---

**SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS CHELATES CHIRaux  
Π-ACCEPTEURS ET APPLICATION  
A LA CATALYSE ASYMETRIQUE**

**THESE**

présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par  
Bernadette Bourdin  
de  
Besançon (France)

Thèse No 2716

Genève

1994



UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de Chimie Organique

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur E. P. Kündig

---

**SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS CHELATES CHIRaux  
Π-ACCEPTEURS ET APPLICATION  
A LA CATALYSE ASYMETRIQUE**

**THESE**

présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Bernadette Bourdin

de

Besançon (France)

Thèse No 2716

Genève

1994

La Faculté des Sciences, sur le préavis de Messieurs E.P. KÜNDIG, professeur ordinaire et directeur de thèse (Département de chimie organique), W. OPPOLZER, professeur ordinaire (Département de chimie organique) et A. TOGNI, professeur (Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich - Laboratorium für anorganische Chemie), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 28 octobre 1994

**Thèse - 2716 -**



**Le Doyen, Pierre MOESCHLER**

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés entre 1990 et 1994 dans les laboratoires du département de chimie organique sous la direction du Professeur E. P. Kündig. Je le remercie vivement pour tous les conseils et opportunités qu'il m'a donnés au cours de ces années.

Je tiens également à remercier les Professeurs A. Togni et W. Oppolzer qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

J'aimerais aussi remercier tous mes collègues qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à ce travail et plus particulièrement A. Pinto et J. P. Saulnier pour les analyses RMN, G. Bernadinelli pour les déterminations de structures par diffraction des rayons X, J. Mareda, C. Chiancone et C. Peretti pour leur aide apportée lors de la rédaction au niveau de l'utilisation d'outils informatiques ainsi que P. Romanens et C. Grivet.

Pour terminer, je voudrais remercier aussi tous mes collègues pour leurs conseils et pour tous les bons moments passés au cours de ces années ainsi que ma famille et mes amis pour leur soutien.



Ce travail de thèse a donné lieu aux publications suivantes:

1- "New C<sub>2</sub>-chiral bidentate ligands bridging the gap between donor phosphine and acceptor carbonyl ligands",

E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham, Jr., D. Pons, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 421.

2- "Asymmetric Diels-Alder reactions catalyzed by a chiral iron Lewis acid",

E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernadinelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856.

3- "Asymmetric synthesis and catalysis with chiral arene and cyclopentadienyl complexes",

E. P. Kündig, J. Leresche, L.-H. Xu, A. Ripa, R. Liu, C. Dupré, B. Bourdin dans "Stereoselective reactions of metal-activated molecules", Symposium, Ed., J. Sundermeyer; H. Werner: Würzburg, en cours de publication.



## Abréviations

<i>conc.</i>	concentration
<i>cond. réac.</i>	conditions réactionnelles
<i>confign</i>	configuration
<i>cycload.</i>	cycloadduit,cycloaddition
<i>diast.</i>	diastéréoisomère
<i>énantio.</i>	énantiomère
<i>e.e.</i>	excès énantiomérique
<i>e.d.</i>	excès diastéréomérique
<i>équiv</i>	équivalent
<i>exp.</i>	expérience
<i>h</i>	heure
<i>maj.</i>	majoritaire
<i>min.</i>	minoritaire
<i>mn</i>	minute
<i>prod.</i>	produit
<i>rdt</i>	rendement
<i>réf.</i>	référence
<i>t.a.</i>	température ambiante
<i>temps rét.</i>	temps de rétention
<i>s</i>	singulet
<i>d</i>	doublet
<i>m</i>	multiplet
<i>t</i>	triplet
<i>q</i>	quadruplet
<i>l</i>	large
<i>L*</i>	<i>trans</i> -1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)



## Table des matières

<b>1. Introduction</b>	<b>4</b>
<i>1.1 Catalyse asymétrique</i>	4
<i>1.2 Ligands phosphorés chiraux</i>	6
<i>1.3 Complexes métal carbonyle</i>	9
<i>1.4 But de ce travail</i>	10
<b>2. Synthèse de nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux de symétrie C<sub>2</sub> ayant des propriétés électroniques analogues au ligand CO</b>	<b>12</b>
<i>2.1 Introduction</i>	12
<i>2.2 Synthèse des nouveaux ligands chélates chiraux 1-4</i>	14
<i>2.3 Synthèse des deux énantiomères du trans-1,2-cyclopentanediol (8)</i>	16
2.3.1 Introduction	16
2.3.2 Voie chimique	17
2.3.3 Voie enzymatique	18
<i>2.4 Propriétés électroniques des nouveaux ligands chélates chiraux 1-4</i>	20
2.4.1 Mesure du paramètre électronique $\nu$	20
2.4.2 Synthèse des complexes $[(C_6H_6)Cr(CO)L]$ ( $L = 1-4$ )	23
<b>3. Synthèse d'un nouvel acide de Lewis organométallique chiral: <math>[CpL^*Fe]^+</math> (5) où L* est le ligand chélate chiral <i>trans</i>-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)</b>	<b>26</b>
<i>3.1 Introduction</i>	26
<i>3.2 Synthèse du complexe précurseur chiral <math>[CpL^*FeMe]</math> (19)</i>	29
<i>3.3 Protonation du complexe chiral <math>[CpL^*FeMe]</math> (19) en présence de bases de Lewis: synthèse des complexes cationiques <math>[CpL^*FeL']^+[BF_4^-]</math> (<math>L' = CO, RCN, RCHO</math>)</i>	32
<i>3.4 Caractérisation et stabilité des complexes cationiques <math>[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4^-]</math> (24) et <math>[CpL^*Fe(MeCH=CHCHO)]^+[BF_4^-]</math> (25)</i>	38
<i>3.5 Synthèse du complexe <math>[CpL^*FeCOMe]</math> (28)</i>	41

<b>4. Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par l'acide de Lewis chiral [CpL*Fe] (5), L* étant le ligand chélate chiral <i>trans</i>-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)</b>	<b>48</b>
<b>4.1 Introduction</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Réactions de Diels-Alder avec les complexes [CpL*Fe(NC(R)C=CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (R=H: (46), CH<sub>3</sub>: (47), OAc: (48))</b>	<b>53</b>
4.2.1 Synthèse des complexes [CpL*Fe(NC(R)C=CH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , (R=H: (46), CH <sub>3</sub> : (47), AcO: (48))	53
4.2.2 Réactions de Diels-Alder	54
4.2.3 Détermination du rendement, de la diastéréosélectivité <i>endo/exo</i> et de la diastéréosélectivité due à la présence du ligand chélate chiral L*. Synthèse des produits de cycloaddition par une autre voie	55
4.2.4 Etude des paramètres concentration, température et rapport diène/diénophile dans la réaction de Diels-Alder	59
4.2.5 Discussion	61
<b>4.3 Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)-[CpL*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24)</b>	<b>65</b>
4.3.1 Réactions de Diels-Alder	65
4.3.2 Discussion	76
<b>5. Conclusion</b>	<b>85</b>
<b>6. Partie expérimentale</b>	<b>86</b>
<b>6.1 Généralités</b>	<b>86</b>
<b>6.2 Synthèse des nouveaux ligands chélates chiraux 2 et 3</b>	<b>88</b>
6.2.1 Préparation des deux énantiomères du <i>trans</i> -1,2-cyclopentanediol (8) par voie enzymatique	88
6.2.2 Synthèse du ligand chélate chiral <i>trans</i> -1,2-bis(bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropoxy)phosphinoxy)cyclopentane (2)	91
6.2.3 Synthèse du ligand chélate chiral <i>trans</i> -1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)	92
<b>6.3 Synthèse des complexes cyclopentadiényle-fer</b>	<b>93</b>
6.3.1 Synthèse du complexe [CpL*FeMe] (19)	93
6.3.2 Protonation du complexe chiral [CpL*FeMe] (19) en présence de ligands nitrile: synthèse des complexes cationiques fer nitrile 23, 46-48 et 53-56	95

<b>6.3.3 Protonation du complexe chiral [CpL*FeMe] (19) en présence de CO, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>=CHCHO et MeCH=CHCHO: synthèse des complexes cationiques 22, 26 et 24-25</b>	<b>104</b>
<b>6.3.4 Synthèse du complexe [CpL*FeCOMe] (28)</b>	<b>108</b>
<b>6.3.5 Addition de MeLi au complexe [CpL*Fe(CO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (22): synthèse du complexe [<math>\eta^4</math>-(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Me)L*FeCO] (32)</b>	<b>109</b>
<b>6.4 Réactions de Diels-Alder avec les complexes [CpL*Fe(NC(R)C=CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (R=H: (46), Me: (47), OAc: (48))</b>	<b>110</b>
<b>6.5 Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)- [CpL*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24)</b>	<b>110</b>
<b>7. Données cristallographiques</b>	<b>117</b>
<b>7.1 Résumé des données cristallographiques, mesure d'intensité et raffinement de la structure du complexe [CpL*FeMe] (19)</b>	<b>117</b>
<b>7.2 Résumé des données cristallographiques, mesure d'intensité et raffinement de la structure du complexe [CpL*Fe(NCCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (27)</b>	<b>122</b>
<b>8. Références</b>	<b>129</b>



## 1. Introduction

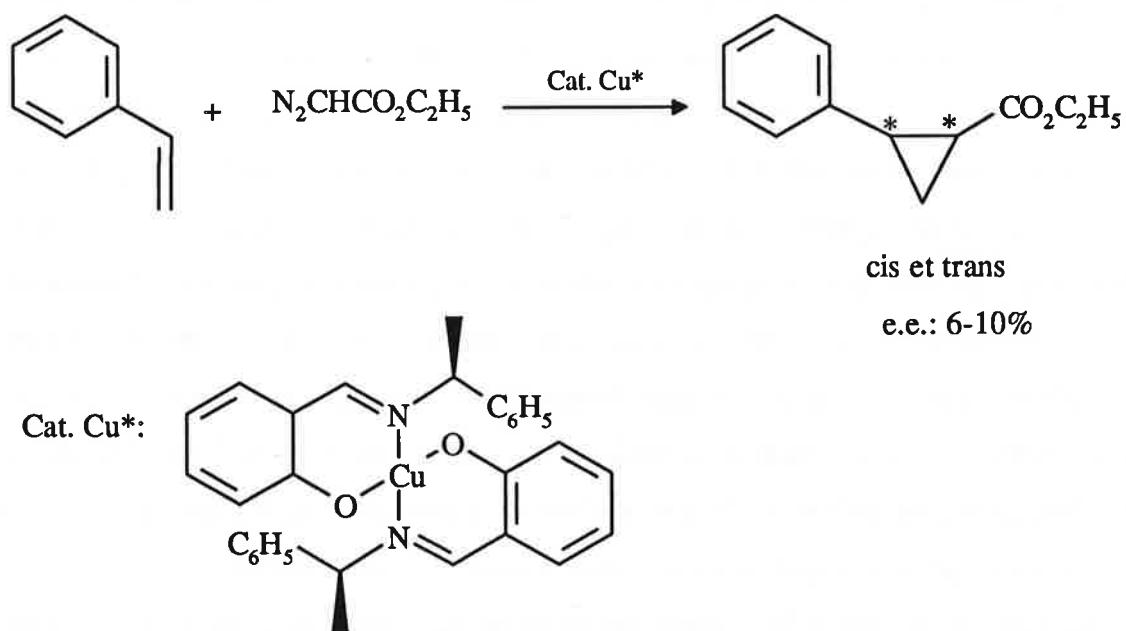
### 1.1 Catalyse asymétrique

Dans la plupart des cas, les systèmes biologiques reconnaissent deux énantiomères d'un composé comme des substances différentes. En d'autres termes, l'activité biologique d'un composé est souvent fortement liée à la configuration absolue du composé. Ainsi, il a été montré pour de nombreux composés pharmaceutiques que seulement un des énantiomères a l'activité biologique désirée, l'autre énantiomère étant inactif ou toxique. L'exemple de la thalidomide a été un cas dramatique: ce médicament administré à des femmes enceintes sous sa forme racémique a causé de nombreux cas de malformation fœtale avant d'être reconnu tératogène en 1961 et retiré du commerce: l'énanthiomère de configuration absolue (R) est un sédatif mais l'énanthiomère de configuration (S) a une forte activité tératogène [1]. Par ailleurs, l'activité biologique d'un composé sous sa forme racémique peut se trouver fortement diminuée non seulement en raison de la présence à 50% de l'énanthiomère à l'activité biologique non désirée mais aussi dans certains cas en raison d'inhibition compétitive d'un site actif par cet énantiomère [2]. Pour éviter que le cas de la thalidomide ne se reproduise, pour l'étude de systèmes biologiques ou pour des raisons économiques, le développement de méthodes de préparation de composés énantiopurs est devenu une nécessité et a pris une importance considérable durant ces trente dernières années.

Il existe différentes méthodes d'obtention de composés énantiopurs: résolution optique via des dérivés diastéréomériques, séparation par chromatographie sur support chiral, résolution enzymatique, résolution cinétique chimique et synthèse asymétrique. Durant ces vingt dernières années, la synthèse asymétrique a pris une place importante dans les travaux de recherche en chimie. Dans de nombreux cas aussi, la synthèse asymétrique d'un produit naturel peut être un challenge. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse asymétrique ont été élaborées faisant appel soit à un auxiliaire chiral lié de façon temporaire au composé de départ, soit à un réactif chiral, soit à un catalyseur chiral. Parmi ces méthodes, le moyen le plus efficace est la catalyse asymétrique puisque dans ce cas, une seule molécule de catalyseur chiral peut créer une quantité importante de molécules énantiopures tout comme le font les enzymes dans les systèmes biologiques. Les réactions organiques: formation de liaison carbone-carbone, oxydation, réduction ou transformation de groupe fonctionnel font

souvent appel à des métaux et la synthèse de complexes métalliques chiraux où la chiralité est portée par un ligand organique constitue une stratégie importante et fructueuse pour l'élaboration de catalyseurs chiraux. A notre connaissance, c'est en 1966 qu'a été publiée la première réaction catalytique asymétrique [3]: il avait été montré qu'un complexe chiral base de Schiff-Cu(I) peut catalyser de façon énantiosélective le transfert de carbène du diazoacétate d'éthyle au styrène (Schéma 1).

*Schéma 1*

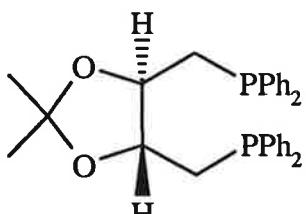


Depuis, de nombreux travaux en catalyse asymétrique ont été publiés: des systèmes catalytiques chiraux toujours plus performants ont été élaborés et il existe aujourd’hui de nombreux exemples de réactions catalytiques asymétriques d’hydrogénéation, d’hydrosilylation, d’hydrocyanation, d’hydroformylation, d’époxydation, de cyclopropanation, de type aldol ou de Diels-Alder dont le degré d’énantiosélectivité est de l’ordre de 90% [4]. Il est aussi fort probable que ce domaine de la catalyse asymétrique soit de plus en plus investi durant les prochaines années.

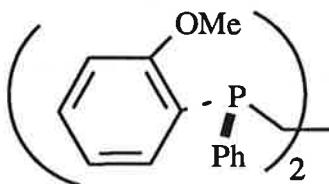
La présente thèse a abouti à la synthèse d’un nouveau catalyseur organométallique chiral.

## 1.2 Ligands phosphorés chiraux

Les ligands phosphorés chiraux sont d'importants inducteurs chiraux en catalyse asymétrique. L'importance de ces ligands en catalyse asymétrique est venue du développement de méthodes d'hydrogénéation catalytique asymétrique d'oléfines prochirales. Kagan en 1972 [5] et Knowles en 1977 [6] ont développé des complexes de [Rh(I)] coordonné aux diphosphines chélates chirales (R,R)-DIOP et (R,R)-DIPAMP qui se sont avérés d'excellents catalyseurs chiraux dans la réaction d'hydrogénéation asymétrique d'acides  $\alpha$ -aminoacryliques.



(R,R)-DIOP

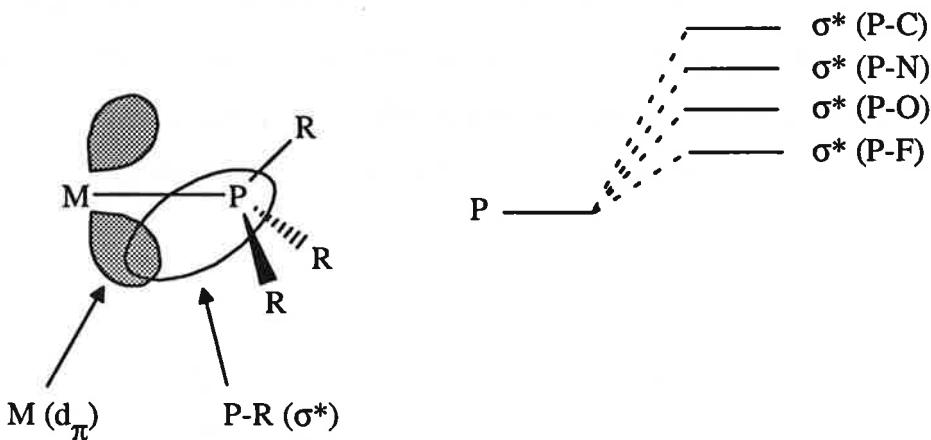


(R,R)-DIPAMP

Depuis, de nombreuses autres diphosphines chirales énantiopures ont été synthétisées pour l'élaboration d'autres systèmes catalytiques chiraux de la réaction d'hydrogénéation toujours plus performants [4a-e]): plusieurs de ces ligands sont aujourd'hui commercialisés [7].

Les phosphines sont des ligands  $\sigma$ -donneurs, la liaison métal-phosphore étant assurée par donation de la paire libre d'électrons de l'atome de phosphore au métal. Mais ce sont aussi des ligands  $\pi$ -acides en raison d'une rétrodonation électronique du métal dans l'orbitale  $\sigma^*$  des liaisons P-R plus ou moins importante selon la nature des substituants R du phosphore: faible dans le cas de substituants alkyle, plus importante dans le cas de substituants aryle, alkoxy et dialkylamino et très importante dans le cas extrême du ligand  $\text{PF}_3$  qui s'apparente au ligand CO (Figure 1 p. 7) [8].

*Figure 1:* Rétrodonation électronique du métal dans les orbitales  $\sigma^*$  des liaisons P-R: plus l'atome lié au phosphore est électronégatif plus l'orbitale  $\sigma^*$  des liaisons P-R est basse en énergie et plus la rétrodonation est forte.

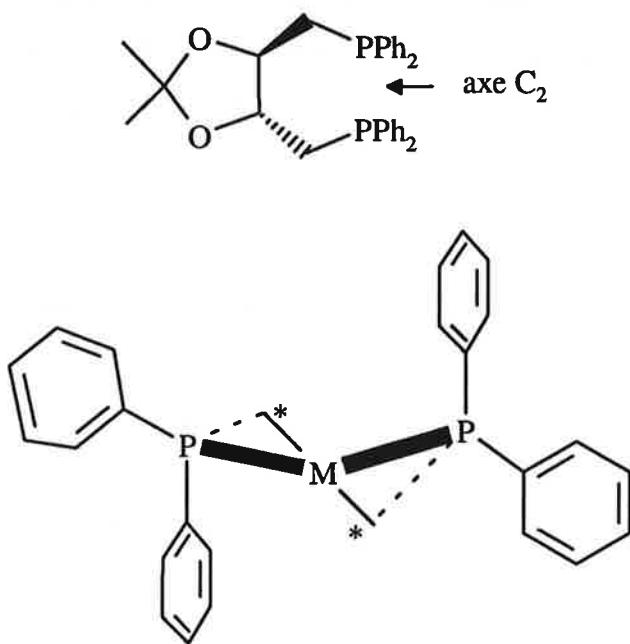


Dans le cas des systèmes catalytiques chiraux de la réaction d'hydrogénéation, les métaux le plus souvent employés sont des métaux riches en électrons dans un faible état d'oxydation: Rh(I), Ru(II) et les ligands phosphorés chiraux des ligands fortement  $\sigma$ -donneurs et très faiblement  $\pi$ -acides: la raison de ces propriétés électroniques vient de l'étape d'addition oxydative d' $H_2$  au métal dans la réaction d'hydrogénéation qui requiert un système catalytique riche en électrons.

Ainsi, les nombreux ligands phosphorés chiraux synthétisés pour l'élaboration de systèmes catalytiques chiraux de la réaction d'hydrogénéation sont des phosphines riches en électrons. Par ailleurs, il s'agit pour la plupart de ligands chélates chiraux de symétrie  $C_2$  souvent plus efficaces que des ligands monodentés chiraux en ce qui concerne l'activité catalytique dû à l'effet chélatant du ligand ou la stéréosélectivité: en effet, dans le cas de l'interaction d'un ligand chélate chiral avec un centre métallique, l'activité catalytique du système est favorisée en raison d'une plus forte résistance à une rupture de liaison métal-ligand; la stéréosélectivité est aussi augmentée en raison de restrictions conformationnelles du ligand chélate dans la sphère de coordination du métal. Le ligand DIOP cité ci-dessus est un exemple de ce type de ligands. Les 2 centres chiraux du ligand imposent la conformation de torsion du complexe métal-DIOP représentée ci-dessous (Figure 2): dans ce cas, l'information chirale des centres stéréogéniques du squelette du ligand est transmise vers le

métal via les substituants phényle des atomes de phosphore et la sélectivité énantiofaciale de la coordination de l'alcène au métal ainsi contrôlée [9].

*Figure 2:* complexe métal-DIOP: l'arrangement spatial des substituants phényle du ligand phosphoré crée un environnement chiral autour du métal

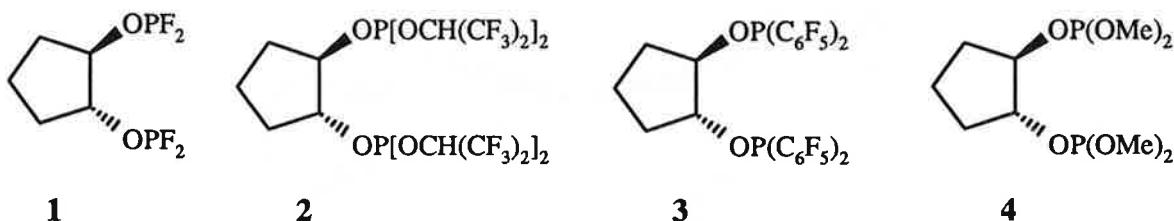


Des travaux concernant la synthèse de ligands phosphorés chélates moins riches en électrons sont beaucoup moins nombreux. Les phosphines perfluorés chélates sont une classe importante de ce type de ligands dont les premiers exemples:  $(CF_3)_2PCX_2CX_2P(CF_3)_2$  ( $X = H, F$ ) ont été synthétisés par Burg à partir de 1963 de même que le complexe  $(CF_3)_2PCX_2CX_2P(CF_3)_2Ni(CO)_2$  ( $X = H, F$ ) [10]. Le développement de ce type de ligands a été freiné par les limitations de la procédure de synthèse de ces ligands mais récemment d'autres méthodes plus accessibles ont été élaborées et d'autres ligands de ce type ont pu être synthétisés. Ce sont les ligands du type  $F_2P(C_6H_{10})PF_2$ ,  $F_2PCX_2CX_2PF_2$  ( $X = H, F$ ) synthétisés par Morse [11] ou le ligand  $RN(PF_2)_2$  synthétisé par King [12]. Ce sont aussi les ligands:  $(CF_3)_2P(CH_2)_nP(CF_3)_2$  ( $n = 1, 3$ ),  $(CF_3)_2PCR(CH_3)P(CF_3)_2$  ( $R = H, CH_3$ ) et  $(CF_3)_2P(CF_2)_2P(CF_3)_2$  synthétisés par Cavell [13] par réaction de  $(CF_3)_2P-P(CF_3)_2$  avec des diiodures d'alkyle ou de perfluoroalkyle appropriés de même que des complexes de Pt(II) et de molybdène dérivés de ces ligands. Enfin, Roddick [14] a publié une méthode de synthèse pratique du ligand  $(C_2F_5)PCH_2CH_2P(C_2F_5)_2$  (dfepc) par addition de  $C_2F_5Li$  sur

$\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ . Ce ligand a été utilisé pour la synthèse des complexes  $[(\text{dfepe})\text{Cr}(\text{CO})_4]$  et  $[(\text{dfepe})\text{Mo}(\text{CO})_4]$  [14], de même que les complexes  $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{dfepe})(\text{L})]$  [15] ( $\text{L} = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{N}_2, \text{THF}$ ),  $[\text{Ru}(\text{dfepe})_2(\text{H})_2]$  [16] et  $[(\text{dfepe})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  [17]. Il a été montré que ce sont tous des ligands fortement  $\pi$ -accepteurs.

Aussi, à notre connaissance, aucun de ces ligands  $\pi$ -accepteurs n'a trouvé d'application en catalyse. La recherche d'induction asymétrique dans la réaction de double addition nucléophile/électrophile à des complexes arène chrome développée dans nos laboratoires [18] a conduit à la synthèse de nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux  $\pi$ -accepteurs [19] (Figure 3).

Figure 3: nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux  $\pi$ -accepteurs [19]



La présente thèse décrit une utilisation du ligand chélate chiral  $\text{L}^* = \text{trans-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane}$  (3) en catalyse asymétrique.

### 1.3 Complexes métal carbonyle

Le monoxyde de carbone est un ligand important en chimie organométallique [20]. En raison de ses propriétés  $\pi$ -acides, ce ligand est capable de stabiliser des métaux de transition dans des faibles états d'oxydation par rétrodonation de la densité électronique du métal dans l'orbitale  $\pi^*$  antiliante du ligand CO [21].

Les réactions organométalliques font souvent intervenir des complexes métal-carbonyle. Des complexes intermédiaires métal-carbonyle jouent aussi un rôle important dans des transformations stœchiométriques ou catalytiques de molécules organiques [22].

Le remplacement de deux ligands carbonyle *cis* par un ligand chélate chiral ayant des propriétés électroniques analogues peut conduire à l'élaboration de nouveaux catalyseurs chiraux. Jusqu'ici, cette idée a été peu développée [19] mais de nombreux travaux publiés récemment montrent déjà l'importance de ligands  $\pi$ -accepteurs. En effet, certaines

transformations catalysées par un élément de transition sont plus favorables et plus sélectives en présence de ligands moins riches en électrons. Ainsi, le ligand fortement  $\pi$ -accepteur  $P(OiCH(CF_3)_2)_3$  joue un rôle important dans les réactions de cyclodimérisation de diènes catalysée par un complexe de Ni(0) [23], d'hydroformylation d'alcènes catalysée par un complexe de Rh(I) [24] ou de cycloaddition [4+2] [25]. De même, la présence d'un ligand chélate phosphite est essentielle dans la réaction de cycloaddition de triméthyléneméthane catalysée par un complexe de Pd [26]. Le rapport n:iso dans la réaction d'hydroformylation d'oléfines terminales catalysée par un complexe de Rhodium est aussi fortement augmenté par la présence d'un ligand phosphite chélate [27]; de plus, cette réaction peut s'appliquer à un spectre plus large d'oléfines [28].

Mais des applications de ces ligands moins riches en électrons en catalyse asymétrique sont encore peu nombreuses. Récemment, Pringle a synthétisé un complexe binaire de Nickel et d'un ligand diphosphite aryle chiral dérivé de (R)-2,2'-binaphtol et obtenu le produit résultant d'une réaction d'hydrocyanation de la norbornène avec un excès énantiomérique de 38% [29]. Cette même réaction a été reprise par Nugent *et al.* qui ont obtenu le même produit avec un fort excès énantiomérique de 91% en introduisant des groupes attracteurs sur un ligand aryle diphénylphosphinite dérivé d'un sucre [30].

La présente thèse décrit la synthèse d'un nouveau complexe chiral par substitution de deux ligands carbonyle *cis* du complexe précurseur  $[Cp(CO)_2FeMe]$  par un nouveau ligand phosphoré chélate chiral  $\pi$ -accepteur et l'utilisation de ce complexe en catalyse asymétrique.

#### **1.4 But de ce travail**

Dans les paragraphes 1.1. et 1.2., nous avons discuté de l'importance de la catalyse asymétrique et de l'importance des ligands phosphorés comme inducteurs chiraux en catalyse asymétrique. Dans le paragraphe 1.3., nous avons aussi discuté de l'importance des complexes métal carbonyle et nous avons introduit un nouveau type de ligands phosphorés chélates chiraux  $\pi$ -accepteurs synthétisés dans nos laboratoires. Le but de ce travail de thèse a été de montrer l'efficacité de ce nouveau type de ligands en catalyse asymétrique par des exemples d'application.

Dans un premier temps, nous présenterons ces nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux  $\pi$ -accepteurs (Figure 3 p. 9), en nous concentrant sur la synthèse et l'étude des propriétés électroniques de ces nouveaux ligands, chapitre 2. Puis nous décrirons la

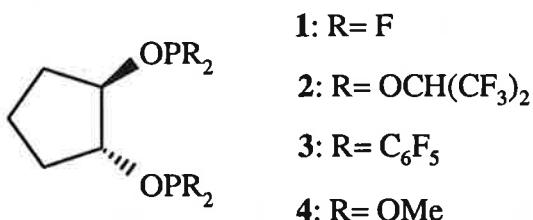
synthèse d'un nouvel acide de Lewis organométallique chiral  $[CpL^*Fe]^+$  (**5**) où la chiralité est portée par un de ces nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux: le ligand  $L^* = trans$ -1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (**3**) (Figure 3 p. 9), chapitre 3. Enfin, nous montrerons l'efficacité de ce nouveau type de ligands phosphorés  $\pi$ -accepteurs chélates chiraux en catalyse asymétrique par des exemples d'utilisation de ce nouvel acide de Lewis organométallique dans des réactions de Diels-Alder, chapitre 4.

## 2. Synthèse de nouveaux ligands phosphorés chélates chiraux de symétrie C<sub>2</sub> ayant des propriétés électroniques analogues au ligand CO

### 2.1 Introduction

Il convient tout d'abord de décrire ce nouveau type de ligands (Figure 4) dont la structure et les propriétés électroniques sont deux caractères importants.

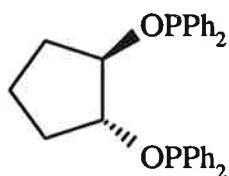
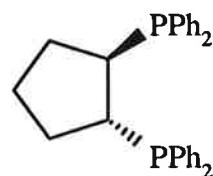
*Figure 4*



Concernant la structure de ces nouveaux ligands chélates chiraux **1-4**, la position et stéréochimie relative des centres stéréogéniques, l'effet et la taille du cycle chélatant, la structure cyclique du squelette carboné et les substituants des atomes de phosphore sont des éléments importants. L'information chirale est portée par le squelette carboné du cyclopentanediol. Cette information chirale devrait se trouver transférée au métal qui est la zone réactionnelle via les substituants du phosphore, voir Figure 2 et commentaires p. 8. Ceci est surtout vrai dans le cas des ligands **2** et **3** dont les atomes de phosphore portent des substituants volumineux: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dans le cas du ligand **3**, on attend aussi une meilleure sélectivité non seulement en raison de la géométrie planaire rigide des substituants pentafluorophényle mais aussi en raison du système π aromatique de ces substituants pouvant assurer des interactions secondaires de type π-stacking [31]. Le squelette cyclique du *trans*-1,2-cyclopentanediol a été choisi lors d'études préliminaires concernant la synthèse de ces nouveaux ligands pour éviter des réactions compétitives de polymérisation ou de cyclisation intramoléculaire sur un seul atome de phosphore [19a)]. Le cycle à cinq du squelette du cyclopentanediol assure aussi une certaine rigidité du système: il est connu que le nombre de conformations est diminué dans le cas de squelettes carbonés cycliques; il a aussi été montré qu'un cycle à 5 chainons assure une meilleure rigidité du système qu'un

cycle à 6 chainons [32]. Par coordination avec un métal, ces ligands forment un cycle à 7 chainons. Notons enfin la symétrie C<sub>2</sub> de ces nouveaux ligands chélates chiraux qui est souvent une propriété des ligands parmi les plus efficaces [33].

Les ligands chélates *trans*-1,2-bis(diphénylphosphinoxy)cyclopentane (**6**) [32] et *trans*-1,2-bis(diphénylphosphine)cyclopentane (**7**) [34] construits à partir du même squelette carboné *trans*-cyclopentane disubstitué ont été synthétisés et utilisés en catalyse asymétrique de réactions d'hydrogénéation.

**6****7**

Concernant les propriétés électroniques de ces nouveaux ligands chélates chiraux, le caractère  $\pi$ -accepteur dépend des substituants du phosphore. Il est connu que le ligand P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est un ligand fortement  $\pi$ -accepteur analogue au monoxyde de carbone. Nous avons déjà discuté au paragraphe 1.2 de l'importance des ligands phosphorés perfluorés comme ligands  $\pi$ -accepteurs. L'introduction de substituants perfluorés comme C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> et OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur l'atome de phosphore des ligands **2** et **3** va donc dans ce sens. Ce sont aussi des ligands diphosphinites ou diphosphites moins riches en électrons que des ligands diphosphines en raison de l'électronégativité de l'oxygène. Nous discuterons en détail de ces propriétés électroniques ci-dessous au paragraphe 2.4.

En plus des propriétés énumérées ci-dessus, l'efficacité de ces ligands dépend aussi d'autres critères de sélection. La structure du ligand doit être telle que des transformations chimiques puissent être facilement opérées pour des modifications du ligand. La synthèse doit être aussi le plus simple possible. La synthèse de ces ligands sera décrite dans le paragraphe 2.2. ci-dessous. Enfin, le ligand doit pouvoir être synthétisé sous ses deux antipodes et nous décrirons dans le paragraphe suivant, paragraphe 2.3, deux voies d'accès aux deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) qui porte l'information chirale de ces ligands.

## 2.2 Synthèse des nouveaux ligands chélates chiraux 1-4

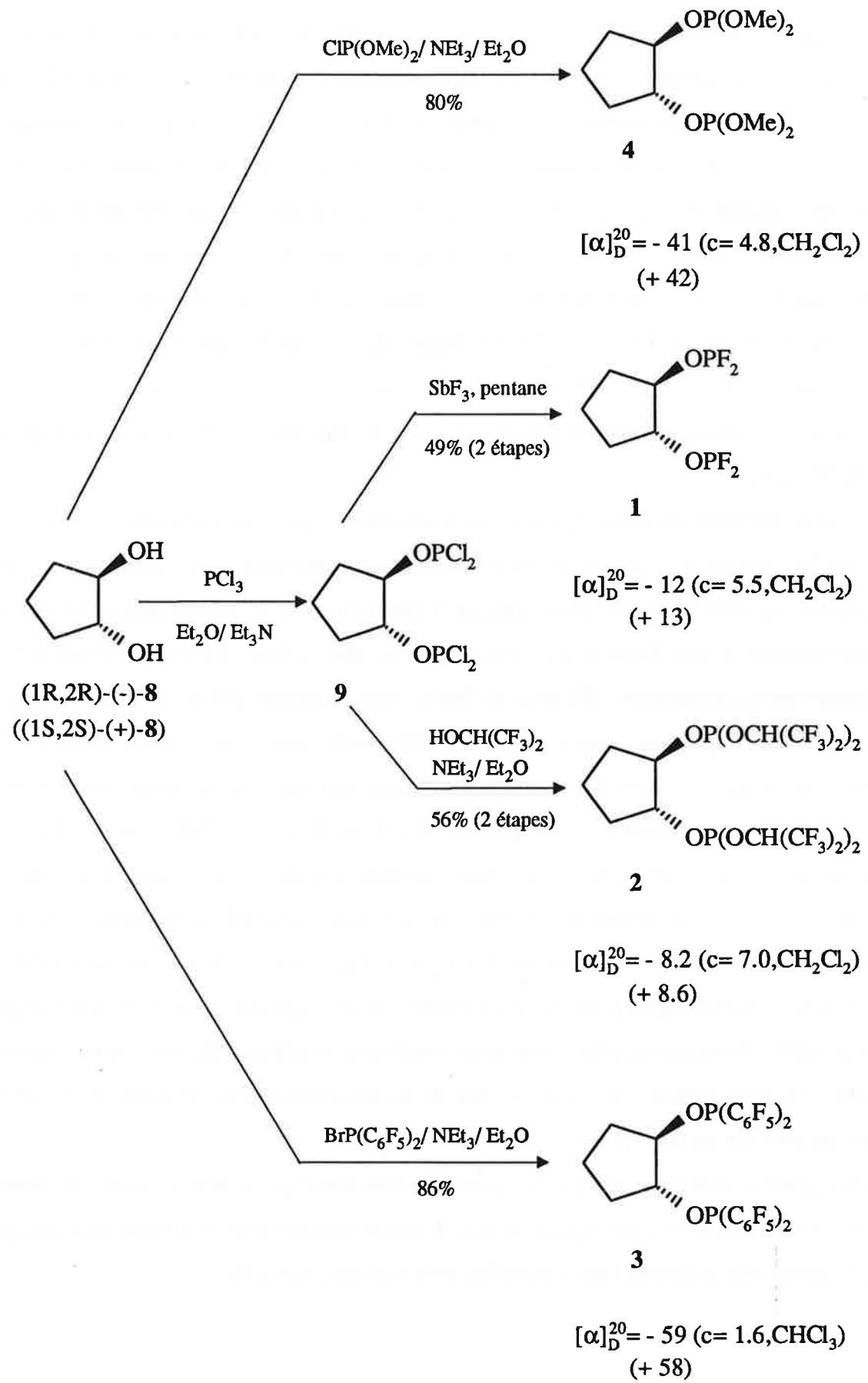
Les ligands chélates chiraux *trans*-1,2-bis(difluorophosphinoxy)cyclopentane (**1**), *trans*-1,2-bis[bis(1,1,1,3,3-hexafluoroisopropoxy)phosphinoxy]cyclopentane (**2**), *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (**3**) et *trans*-1,2-bis(diméthoxyphosphinoxy)-cyclopentane (**4**) ont été synthétisés à partir du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) selon le schéma réactionnel suivant (Schéma 2 p.15). Ces ligands ont été synthétisés dans nos laboratoires dans des travaux concernant la recherche d'induction asymétrique dans la réaction de double addition nucléophile/électrophile à des complexes arène Chrome [18] par Cunningham, ligands **1** et **4** [19a]) et par Dupré, ligands **2** et **3** (forme racémique) [19b,c]). Le ligand **2** a été synthétisé différemment par Dupré [19c)] par addition d'hexafluoroisopropanoate de lithium au *trans*-1,2-bis(dichlorophosphinoxy)cyclopentane (**9**) [35] [36].

Nous ne décrivons ici que la synthèse des ligands **2** et **3** que nous avons reprise (Schéma 2). Pour la synthèse du ligand **2**, le *trans*-1,2-bis(dichlorophosphinoxy)cyclopentane (**9**) a été préparé par addition à 0°C d'une solution éthérée de *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) et de triéthylamine à une solution d'un excès de PCl<sub>3</sub> dans l'éther. Le *trans*-1,2-bis(dichlorophosphinoxy)cyclopentane (**9**) sous sa forme brute a ensuite été traité avec un mélange d'hexafluoroisopropanol commercial et de triéthylamine pour donner après distillation sous haut vide le ligand **2** (huile incolore) avec un rendement total pour les deux étapes de 56%.

Le ligand **3** a été préparé par une séquence réactionnelle inverse. Celui-ci a été obtenu par addition à 0°C de (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PBr à une solution éthérée de *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) et de triéthylamine avec un rendement de 86%. La phosphine (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PBr a été préparée selon une procédure décrite dans la littérature [37] par addition à 0°C d'une solution éthérée du magnésien (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MgBr à une solution éthérée de 0.5 équivalents de PCl<sub>3</sub>. La phosphine (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PBr (huile jaune) a été isolée après distillation sous haut vide avec un rendement de 60%. Cette phosphine a été isolée au lieu de la phosphine chlorée attendue (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl en accord avec les travaux de Fild *et al.* [37a]).

Les ligands **1**, **2** et **4** (liquides) et le ligand **3** (solide blanc) peuvent être conservés plusieurs mois sous azote à 0°C. Les ligands **1**, **2** et **4** sont sensibles à l'air et doivent être manipulés sous azote mais le ligand **3** moins sensible peut être manipulé à l'air.

Schéma 2



Les ligands **1** à **4** ont d'abord été synthétisés sous leur forme racémique puis les deux énantiomères synthétisés selon le même chemin réactionnel à partir des deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**). Ces derniers sont obtenus par voie chimique ou enzymatique comme décrit dans le paragraphe 2.3. suivant.

## 2.3 Synthèse des deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**)

### 2.3.1 Introduction

Les diols-1,2 optiquement actifs ayant les deux centres C-OH chiraux peuvent être préparés de différentes façons. Les méthodes chimiques incluent la synthèse à partir de substrats [19a)] ou d'auxiliaires chiraux [38] et l'ouverture cyclique d'époxydes [39]. Les méthodes enzymatiques qui consistent en une résolution cinétique incluent la transestérification ou hydrolyse enzymatique catalysée par une lipase respectivement de diols ou de leurs dérivés acylés [40]. Récemment, Carnell a aussi obtenu des (1*S*,2*S*)-1,2-cyclohexanediols de haute pureté optique par incubation des ( $\pm$ )-*trans* et *cis*-1,2-cyclohexanediol avec le champignon *C. cassiicola*: il s'agit d'un processus de double stéréoinversion via une réaction tandem d'oxydation-réduction catalysée par une ou plusieurs enzymes déhydrogénase de ce microorganisme [41].

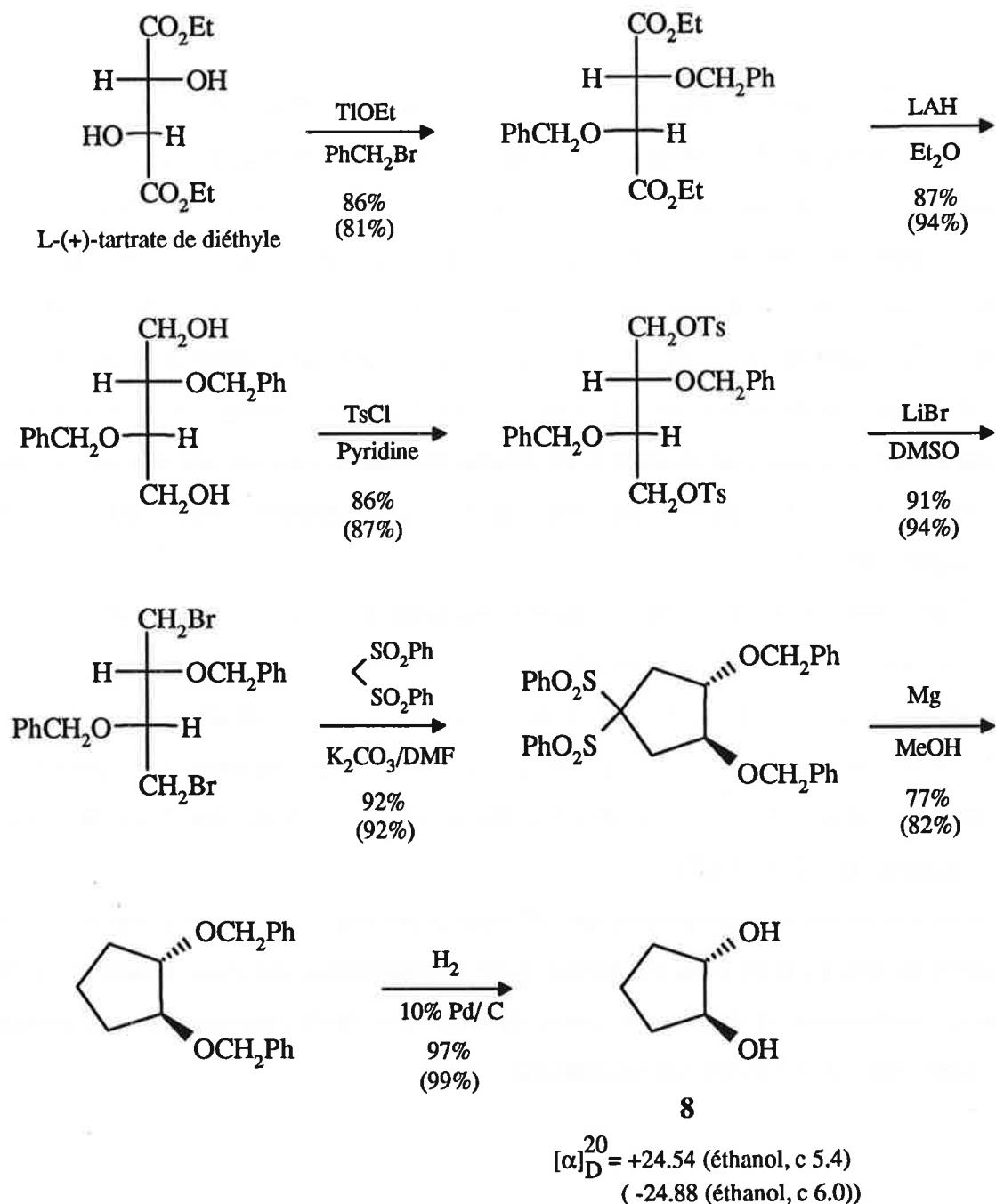
Les deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) ont été synthétisés par voie chimique selon une synthèse développée dans nos laboratoires par Cunningham [19a)] ou par voie enzymatique selon une réaction de transestérification catalysée par la lipase issue de *Pseudomonas sp.* décrite par Schneider [40a)]. Notons que ces deux énantiomères ont été obtenus par ailleurs par recristallisation fractionnée des sels de strychnine de dérivés dihydrogénosulfate du diol [32].

Ces voies chimiques et enzymatiques sont décrites ci-dessous. L'accent est porté sur la voie enzymatique qui a été la méthode choisie pour la préparation des deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol durant ce travail de thèse. Une étude concernant le vieillissement et la réutilisation de l'enzyme est aussi décrite.

### 2.3.2 Voie chimique

Les deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) ont été synthétisés à partir de (L)-(+)- ou (D)-(−)-tartrate de diéthyle avec un rendement global de 40 à 46% selon le schéma réactionnel suivant (Schéma 3) [19a]).

Schéma 3

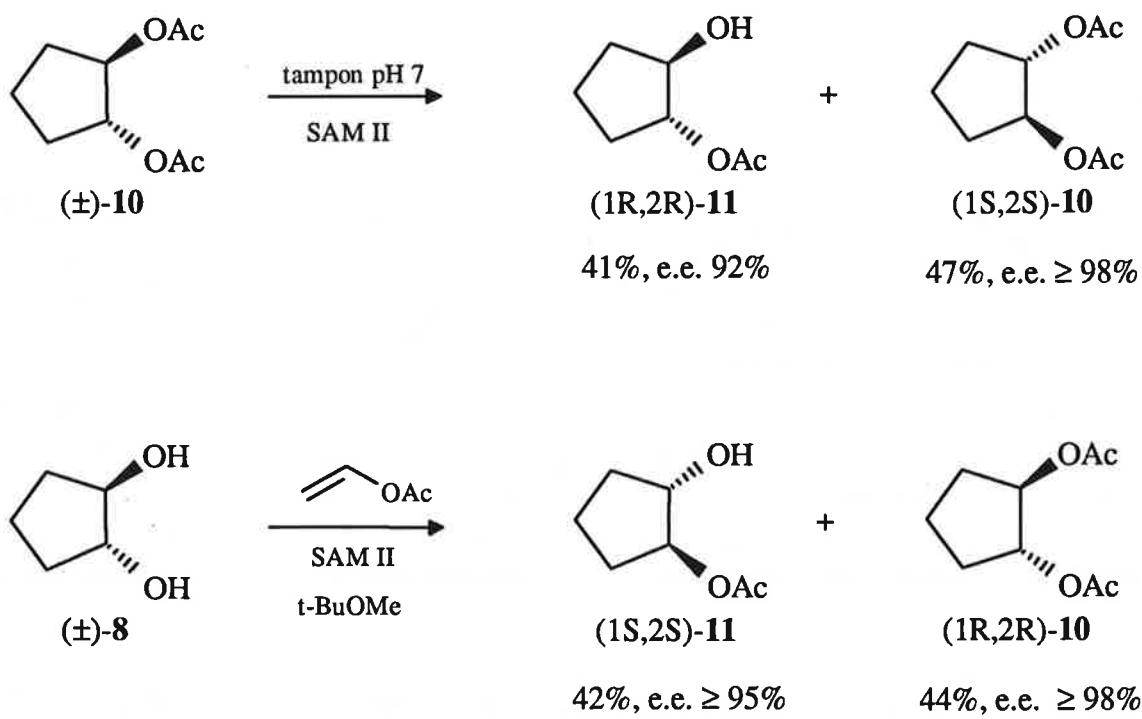


Cette synthèse a l'avantage d'utiliser un substrat chiral commercial et bon marché: le (L)-(+)- ou (D)-(-)-tartrate de diéthyle mais a l'inconvénient d'utiliser un réactif toxique et peu pratique dans l'étape de benzylation: TIOEt. Des travaux sont actuellement en cours dans nos laboratoires pour éviter l'utilisation de ce réactif et améliorer cette synthèse.

### 2.3.3 Voie enzymatique

Les deux énantiomères du *trans*-1,2-cyclopentanediol ont été obtenus par Schneider avec une très bonne pureté optique par hydrolyse enzymatique du *trans*-1,2-diacétooxycyclopentane (**10**) ou par estérification enzymatique du *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) catalysée par la lipase issue de *Pseudomonas* sp. connue sous le nom de SAM-II [42] (Schéma 4) [40a]. D'un point de vue stéréochimique, l'hydrolyse et l'estérification sont complémentaires et donnent des paires d'énantiomères opposées.

Schéma 4 [40a])



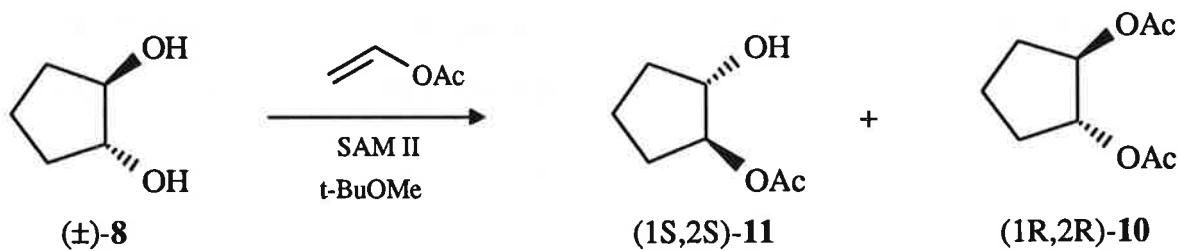
En raison de sa simplicité expérimentale, l'estérification enzymatique est la méthode la plus intéressante. Cette résolution cinétique revient à un transfert d'acétyle de l'acétate de vinyle

au *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) dont la vitesse dépend de la configuration absolue du diol. Les dérivés mono- et diacétoxy énantiopures obtenus sont ensuite séparés par chromatographie rapide puis hydrolysés en (1*S*,2*S*)- et (1*R*,2*R*)-1,2-cyclopentanediol (**8**). Nous avons répété cette réaction enzymatique selon la procédure décrite par Schneider [40a]. La réaction a été suivie par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E) qui permet de mesurer directement les puretés optiques des dérivés mono- et diacétoxy du diol. Cette analyse montre bien le phénomène de résolution cinétique qui résulte d'une différence de vitesse de transfert d'acyle à l'énantiomère (1*R*,2*R*) ou (1*S*,2*S*) du diol: celui-ci est plus rapide dans le cas de l'énantiomère (1*R*,2*R*) du diol.

La réaction a été arrêtée une fois les puretés optiques optimales atteintes. L'enzyme a été récupérée par filtration (sur papier filtre) et conservée sous N<sub>2</sub> à 0°C pour réutilisation.

En raison du coût élevé de la lipase, nous avons été intéressés de connaître les possibilités de réutilisation de l'enzyme et nous avons répété une expérience trois fois en utilisant dans chaque expérience l'enzyme récupérée de l'expérience précédente. Dans la première expérience, nous avons aussi utilisé un échantillon d'enzyme fraîche directement prise du flacon [42]. Nous avons obtenu les résultats suivants (Schéma 5 et Graphe 1).

*Schéma 5*

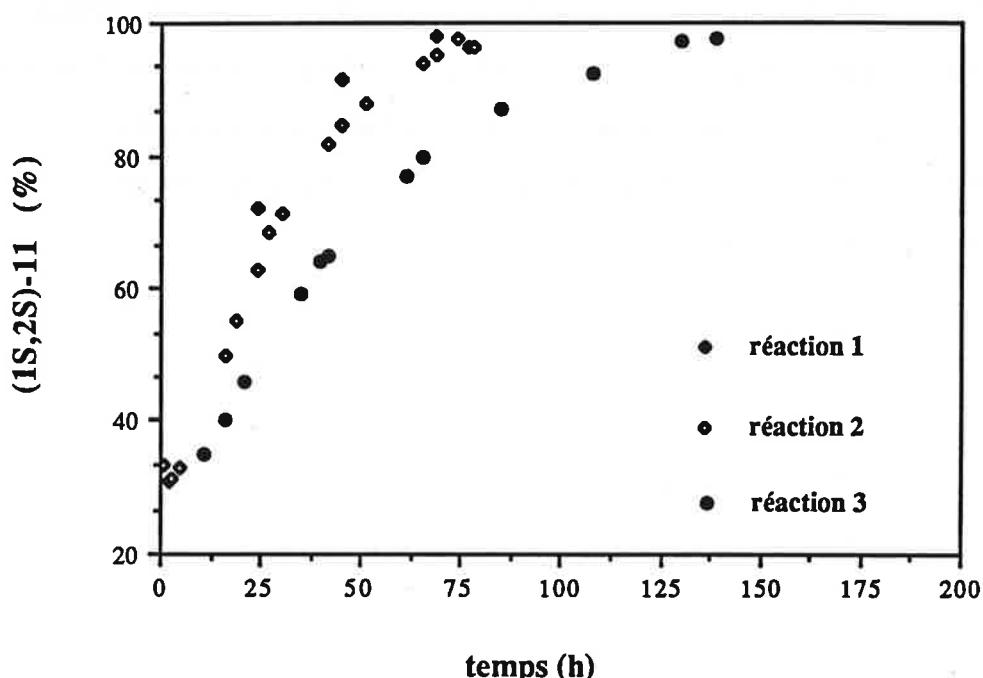


Réaction	Catalyseur récupéré (%)	Temps (h)
1	86	71
2	91	78
3	79	142

Rdt (%)	e.e. (%)
41	97
44	93
44	95.5

Rdt (%)	e.e. (%)
47	97
47.5	97
48	97

Graphe 1: résolution enzymatique du *trans*-1,2-cyclopentanediol: vitesse de formation du (1*S*,2*S*)-2-acétoxycyclopentanol (**11**)



Ces résultats montrent que l'enzyme peut être réutilisée sans perte d'énanriosélectivité. Mais ces résultats montrent aussi une perte d'activité (temps réactionnels plus longs) et une perte d'enzyme à chaque expérience en raison de l'efficacité à 90% de la filtration. Ce problème peut être résolu par l'utilisation d'un réacteur en continu avec une lipase immobilisée sur du silicagel par passage en continu du mélange des réactifs: diol + acétate de vinyle dans tBuOMe dans la colonne ('loop reactor'): par ce procédé, Schneider a obtenu 10g de (1*R*,2*R*)-1,2-diacétoxycyclopentane (**10**) en 24h [40a].

## 2.4 Propriétés électroniques des nouveaux ligands chélates chiraux **1-4**

### 2.4.1 Mesure du paramètre électronique $\nu$ [43]

Il est connu que le remplacement d'un ou plusieurs ligands carbonyle dans un complexe métal carbonyle par un ligand phosphoré induit des variations au niveau de la valeur de la bande d'absorption en IR des ligands carbonyle restants. Ces changements dépendent du nombre de ligands phosphorés et des substituants du phosphore. Cet effet a été utilisé pour

déterminer les propriétés électron donneur-accepteur de ligands phosphorés [43] [44] et classer les ligands selon ces propriétés.

Pour cette classification, Tolman a choisi la bande d'absorption en IR  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) des complexes  $[Ni(CO)_3L]$  dans  $CH_2Cl_2$  [43a)]. Ces complexes sont rapidement et sélectivement formés par mélange à t.a. de  $[Ni(CO)_4]$  et du ligand phosphoré L dans un rapport de 1 à 1. La bande d'absorption  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) est facilement mesurable avec une précision de  $0.3\text{ cm}^{-1}$ . Des effets stériques peuvent avoir des conséquences électroniques importantes mais dans ce cas, les effets stériques sont négligeables pour la plupart des ligands et la mesure  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) est une mesure des effets électroniques seuls. Tolman a ainsi classifié 70 ligands phosphorés monodentés L selon cette valeur  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) qu'il a définie comme le paramètre électronique  $\nu$ .

La valeur  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) = 2056.1 correspond au ligand le plus basique de la série: la tri-*t*-butylphosphine. Les valeurs  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) des autres ligands sont de l'ordre [43a)] [23]:

- 2056 à  $2069\text{ cm}^{-1}$ : alkyl- et arylphosphines
- 2076 à  $2090\text{ cm}^{-1}$ : phosphites
- 2091 à  $2107\text{ cm}^{-1}$ : fluoroalkylphosphines et fluoroalkylphosphites ( $2107.4\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand fortement  $\pi$ -accepteur  $P(OiCH(CF_3)_2)_3$  [23]).

Tolman a aussi observé que cette valeur  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) varie d'un même incrément environ constant par remplacement successif d'un substituant du phosphore par un autre. Il a déterminé cette valeur d'incrément: ‘ $\chi_i$ ’ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour plusieurs substituants telle que pour chaque complexe  $Ni(CO)_3PX_1X_2X_3$ , la valeur  $\nu_{CO}$  ( $A_1$ ) peut être calculée selon l'équation suivante (éq. 1):

$$\nu_{CO} (A_1) = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \text{ cm}^{-1} \quad (\text{éq. 1})$$

Ces valeurs s'échelonnent entre 0 et 20 selon le caractère électronique du substituant: ces valeurs sont proches de 0 dans le cas de substituants électron donneurs (substituant alkyle) et proches de 20 dans le cas de substituants très électron accepteurs: F,  $CF_3$ . Quelques exemples de valeurs sont données ci-dessous (Tableau 1).

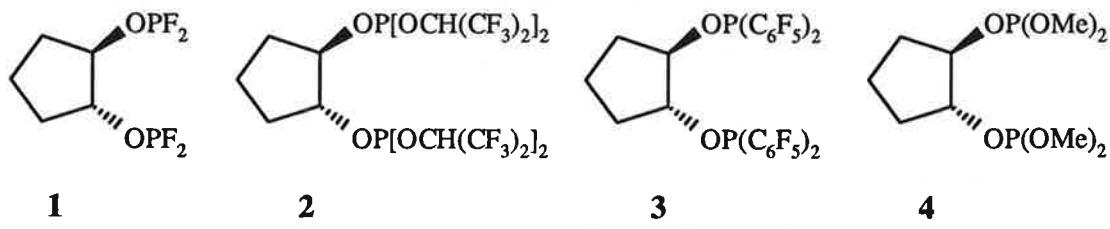
Tableau 1: Valeurs de  $\chi_i$ 

Substituant Xi	t-Bu	Et	OBu	OPh	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	F	CF <sub>3</sub>
$\chi_i$	0.0	1.8	6.5	9.7	11.2	18.2	19.6

Nous avons déterminé ce paramètre électronique  $\nu$  des nouveaux ligands chélates chiraux **1** à **4** selon la procédure décrite par Tolman [43a)] (Schéma 6): dans ce cas, les ligands phosphorés chélates **1** à **4** sont monocoordinnés au nickel via un seul atome de phosphore. Nous avons aussi mesuré le paramètre électronique  $\nu$  de la triphénylphosphine afin d'étalonner notre mesure: mesuré (2068.5), litt. [43a)] (2068.9).

Le paramètre électronique  $\nu$  peut être calculé selon l'éq. 1: la valeur  $\chi_i$  du substituant du phosphore dérivé du cyclopentanediol n'est pas connue mais les valeurs  $\chi_i$  des substituants F (18.2), OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (17), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (11.2) et MeO (7.7) sont connues [43a)] [23] et suffisent pour classer les ligands puisqu'il s'agit des substituants qui diffèrent les ligands entre eux.

Schéma 6



$\nu$  (cm<sup>-1</sup>):

2098.3

2099.6

2087.2

2079.4

Pour les ligands **1-3** nous avons mesuré une valeur élevée du paramètre électronique  $\nu$  qui classe ces ligands entre les ligands fortement accepteurs: P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $\nu$ calc.: 2114.9 cm<sup>-1</sup>), PF<sub>3</sub> ( $\nu$ : 2110.7 cm<sup>-1</sup>) [43a)], P(OiCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( $\nu$ : 2107.4) [23] et les ligands phosphite: **4** ( $\nu$ : 2079.4 cm<sup>-1</sup>).

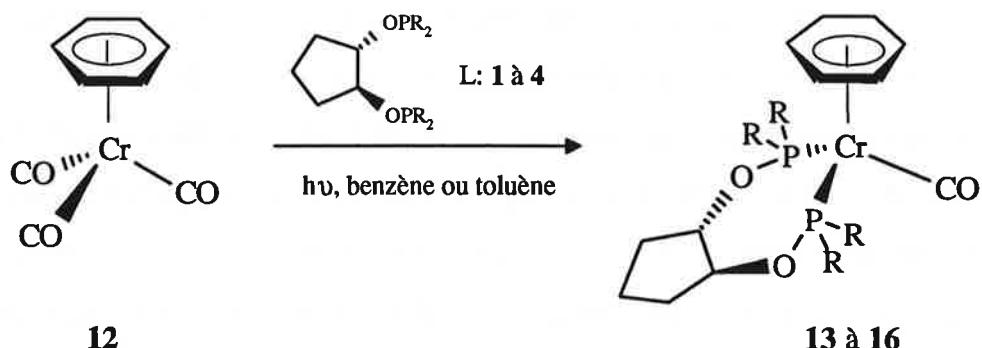
Par ordre décroissant du paramètre électronique  $\nu$ , le classement des nouveaux ligands chélates chiraux est: **2 > 1 > 3 > 4**. Ce classement est différent de celui des valeurs  $\pi_e$  des substituants du phosphore qui différencient les ligands entre eux: F (18.2) (**1**) > OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (17) (**2**) > C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (11.2) (**3**) > MeO (7.7) (**4**). En fait, l'ordre est surtout inversé pour les ligands **1** et **2**. Cette déviation par rapport à la règle d'additivité de Tolman, éq. 1, a déjà été observée dans des ligands mixtes et dépend du caractère donneur-accepteur du substituant en position  $\alpha$  du phosphore [45].

#### *2.4.2 Synthèse des complexes [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)L] (L= **1-4**)*

La recherche d'induction asymétrique dans la réaction de double addition nucléophile/électrophile à des complexes arène chrome développée dans nos laboratoires [18] a conduit à la synthèse des complexes [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)L] (L= **1-4**): ces complexes ont été synthétisés par Cunningham et Dupré par photosubstitution de deux ligands carbonyle du complexe [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**12**) par le ligand phosphoré chélate chiral L= **1-4** (Schéma 7 p. 24) [19b,c]).

Il est connu que la réaction de photosubstitution d'un à plusieurs ligands carbonyle du complexe [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] par un ligand phosphoré procède par substitutions successives des ligands carbonyle [46]. Dans le cas de ligands riches en électrons (PR<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>), un seul des ligands carbonyle est substitué en raison d'une augmentation de la densité électronique au niveau du chrome et donc un renforcement de la liaison métal-carbonyle des ligands carbonyle restants par rétrodonation électronique plus importante du métal dans l'orbitale  $\pi^*$  antiliante du ligand carbonyle [47]. Dans le cas de ligands phosphite moins riches en électrons (P(OR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), des mélanges de complexes [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>n</sub>(P(OR<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub>)] sont obtenus [48]. Enfin, dans le cas du ligand fortement électron accepteur analogue au monoxyde de carbone: PF<sub>3</sub> les trois ligands carbonyle sont échangés [49]. Dans le cas des nouveaux ligands chélates chiraux L= **1** à **4**, les complexes disubstitués [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)L] ont été obtenus. Bien qu'il y ait dans ce cas un facteur entropique favorable dû à l'effet chélate du ligand, la photosubstitution dépend du caractère électron donneur-accepteur du ligand et ce résultat montre une fois de plus le caractère plutôt électron accepteur des ligands **1** à **4**.

### Schéma 7



L	R	Complexe (Rdt %)	$\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> ) (THF)
	<b>1</b>	<b>13</b> (45)	1874
L: 1 à 4	<b>2</b>	<b>14</b> (84)	1865
	<b>3</b>	<b>15</b> (86)	1868
	<b>4</b>	<b>16</b> (68)	1829

L'analyse IR de ces complexes nous renseigne aussi sur les propriétés électroniques des ligands **1** à **4**. Par substitution d'un ou plusieurs ligands carbonyle par un ligand phosphoré, la densité électronique au niveau du métal et par conséquent la rétrodonation électronique du métal dans l'orbitale  $\pi^*$  antiliante du ligand carbonyle se trouvent augmentées. De ce fait, la liaison CO du ligand carbonyle se trouve affaiblie ce qui se traduit en analyse IR par un déplacement de la bande d'absorption du ligand carbonyle vers des fréquences de vibration inférieures. Ce déplacement est plus ou moins important dépendamment des propriétés électroniques des ligands: faible dans le cas de ligands phosphorés électron accepteurs et important dans le cas de ligands riches en électrons.

Les valeurs de la bande d'absorption  $\nu_{\text{CO}}$  du ligand carbonyle des complexes sont rapportées au Schéma 7. Pour les complexes contenant les ligands les plus électron accepteurs de la série: ligands **1** à **3**, nous avons mesuré une valeur élevée de la bande d'absorption  $\nu_{\text{CO}}$  qui classe ces complexes entre le complexe contenant le ligand phosphite **4** et les complexes fortement électrophiles  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})(\text{PF}_3)_2]$  [49]) ( $\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$ : 1912

$\text{cm}^{-1}$ ), et  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})(\text{dppe})]^+$  [50] ( $\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$ :  $1931 \text{ cm}^{-1}$ ) (les fragments  $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PF}_3)_2$  et  $\text{Mn}(\text{CO})\text{dppe}^+$  ont des propriétés électroniques analogues au fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Par ordre décroissant de la valeur  $\nu_{\text{CO}}$  le classement des nouveaux ligands chélates chiraux est: **1** > **3** > **2** > **4**. Ce classement est différent de celui des valeurs  $\chi$  des substituants du phosphore qui diffèrent les ligands entre eux: F (18.2) (**1**) > OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (17) (**2**) > C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (11.2) (**3**) > MeO (7.7) (**4**). En fait, il s'agit surtout d'une inversion des ligands **2** et **3**. Rappelons que ces valeurs  $\chi$  ont été mesurées dans le cas de ligands monodentés. La déviation observée peut donc provenir d'effets stériques dus à la coordination chélatante des ligands **2** et **3** dans les complexes ayant en plus des substituants volumineux sur l'atome de phosphore.

### **3. Synthèse d'un nouvel acide de Lewis organométallique chiral: [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) où L\* est le ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)**

#### **3.1 Introduction**

Les acides de Lewis sont connus pour activer une grande variété de réactions chimiques. Le processus d'activation résulte de la coordination d'un réactif à l'acide de Lewis par donation d'une paire d'électrons du réactif. Par cet effet d'activation dû à l'acide de Lewis, les vitesses de réaction peuvent être augmentées par un facteur  $10^6$  ou plus permettant des conditions réactionnelles plus douces ce qui en plus est un facteur favorable à une augmentation de sélectivité. En fait, la régiosélectivité et la stéréosélectivité des réactions acido-catalysées sont augmentées par rapport aux réactions thermiques en raison de la stabilisation d'un état de transition due à un meilleur recouvrement des orbitales frontières et/ou à une chélation des réactifs par l'acide de Lewis [51a)] [52] [53].

Les acides de Lewis classiques sont les halogénures de B(III), Al(III), Ti(IV) et Sn(IV). La modification de ces acides de Lewis par l'introduction de ligands chiraux constitue une stratégie importante pour l'élaboration de catalyseurs chiraux. Cette idée a été appliquée à une grande variété de réactions acido-catalysées: réactions de cycloaddition de Diels-Alder ou d'hétéro-Diels-Alder, réactions de type ène ou réarrangements de Claisen et réactions d'alkylation aldolique de type Mukaiyama, d'allylation de type Sakurai-Osomi ou d'hydrocyanation dans lesquelles l'utilisation d'acides de Lewis chiraux permet un contrôle de l'énanthiosélectivité de la réaction acido-catalysée [54].

Bien que très performants, les acides de Lewis classiques mentionnés ci-dessus ont quelques propriétés non désirables. Le caractère oxophile qui fait de ces composés des acides de Lewis en fait aussi des espèces très sensibles à l'humidité et en raison de ce processus de désactivation, des quantités importantes de ces catalyseurs sont parfois nécessaires. Dans certains cas, l'inhibition de ces catalyseurs peut aussi résulter d'une trop forte interaction acide de Lewis/produit. Dans le cas des acides de Lewis chiraux, d'autres problèmes peuvent survenir. Ces catalyseurs chiraux sont souvent générés *in situ* par addition du ligand chiral à l'acide de Lewis. De ce fait, il est difficile de contrôler si une ou plusieurs espèces catalytiques sont générées. L'acide de Lewis de départ est aussi souvent plus activant que

l'acide de Lewis coordonné au ligand chiral et il se peut dans certains cas que plusieurs espèces catalytiques, chirales et achirales, entrent en compétition. Par ailleurs, selon le ligand, les acides de Lewis classiques ont une forte tendance à oligomériser, disproportionner et échanger leur ligand. Pour toutes ces raisons, il est souvent difficile d'identifier les espèces responsables de l'activité catalytique.

Les acides de Lewis basés sur des métaux de transition sont une autre classe d'acides de Lewis dont les avantages potentiels sont nombreux [55a)]. Ce sont des complexes à géométrie bien définie pouvant être adaptés par le choix du métal et des ligands selon les besoins électroniques et stériques. Les métaux de transition peuvent aussi adopter plusieurs états d'oxydation stables. De plus, les métaux de transition représentent un potentiel important pour l'élaboration d'acides de Lewis facilement manipulables. Le catalyseur de réactions de Diels-Alder de Bosnich:  $[Ti(Cp^*)_2(H_2O)_2]^{2+}$  est un exemple de ce type de catalyseur stable à l'air et tolérant vis à vis de l'eau, propriété que n'ont pas les acides de Lewis classiques [56]. Les applications d'acides de Lewis basés sur des métaux de transition sont encore peu nombreuses mais la littérature récente laisse prévoir un développement très rapide dans ce domaine [55] [57]. Par ailleurs, de nombreux travaux concernant la synthèse de complexes cationiques à caractère acide de Lewis ont été publiés et nous informent sur le choix du métal et du ligand pour la synthèse de nouveaux acides de Lewis basés sur des métaux de transition [58].

La présente thèse a abouti à la synthèse d'un nouvel acide de Lewis organométallique chiral:  $[CpL^*Fe]^+$  (5) où  $L^*$  est le ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) et décrit l'utilisation de ce complexe chiral en catalyse asymétrique de réactions de Diels-Alder. Les complexes neutres ou cationiques dérivés du complexe  $[Cp(CO)_2Fe]^+$  font partie des complexes organométalliques les plus étudiés [59]. En particulier, les complexes  $[Cp(CO)_2FeBF_4]$  [60] et  $[Cp(CO)_2FeL]^+$  ( $L =$  aldéhyde, cétone) [59b)] [61] ont été synthétisés et caractérisés: dans ce deuxième exemple, l'aldéhyde ou la cétone seraient aussi coordonnés au fer selon un mode de liaison  $\eta^1(\sigma)$ . L'investigation du potentiel catalytique du complexe de fer  $[Cp(CO)_2Fe]^+$  ou complexe analogue est donc tout à fait légitime. En fait, plusieurs travaux concernant l'étude du pouvoir catalytique de ce type d'acide de Lewis sur des réactions de Diels-Alder ou des réactions de type Mukaiyama ont été publiés [55d-i]).

Le complexe de fer  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  est un des acides de Lewis organométalliques étudiés par Hersh [55d]: ce complexe aurait un pouvoir catalytique sur la réaction de Diels-Alder mais l'activité catalytique observée est plus importante que celle attendue des constantes de vitesse déterminées dans le cas de quantités stoechiométriques du complexe. Dans ce cas, le complexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$  ne serait pas la seule espèce responsable de l'activité catalytique observée: la nature des impuretés acides catalytiques n'est pas connue mais serait plutôt dérivée de  $\text{BF}_4^-$ , soit  $\text{BF}_3$  ou un produit de réaction entre  $\text{BF}_3$  et le solvant ou des impuretés de fer [55d]. Comme le suggère l'auteur, ce résultat pourrait être vérifié dans le cas où un complexe chiral analogue aurait un pouvoir d'induction asymétrique sur la réaction de Diels-Alder. Nous en avons aujourd'hui la preuve par les résultats de nos expériences sur l'utilisation du complexe chiral analogue  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) où  $\text{L}^*$  est le ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) dans des réactions de Diels-Alder (paragraphe 4.3.1.).

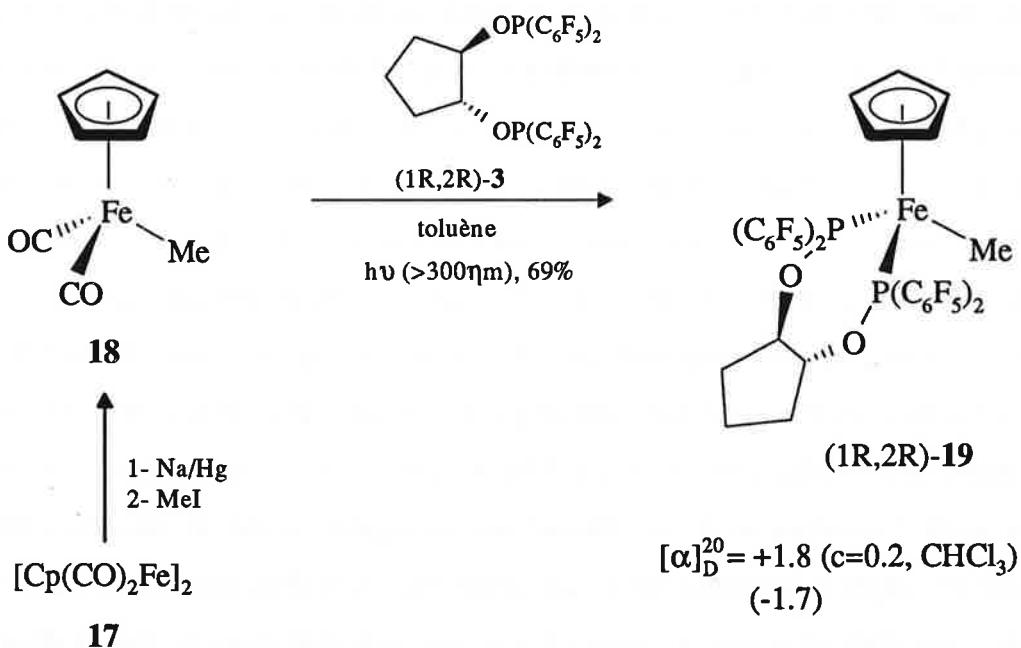
Le caractère acide de Lewis du centre métallique  $\text{Fe}(\text{d}^6)$  résulte de la charge positive et du degré d'insaturation du complexe à 16 électrons  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$  en plus de la présence des ligands  $\pi$ -accepteurs CO. Le ligand cyclopentadiényle est un ligand donneur qui atténue le caractère acide de Lewis du complexe et le classe parmi les acides de Lewis faibles. La substitution d'un ou deux ligands carbonyle par un ligand chiral est une voie d'accès directe à un complexe analogue chiral. Le caractère acide de Lewis ne doit pas pour autant être diminué par cette modification asymétrique ce qui nécessite l'introduction d'un ligand chiral ayant des propriétés électroniques analogues au CO. En effet, dans le but de synthétiser un acide de Lewis chiral dont la chiralité est portée par le centre métallique, Hossain a trouvé que l'activité catalytique est supprimée par substitution d'un ligand carbonyle par  $\text{PPh}_3$  mais qu'une certaine activité catalytique subsiste par substitution d'un ligand carbonyle par un ligand moins riche en électrons comme  $\text{P}(\text{OMe})_3$  [55e]). Une autre approche que celle de Hossain serait l'introduction de la chiralité sur un ligand chélate au lieu du métal qui annulerait les risques d'épimérisation du catalyseur [62]. Ces deux conditions: ligand chiral ayant des propriétés analogues au ligand CO et structure chélatante du ligand chiral sont réunies dans le complexe chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) dont la chiralité est portée par le ligand chélate chiral  $\pi$ -accepteur  $\text{L}^* = \text{trans}$ -1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3). La synthèse de ce nouvel acide de Lewis organométallique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) est décrite dans les paragraphes suivants.

### 3.2 Synthèse du complexe précurseur chiral [ $\text{CpL}^*\text{FeMe}$ ] (19)

Le complexe chiral [ $\text{CpL}^*\text{FeMe}$ ] (19) où  $\text{L}^*$  est le ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) a été synthétisé par photosubstitution des ligands carbonyle du complexe [ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ ] (18) [63] par le ligand chélate chiral 3 (Schéma 8). Ce complexe, solide orange, peut être manipulé à l'air et conservé plusieurs mois à 0°C sous N<sub>2</sub>.

Le complexe dicarbonylé 18 précurseur est obtenu par réduction du dimère [ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ]<sub>2</sub> (17) [64] commercial suivie de l'addition de MeI. Les procédures classiques pour la réduction du dimère [ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ]<sub>2</sub> (17) nécessitent l'emploi de réducteurs toxiques et peu pratiques: amalgame de sodium [65] ou alliage sodium/potassium [66] mais récemment, d'autres méthodes pratiques ont été publiées: il s'agit de méthodes sonochimiques [67] ou chimiques avec l'emploi des réducteurs: potassium benzophénone cétyle [68] ou K(s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>BH [69].

Schéma 8

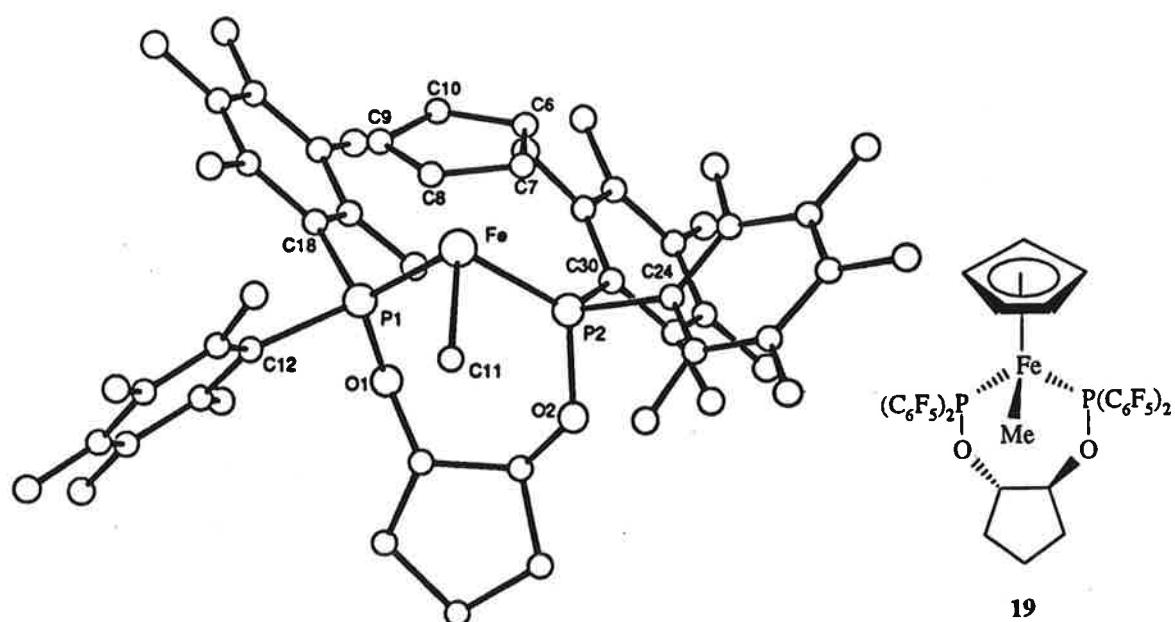


L'avancement de la réaction photochimique a été suivi par analyse IR du mélange réactionnel ( $\nu_{\text{CO}}$  18: 2006, 1948 cm<sup>-1</sup>) et la réaction arrêtée après totale disparition des bandes d'absorption des ligands carbonyle. Ce temps réactionnel est un facteur important

dans le cas des complexes optiquement purs (1R,2R)- et (1S,2S)-[CpL\*FeMe] (**19**), où la présence de complexes carbonylés rend difficile l'étape de purification. L'analyse IR montre la disparition quasi-totale des bandes d'absorption des ligands carbonyle du complexe [CpCO]<sub>2</sub>FeMe] (**18**) déjà après 3 h. Cette analyse ne montre pas non plus la formation d'un complexe intermédiaire monosubstitué ce qui indique que la photosubstitution du deuxième ligand carbonyle est au moins aussi rapide que la photosubstitution du premier ligand carbonyle. Ce résultat est analogue au résultat obtenu dans le cas de la réaction de photosubstitution des ligands carbonyle du complexe [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**12**) par le ligand chélate chiral **3** dont nous avons discuté au paragraphe 2.4.2. Bien qu'il y ait un facteur entropique favorable dû à l'effet chélate du ligand **3**, la photosubstitution dépend du caractère électron donneur-accepteur du ligand et ce résultat montre que le ligand chélate chiral **3** est un ligand plutôt  $\pi$ -accepteur.

Des cristaux orange foncé du complexe [CpL\*FeMe] (**19**) ont été obtenus par diffusion lente à t.a. d'éther dans une solution du complexe dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et soumis à une analyse par diffraction des rayons X. La structure est représentée Figure 5 et des valeurs sélectionnées de longueurs et d'angles de liaisons sont données dans le Tableau 2.

*Figure 5:* structure du complexe [CpL\*FeMe] (**19**) déterminée par analyse par diffraction des rayons X



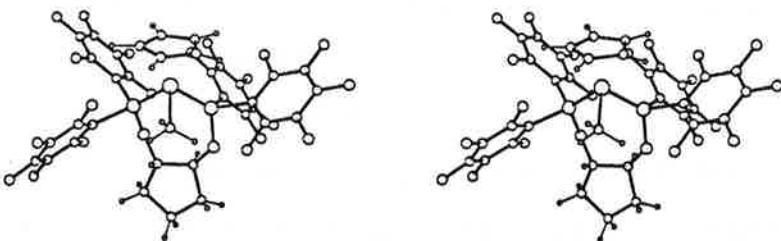


Tableau 2: longueurs et angles de liaisons sélectionnés du complexe 19<sup>a)</sup>

longueurs de liaison (en Angstroms):

Fe-C(6)	2.100	Fe-P(1)	2.120
Fe-C(7)	2.094	Fe-P(2)	2.122
Fe-C(8)	2.113	Fe-C(11)	2.086
Fe-C(9)	2.111	P(1)-O(1)	1.614
Fe-C(10)	2.109	P(2)-O(2)	1.613

angles de liaisons (en degrés):

P(1)-Fe-P(2)	96.33	Fe-P(1)-C(12)	124.9
P(1)-Fe-C(11)	93.1	Fe-P(1)-C(18)	116.5
P(2)-Fe-C(11)	87.9	Fe-P(2)-C(24)	114.1
Fe-P(1)-O(1)	119.1	Fe-P(2)-C(30)	125.2
Fe-P(2)-O(2)	120.7		

a) pour l'ensemble des données cristallographiques, voir chapitre 7.

La Figure 5 montre bien l'environnement chiral autour du ligand méthyle créé par l'arrangement spatial des substituants pentafluorophényle volumineux des atomes de phosphore. La chiralité portée par le squelette cyclique du ligand chélate phosphoré se trouve ainsi transférée vers le ligand méthyle via les substituants volumineux des atomes de phosphore. Voir aussi discussion de la structure du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (27) déterminée par analyse par diffraction des rayons X, paragraphe 3.3 suivant.

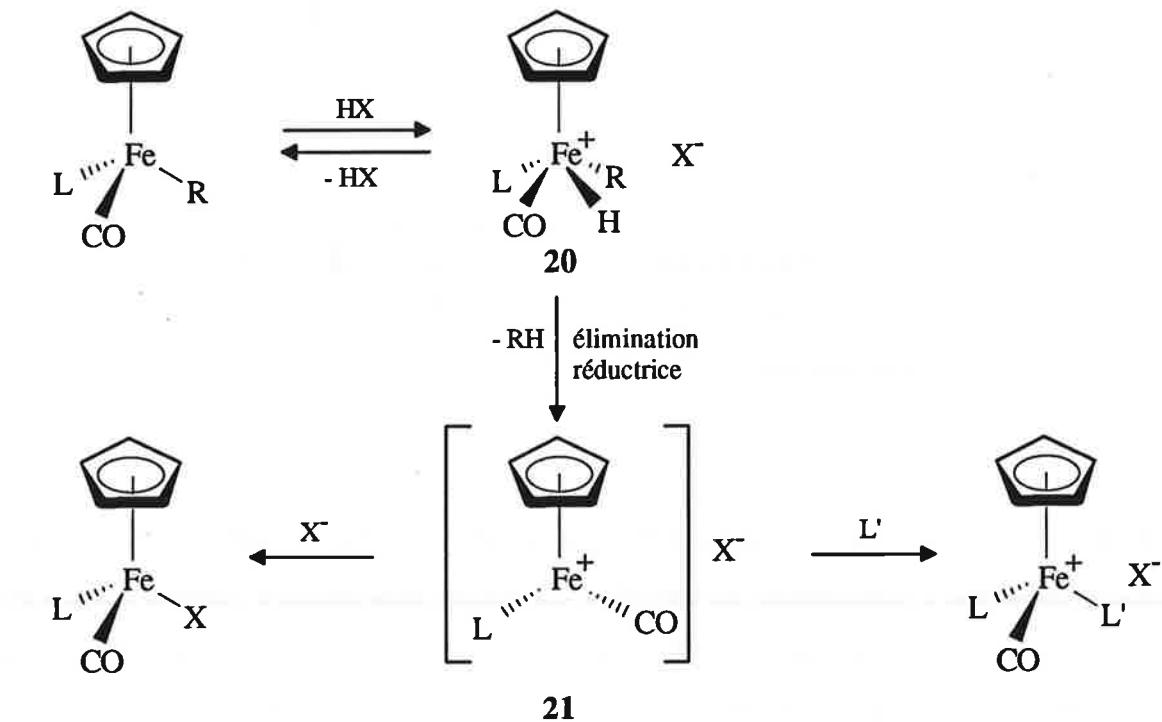
### 3.3 Protonation du complexe chiral $[CpL^*FeMe]$ (19) en présence de bases de Lewis: synthèse des complexes cationiques $[CpL^*FeL']^+[BF_4]^-$ ( $L' = CO, RCN, RCHO$ )

La protonation de complexes métal méthyle, éq. 2, semble être la méthode la plus efficace et la plus propre pour la synthèse d'acides de Lewis organométalliques [58].



Des études mécanistiques concernant l'acidolyse de la liaison métal alkyle M-R ont été menées. En résumé, deux chemins mécanistiques principaux sont proposés: soit une élimination de type  $S_E2$  avec attaque de l'électrophile sur le substituant méthyle, soit protonation du métal avec formation d'un complexe intermédiaire puis clivage de la liaison métal alkyle. L'étude de la stabilité configurationnelle du centre carboné  $C\alpha$  de l'alkyle (R) et du centre métallique (M) au cours de la réaction d'acidolyse a été un outil mécanistique de valeur dans de nombreuses études [57a] [70] [71]. Certains intermédiaires réactionnels ont aussi été observés [72] [57a]. En général, la protonation du métal suivie de l'élimination réductrice de RH est le mécanisme proposé. En particulier, c'est ce mécanisme qui est proposé dans le cas des complexes de fer [71] qui nous intéressent (Schéma 9).

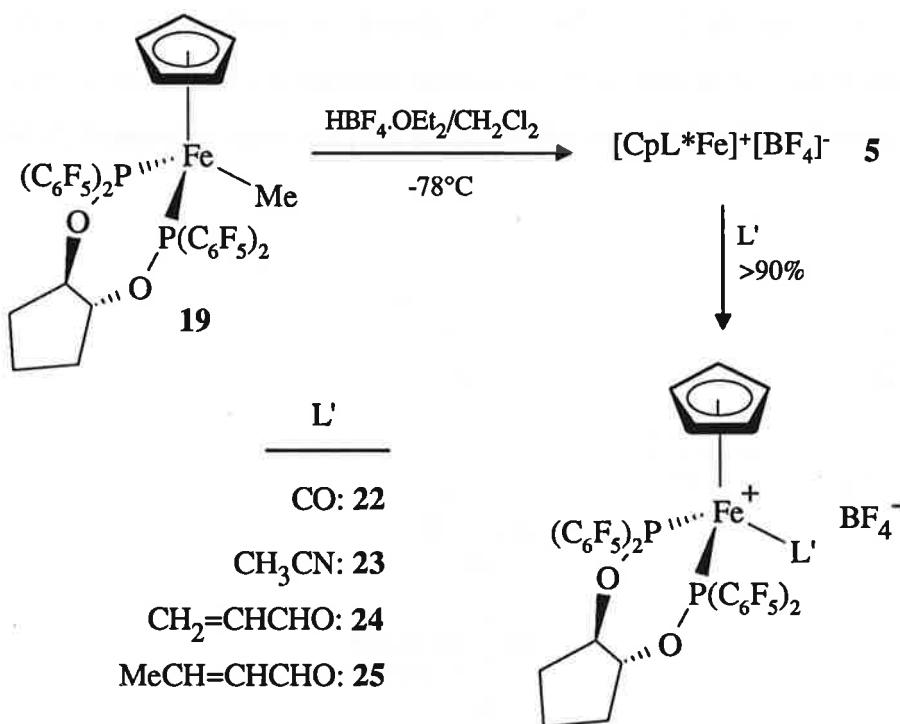
*Schéma 9*



L'addition électrophile au métal conduit à la formation d'un complexe intermédiaire **20** avec une augmentation de l'état d'oxydation du fer de (+II) à (+IV). En général, une géométrie pyramidale à plan carré de ce complexe intermédiaire est proposée [57a] [70] [71b]. L'étape suivante est une élimination réductrice d'alcane conduisant à la formation d'un complexe intermédiaire à 16 électrons de géométrie "pseudopyramidal" **21** pouvant être trappé par une base de Lewis.

Les complexes cationiques  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**22**),  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**),  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**24**) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**25**) ont été synthétisés selon cette procédure d'acidolyse de la liaison fer-méthyle du complexe précurseur  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) suivie de l'addition des bases de Lewis correspondantes: CO,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  et  $\text{MeCH}=\text{CHCHO}$  (Schéma 10).

Schéma 10



L'acidolyse de la liaison fer-méthyle du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) conduit vraisemblablement à la formation du complexe cationique intermédiaire insaturé  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (**5**) pouvant être trappé par une base de Lewis. Cette deuxième étape est très rapide et le rendement de la synthèse dépend beaucoup de la pureté du dichlorométhane: en effet, nous

avons observé qu'il suffit de traces d'acétonitrile dans le solvant pour isoler le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (23). Notons que le solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ou l'anion tétrafluoroborate sont des ligands coordinants susceptibles de stabiliser le complexe intermédiaire insaturé  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) [58] [57a]).

Nous avons répété cette procédure de synthèse en additionnant différentes bases de Lewis afin de généraliser cette procédure de synthèse mais surtout dans le but de synthétiser un complexe chiral du type  $[\text{CpL}^*\text{FeL}']^+[\text{BF}_4]^-$  où le ligand L' soit suffisamment labile pour des utilisations de ce complexe en catalyse asymétrique. Nous avons basé notre choix des bases de Lewis sur des travaux concernant la synthèse et l'utilisation des complexes de fer analogues:  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  [55d] [59a],  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  [55e],  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  [55d]) et sur les travaux de Gladysz concernant la synthèse des complexes du type  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{L}']^+[\text{X}]^-$  [57a]). En particulier, le ligand THF est facilement déplacé par une autre base de Lewis dans le complexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  [59a]).

Dans tous les cas, nous avons suivi le protocole suivant: addition à -78°C d'un équivalent d'acide  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à une solution du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis addition de la base de Lewis après 15 mn. La solution a ensuite été laissée revenir à -20°C ou t.a. selon la base de Lewis et les complexes cationiques isolés par précipitation par addition d'hexane. Les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (22) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (23) ont été isolés à t.a. mais les complexes du type  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{RCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24)-(25) ont été isolés vers -20°C en raison d'instabilité de ces complexes à plus haute température.

Dans tous les cas, nous avons observé des changements de couleur très nets significatifs du chemin réactionnel proposé (Schéma 10): par addition à -78°C de l'acide  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  au complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on observe un changement de couleur immédiat de orange à orange brun à vert foncé puis un changement de couleur immédiat de vert foncé à orange ou rouge sombre lors de l'addition respective d'acétonitrile ou d'aldéhyde. Ce deuxième changement de couleur n'a pas été observé par addition de THF et le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  non plus isolé par cette méthode de synthèse contrairement aux complexes de fer analogues  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  et  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Fe}(\text{THF})]^+[\text{BF}_4]^-$  [55e]). Par addition d'acétone, ce deuxième changement de couleur a été observé mais le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  n'a

pas pu être isolé. Au contraire, un changement de couleur a été observé par addition de  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$  et le complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeBr}]$  (**26**) isolé avec un rendement de 84%. Nous avons interprété ce résultat par une gêne stérique dans la coordination du THF ou de l'acétone à l'acide de Lewis organométallique chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (**5**), voir ci-dessous analyse par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**) (Figure 6). La coordination est gênée de tous côtés par des interactions défavorables entre un substituant méthyle de l'acétone et le ligand cyclopentadiényle ou l'atome d'oxygène ( $\text{O}_1$ ) ou le proton du squelette cyclique du ligand chélate ( $\text{H-C(2)}$ ) ou les substituants pentafluorophényle volumineux des atomes de phosphore du ligand chélate chiral  $\text{L}^*$ .

Les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**22**) (solide jaune) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**) (solide orange) sont des complexes très stables à l'état solide ou en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**24**)-(25) (solides bruns) sont stables à l'état solide et peuvent être manipulés à l'air mais décomposent graduellement en solution au-dessus de -20°C. Ils sont conservés plusieurs mois à 0°C sous azote.

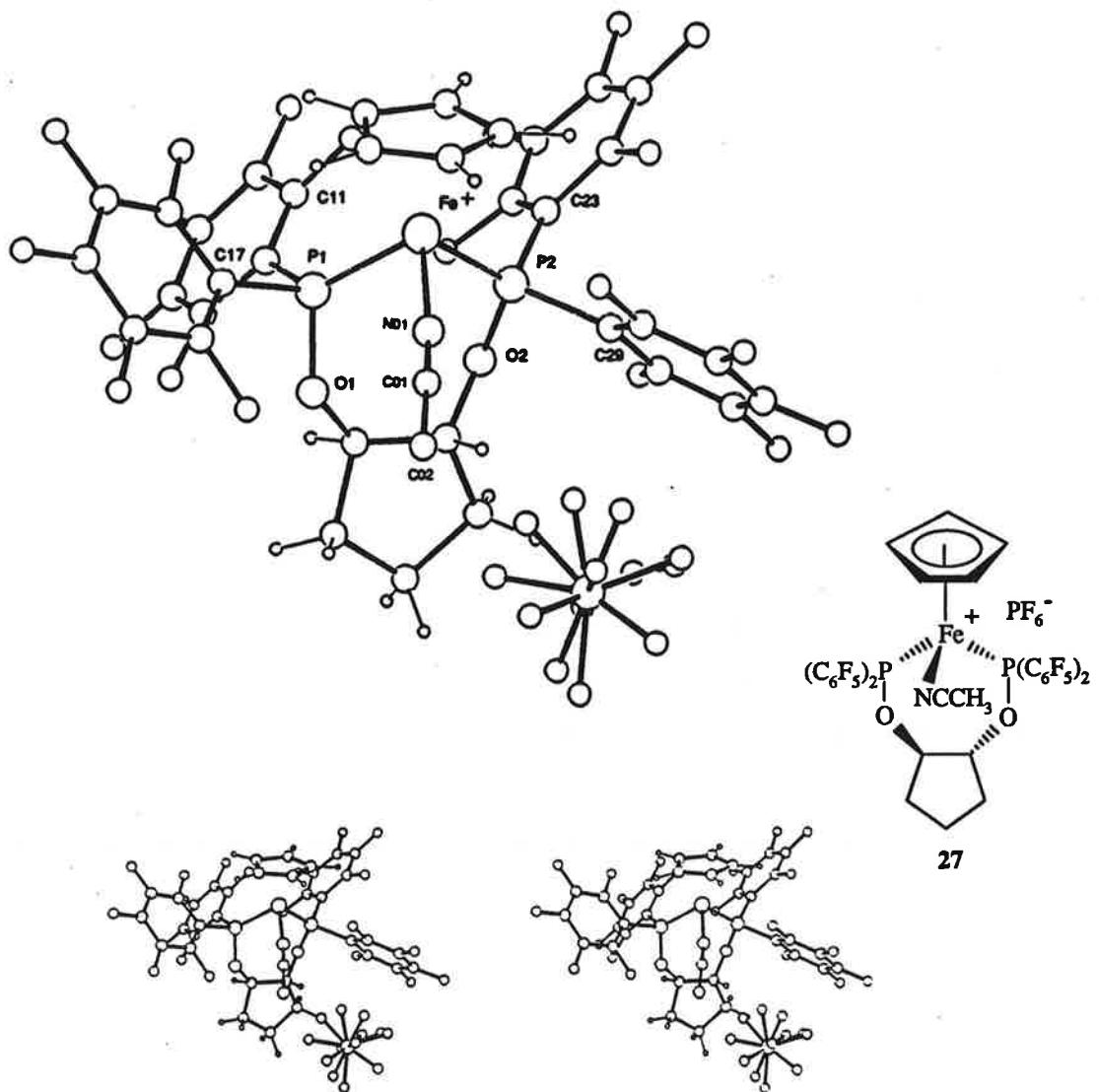
Le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (**27**) analogue au complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**) a été isolé dans une autre expérience. Des cristaux orange foncé du complexe **27** ont été obtenus par diffusion lente à t.a. d'hexane dans une solution du complexe dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et soumis à une analyse par diffraction des rayons X. La structure de ce complexe est représentée Figure 6 (p. 36) et des valeurs sélectionnées de longueurs et d'angles de liaisons sont données dans le Tableau 3 (p. 37). L'arrangement du contre-cation  $\text{PF}_6^-$  est désordonné. Par comparaison avec le complexe analogue  $[\text{Cp(dppe)}\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  [73], les liaisons Fe-P(1) et Fe-P(2) du complexe **27** sont un peu plus courtes: 2.182 (5) et 2.183 (6) Å au lieu de 2.206 (2) et 2.195 (1) Å. Ces valeurs sont en accord avec la différence de propriétés électroniques des deux ligands chélates. La rétrodonation du métal dans les orbitales  $\sigma^*$  P-C est plus importante dans le cas du ligand chélate  $\pi$ -accepteur  $\text{L}^*$  que dans le cas du ligand riche en électrons dppe<sup>1</sup> ce qui a pour effet d'augmenter la force de liaison Fe-P et ainsi diminuer la longueur de cette liaison, voir description d'une liaison métal phosphore dans le paragraphe 1.2. L'angle de liaisons P(1)-Fe-P(2) est plus important dans le cas du complexe **27** que dans le cas du complexe

---

<sup>1</sup> dppe: ‘diphenylphosphinoéthane’

analogue  $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ : 96.7 (2) au lieu de 86.5 (1) degrés. Dans le cas du ligand dppe, l'arrangement des atomes de phosphore par rapport à l'atome de fer est plus contraint en raison de la taille du cycle chélatant du ligand dppe: cycle chélatant à 5 chainons au lieu de 7 chainons dans le cas du ligand chélate  $\text{L}^*$ . Cependant, les angles de liaisons P(1)-Fe-N et P(2)-Fe-N sont du même ordre de grandeur dans les deux cas, ce qui indique une pyramidalisation moins importante dans le cas du complexe 27.

*Figure 6:* détermination de la structure du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (27) par analyse par diffraction des rayons X



*Tableau 3:* longueurs et angles de liaisons sélectionnés du complexe 27<sup>a)</sup>

longueurs de liaison (en Angstroms):

Fe-C(6)	2.10	Fe-P(1)	2.182
Fe-C(7)	2.10	Fe-P(2)	2.183
Fe-C(8)	2.10	Fe-N(01)	1.92
Fe-C(9)	2.13	P(1)-O(1)	1.60
Fe-C(10)	2.10	P(2)-O(2)	1.62

angles de liaisons (en degrés):

P(1)-Fe-P(2)	96.7	Fe-P(1)-C(11)	126.1
P(1)-Fe-N(01)	88.7	Fe-P(1)-C(17)	111.9
P(2)-Fe-N(01)	94.0	Fe-P(2)-C(23)	116.4
Fe-P(1)-O(1)	115.6	Fe-P(2)-C(29)	121.0
Fe-P(2)-O(2)	117.8		

a) pour l'ensemble des données cristallographiques, voir chapitre 7.

Cette analyse par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (27) montre bien l'environnement chiral autour du ligand nitrile créé par l'arrangement spatial des substituants pentafluorophényle volumineux des atomes de phosphore du ligand chélate chiral L\*: l'information chirale portée par le squelette cyclique du ligand L\* se trouve ainsi transférée vers le site réactionnel via les substituants pentafluorophényle des atomes de phosphore, voir paragraphe 4.3.

### 3.4 Caractérisation et stabilité des complexes cationiques

[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) et [CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25)

La caractérisation complète des complexes cationiques [CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) et [CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25) a été difficile en raison de l'instabilité de ces complexes en solution au-dessus de -20°C. L'identité de ces complexes a été déduite des analyses <sup>1</sup>H- et <sup>31</sup>P-RMN dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CD<sub>3</sub>CN et analyse IR. Les analyses <sup>1</sup>H- et <sup>31</sup>P-RMN du complexe [CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont été faites à -20°C.

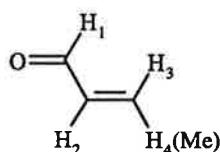
Dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le spectre <sup>31</sup>P-RMN montre un système AB caractéristique de ce type de complexes. Le spectre <sup>1</sup>H-RMN montre des signaux larges mal résolus en raison de la présence d'impuretés paramagnétiques (problèmes de lock) mais les déplacements chimiques coincident avec les déplacements chimiques des complexes dicarbonylés analogues [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [55d]), [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [55d]) et [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [61] (Tableau 4 et Tableau 5).

Tableau 4

Dans CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\delta$ en ppm)	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Cp
[CpL*Fe(CH <sub>2</sub> =CHCHO)] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (24)	9.79	6.92	6.69	6.21	4.47
[Cp(CO) <sub>2</sub> Fe(CH <sub>2</sub> =CHCHO)] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	9.13	6.76	6.69	6.40	5.38

Tableau 5

Dans CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\delta$ en ppm)	H <sub>1</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Cp	Me
[CpL*Fe(MeCH=CHCHO)] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (25)	9.59	7.60	6.04	4.48	2.11
[Cp(CO) <sub>2</sub> Fe(MeCH=CHCHO)] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	9.05	7.40	6.18	5.37	2.09
[Cp(CO) <sub>2</sub> Fe(MeCH=CHCHO)] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	8.87	7.30	6.12	5.32	2.09



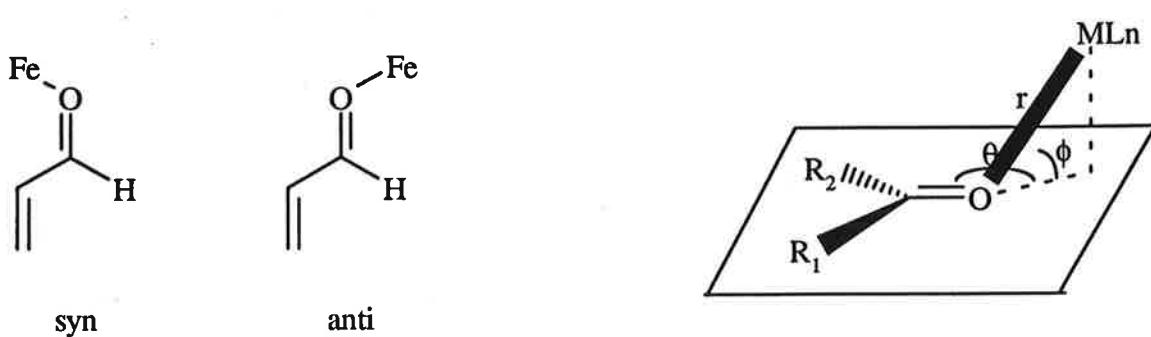
On observe un déblindage du proton aldéhydique des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) par rapport au proton aldéhydique des complexes dicarbonylés analogues: les déplacements chimiques sont de 9.79 au lieu de 9.13 ppm et de 9.59 au lieu de 9.05 ppm. Cet effet de déblindage provient sûrement de l'influence des groupements pentafluorophényle du ligand L\*. Au contraire, on observe un blindage des protons du ligand cyclopentadiényle des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) par rapport aux protons du ligand cyclopentadiényle des complexes dicarbonylés analogues: les déplacements chimiques sont de 4.47 au lieu de 5.38 ppm et de 4.48 au lieu de 5.37 ppm.

L'identité des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) a été confirmée par la réaction de ces complexes avec  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Par dissolution de ces complexes dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NCCD}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  est formé et le ligand acroléine ou crotonaldéhyde déplacé par le ligand  $\text{CD}_3\text{CN}$  est libéré dans le milieu. Ce résultat a été déduit des analyses  $^1\text{H}$ - et  $^{31}\text{P}$ -RMN de ces complexes dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  qui montrent la présence du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NCCD}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  et de l'acroléine ou du crotonaldéhyde dans un rapport de 1 à 1. Le spectre  $^{31}\text{P}$ -RMN du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  montre en plus du système AB caractéristique de ce type de complexe un deuxième système AB de plus faible intensité (rapport de 1 à 4.5). Ce spectre indique donc la présence d'un deuxième complexe analogue: ce complexe peut être le produit d'un échange du ligand acroléine avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{BF}_4^-$  [58] ou peut être un complexe diastéréomérique. L'identification de ce deuxième complexe n'a pas été possible mais pourrait être déduite des observations suivantes concernant la caractérisation du complexe majoritaire.

L'acroléine possède deux sites de coordination: le système oléfinique et le groupement carbonyle. Des exemples de complexes où l'aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé est coordonné au métal via le système oléfinique ont été publiés [74] [57g]. Par coordination de l'aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé au métal via le système oléfinique, le déplacement chimique des protons oléfiniques des ligands aldéhydiques se trouve déplacé vers haut champs (vers 4-5 ppm). Cet effet de blindage n'est pas observé dans le cas du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) ce qui exclue la coordination de l'acroléine via l'oléfine. Dans ce cas, l'acroléine serait donc coordonnée au fer via le groupement carbonyle: deux modes de coordination limites sont

alors possibles,  $\eta^1(\sigma)$  via une paire libre de l'oxygène ou  $\eta^2(\pi)$  via le système  $\pi$  du groupement carbonyle [75]. En général, on trouve le mode de complexation  $\pi$  dans le cas de complexes de métaux de transition riches en électrons [57b], f-g)] [76]; dans le cas des complexes  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{ArCHO})]^+[\text{X}]^-$ , il a été observé que les deux modes de coordination peuvent coexister dans des proportions qui varient selon la nature électronique de l'aldéhyde, la température et le solvant [57f]. Ces deux modes de liaison sont bien distingués par spectroscopie IR et RMN [75c)]. Le déplacement chimique du proton aldéhydique est fortement déplacé vers haut champs par coordination selon un mode de liaison  $\eta^2(\pi)$  mais n'est pas ou peu déplacé par coordination selon un mode de liaison  $\eta^1(\sigma)$ . En raison des données spectroscopiques  $^1\text{H-RMN}$  du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24), le mode de coordination  $\eta^1(\sigma)$  est donc probable. L'analyse IR du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH=CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) plus stable que le complexe 24 montre une bande d'absorption à  $1604 \text{ cm}^{-1}$  (KBr): par rapport au ligand crotonaldéhyde libre ( $\nu_{\text{CO}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$ ): cette bande d'absorption ( $\nu_{\text{CO}}$ ) est déplacée de  $88 \text{ cm}^{-1}$  vers des fréquences d'absorption plus basses ce qui est aussi en accord avec le mode de coordination  $\eta^1(\sigma)$  proposé. Dans ce cas, l'acroléine peut être coordonnée au fer de façon syn ou anti selon que la paire libre de l'oxygène du groupement carbonyle lié au métal se trouve en position *trans* ou *cis* par rapport au proton aldéhydique (Figure 7). Plus exactement, comme dans le cas des acides de Lewis en général, différentes orientations du métal par rapport à l'aldéhyde sont envisageables et peuvent être définies par les variables  $r$ ,  $\theta$  et  $\phi$  comme indiquées dans la Figure 7.

Figure 7: orientation du métal par rapport à l'aldéhyde



En général, les valeurs de  $\theta$  et  $\phi$  sont proches respectivement de 120 et 0° [75]. De plus, pour des raisons d'ordre stérique, la coordination de l'acide de Lewis de façon anti est largement préférée. Pour ces raisons et d'après les rares exemples de structures cristallines de complexes cyclopentadiényle-fer  $\eta^1(\sigma)$ -aldéhyde analogues [55c], note 17b] [75a], note 97] ou du complexe (*cis*-Me<sub>3</sub>P)(*trans*-NO)(CO)<sub>3</sub>W(CH<sub>2</sub>=CHCHO) [55d], réf. citée dedans], le mode de coordination anti du ligand aldéhydique dans le complexe [CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) serait préféré mais la possibilité d'un équilibre syn-anti en solution n'est pas exclue. Nous reviendrons sur ce sujet dans le paragraphe 4.3.2. Nous avons attribué ce manque de stabilité des complexes [CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) et [CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25) en solution dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> au-dessus de -20°C à une liaison labile entre l'acide de Lewis et le groupement carbonyle du ligand aldéhyde: l'échange rapide des ligands acroléine et crotonaldéhyde par CD<sub>3</sub>CN est une indication. Si tel est vraiment le cas, les difficultés rencontrées pour isoler et caractériser les complexes 24 et 25 deviennent un avantage pour l'utilisation de ces complexes en catalyse asymétrique puisque la labilité du ligand aldéhyde est une propriété requise pour une réaction catalytique qui implique un échange du site de coordination entre le produit et un des réactifs.

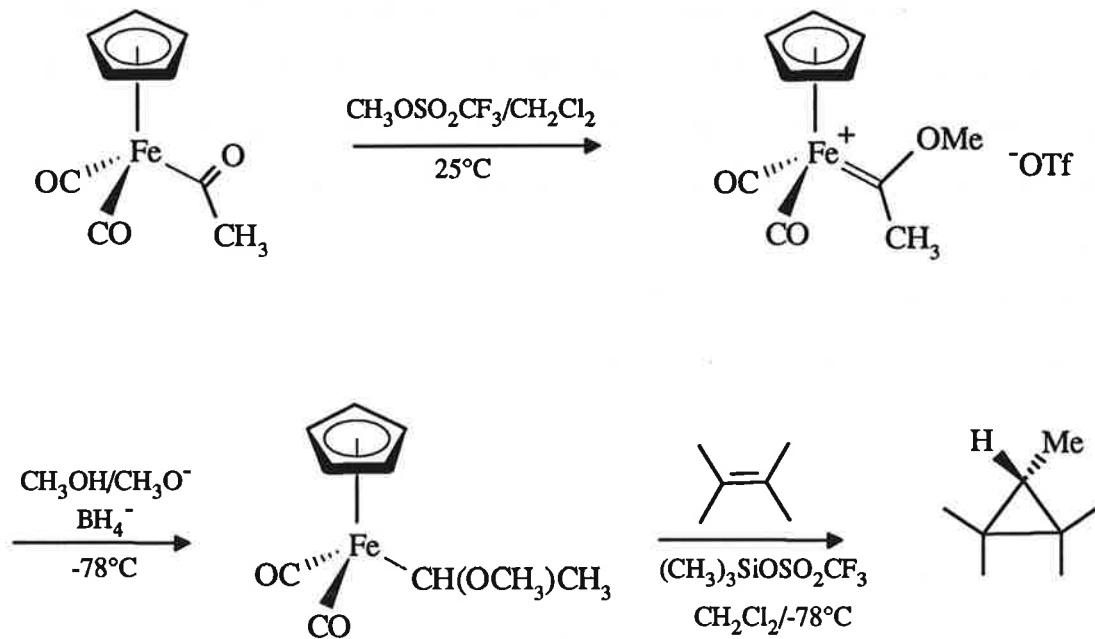
### 3.5 Synthèse du complexe [CpL\*FeCOMe] (28)

Les complexes fer carbène du type [Cp(CO)(L)Fe=CRR']<sup>+</sup> ont un intérêt synthétique: le transfert du ligand carbène à une oléfine conduit à la formation de cyclopropanes souvent avec une haute sélectivité [77]. En général, la stéréochimie de l'oléfine est retenue dans le produit d'addition. Par ailleurs, dans le cas de transfert de carbène monosubstitué, le produit d'addition stériquement le plus encombré ou thermodynamiquement le moins stable est souvent obtenu: cette sélectivité peut être aussi inversée par un changement de ligand sur le métal [78].

Les complexes fer carbène peuvent être générés soit par ionisation d'un complexe du type [Cp(CO)(L)FeCRR'X] où X est un groupe partant: RO<sup>-</sup>, RR'S, par addition d'un acide, d'un agent méthylant ou silylant, soit par protonation de complexes fer- $\eta^1$ -vinyliques [77]. L'ionisation est de loin la méthode la plus générale: en particulier, la procédure développée par Brookhart [79] (Schéma 11 p. 42), permet d'effectuer le transfert de carbène à une

oléfine dans des conditions non acides ce qui évite les problèmes de polymérisation de l'oléfine ou des réarrangements du cyclopropane.

Schéma 11



L'utilisation de complexes fer carbène optiquement actifs est une méthode utile pour la synthèse énantiomélique de cyclopropanes. Des exemples où l'induction asymétrique est due à la chiralité du complexe fer carbène portée par le fer ont été publiés [78] [80] (e.e.: 9-85%). Aussi, il n'existe pas à notre connaissance d'exemples sur l'utilisation de complexes fer carbène chiraux où la chiralité est portée par un ligand sur le métal. Les ligands phosphorés chélates chiraux sont de bons candidats mais en raison de la nature électrophile du transfert de carbène, seuls des ligands phosphorés  $\pi$ -accepteurs ont un intérêt. Le ligand chélate chiral  $L^*=trans-1,2-bis[\text{bis}(\text{pentafluorophényl})\text{phosphinoxy}]cyclopentane$  (**3**) en est un et dans une étude préliminaire, nous avons cherché à développer cette idée par l'utilisation de ce nouveau ligand chélate comme inducteur chiral du transfert de carbène.

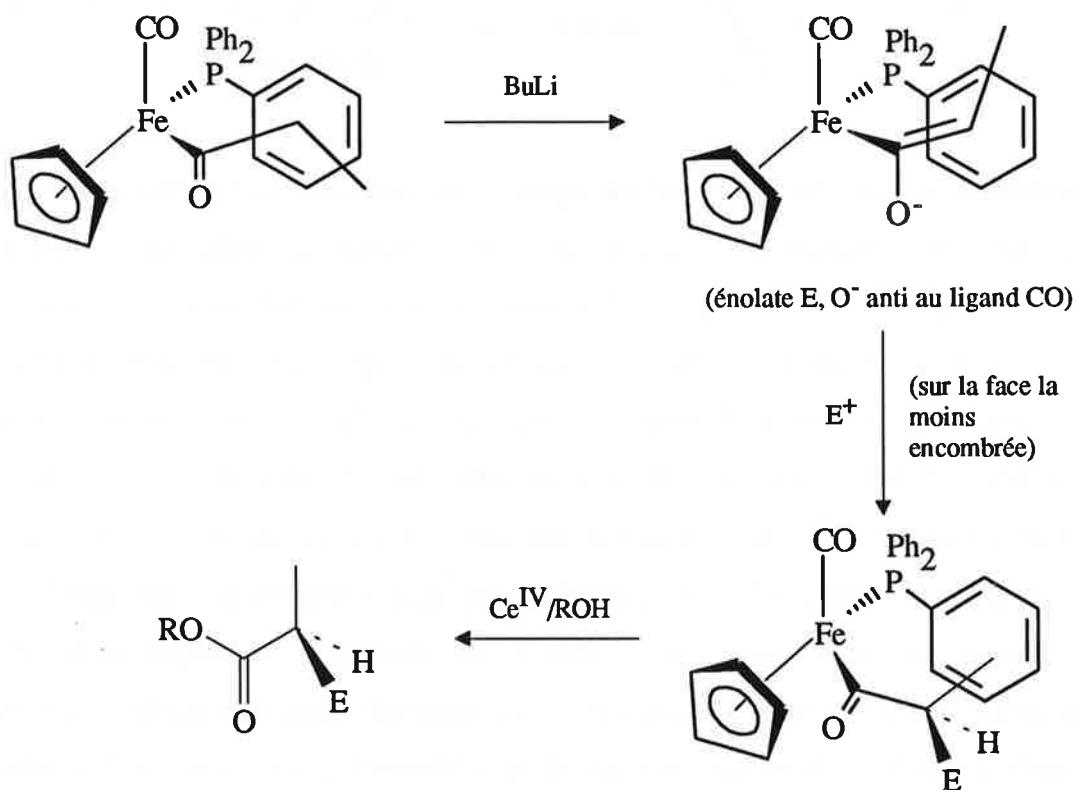
D'après la procédure développée par Brookhart (Schéma 11), les complexes fer carbène du type  $[CpL^*Fe=CRR']^+$  pourraient être générés à partir du complexe précurseur  $[CpL^*FeCOR]$ .

Davies et Liebeskind ont montré de nombreuses applications en synthèse asymétrique du complexe chiral analogue  $[Cp(CO)(PPh_3)Fe^*COR]$  où la chiralité est portée par le fer [81].

En raison de cette chiralité, les complexes fer acyle énolate dérivés sont alkylés avec une haute diastéréosélectivité. Cette sélectivité résulte de l'empêchement stérique d'une face de l'énonate par le ligand  $\text{PPh}_3$ , la stéréochimie absolue des produits d'alkylation provenant de l'alkylation de l'énonate E ayant le substituant O<sup>-</sup> en position anti par rapport au ligand carbonyle sur la face la moins empêchée stériquement (Schéma 12). La diastéréosélectivité est aussi fortement augmentée par substitution d'un groupement phényle du ligand triphénylphosphine par un groupement pentafluorophényle, en raison d'une interaction de ce substituant pentafluorophényle avec l'oxygène de l'énonate [82]. Par clivage oxydatif du complexe résultant, des acides carboxyliques dérivés sont obtenus avec de bons rendements et excès énantiomériques (Schéma 12).

Cette chimie a été appliquée à la synthèse de nombreux composés optiquement actifs [81].

Schéma 12

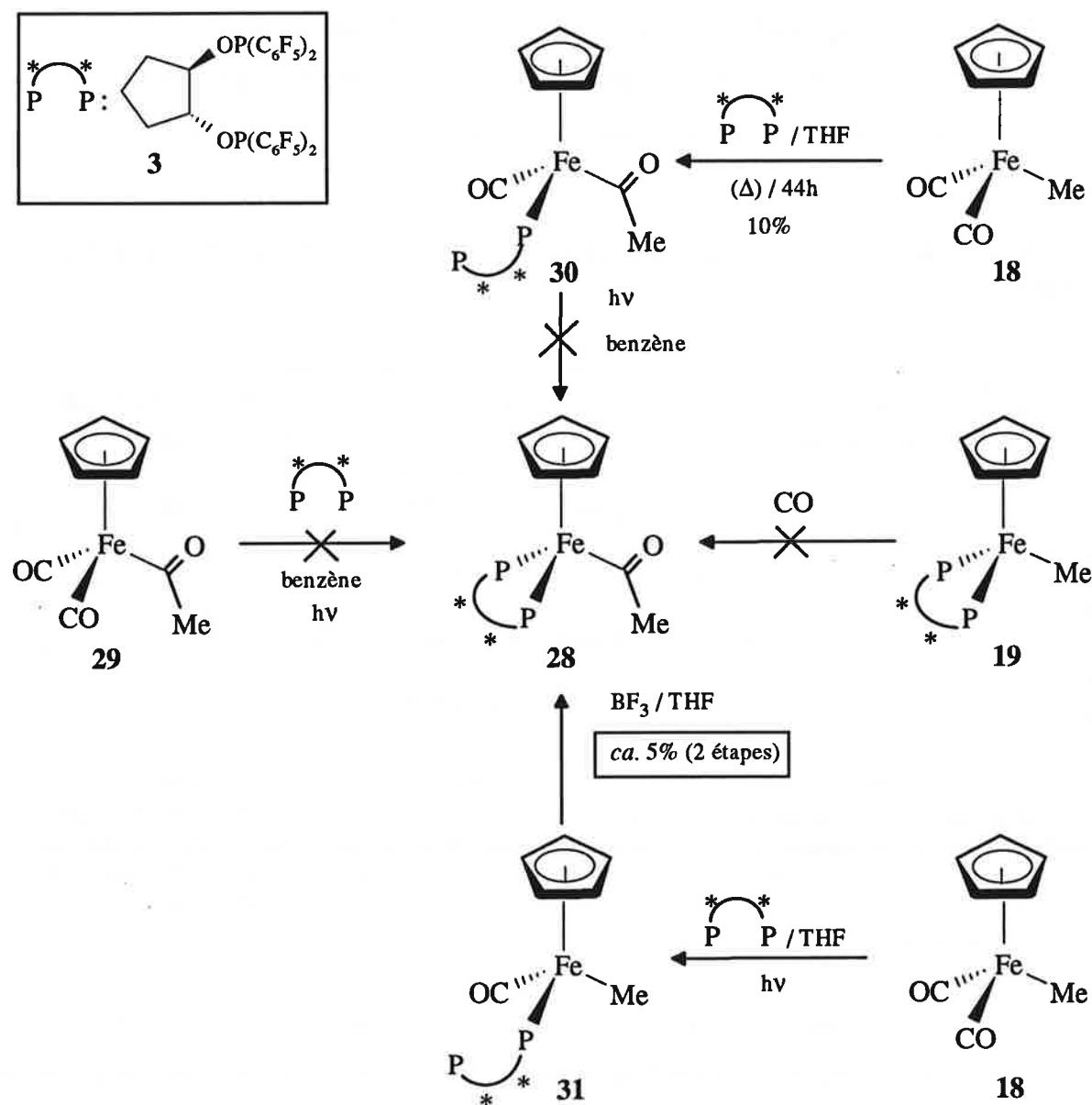


Une autre approche que celle de Davies ou Liebeskind serait d'introduire la chiralité non pas sur le fer mais sur un ligand chélate chirale: dans ce cas, les risques d'épimérisation

seraient annulés [62]. La synthèse du complexe chiral  $[\text{CpL}^*\text{FeCOMe}]$  (28) où la chiralité est portée par le ligand chélate chiral L\* est donc d'un grand intérêt synthétique.

Différentes méthodes de synthèse ont été essayées dont une seulement a permis d'isoler le complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeCOMe}]$  (28) mais avec un rendement faible *ca.* 5%. Ces résultats sont résumés dans le schéma suivant (Schéma 13).

Schéma 13



Dans un premier temps, nous avons cherché à synthétisé le complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeCOMe}]$  (28) par la méthode directe de photosubstitution [83] des ligands carbonyle du complexe

[Cp(CO)<sub>2</sub>FeCOMe] (**29**) par le ligand chélate chiral **3** (Schéma 13, **29** → **28**). Cette voie synthétique n'a pas donné le résultat attendu et nous avons obtenu le complexe [CpL\*FeMe] (**19**) au lieu du complexe fer acétyle [CpL\*FeCOMe] (**28**): la migration du méthyle sur un site de coordination laissé libre par le départ d'un ligand carbonyle est largement préférée par rapport au processus de substitution et le processus de décarbonylation reste majoritaire quelques que soient les conditions de photolyse (Tableau 6).

Le déplacement de ligands carbonyle de complexes métal carbonyle par oxydation par un oxydant nucléophile comme Me<sub>3</sub>NO s'est avérée être une méthode alternative aux substitutions thermiques ou photochimiques [84] mais cette méthode n'a pas pu être appliquée dans notre cas en raison d'oxydation compétitive du ligand chélate **3**.

*Tableau 6:* photolyse du complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeCOMe] (**29**) en présence du ligand chélate chiral L\*

Exp.	temps d'irradiation (h)	variable <sup>a)</sup>	[CpL*FeMe] ( <b>19</b> ) (rdt %)
1	18	milieu plus concentré (10 <sup>-1</sup> M)	46
2	12	grand excès de ligand (C/L <sup>b)</sup> =1/5)	76 <sup>c)</sup>
3	18.5	irradiation à basse température (-20°C)	67
4	2	autre solvant (CH <sub>3</sub> CN)	23 <sup>d)</sup>

a) Conditions initiales de photolyse: solvant: benzène ou toluène; concentration: 10<sup>-2</sup> M en complexe; complexe/ligand: 1/1; température d'irradiation: 12°C. b) C/L: complexe/ligand. c) Isolé après prolongement de l'irradiation pendant 1h30 avec 4 équivalents de complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe] (**18**): en raison des difficultés rencontrées pour séparer le complexe [CpL\*FeMe] (**19**) du ligand en excès, le mélange a été irradié à nouveau pendant 1h30 avec 4 équivalents de complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe] (**18**). d) Décomposition du complexe dans ce cas.

Nous avons alors envisagé d'autres voies de synthèse du complexe [CpL\*FeCOMe] (**28**):

- 1- à partir du complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe] (**18**) par insertion de CO [85] puis substitution thermique ou photochimique du deuxième ligand carbonyle (Schéma 13, **18** → **30** → **28**) ou
- 2- à partir du complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe] (**18**) par formation du complexe monosubstitué [Cp(CO)L\*FeMe] (**31**) puis insertion acido-catalysée de CO (Schéma 13, **18** → **31** → **28**).

Cette deuxième voie de synthèse a été inspirée de la synthèse du complexe  $[(C_6F_5)Ph_2P](CO)(Cp)FeCOMe]$  par Ojima [82].

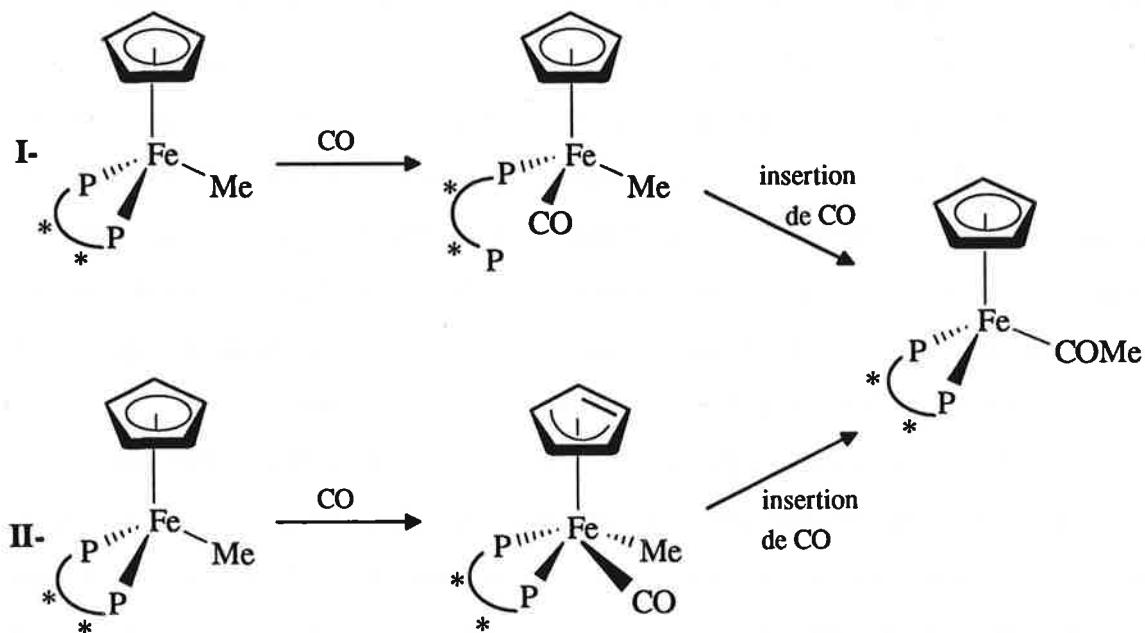
Selon la première voie de synthèse, le complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) a été obtenu au lieu du complexe fer acétyle  $[CpL^*FeCOMe]$  (28): le complexe  $[Cp(L^*)(CO)FeCOMe]$  (30) est obtenu dans la première étape avec un faible rendement et dans l'étape suivante de photolyse, bien qu'il y ait un facteur entropique favorable dû à l'effet chélate du ligand, la migration du ligand méthyle sur le site de coordination laissé libre par le ligand carbonyle est largement préférée par rapport au processus de substitution. La faible nucléophilicité du ligand chélate ou l'approche difficile en raison de la taille volumineuse du ligand chélate pourraient expliquer le manque de réactivité dans la première étape.

La deuxième voie de synthèse a permis d'isoler le complexe  $[CpL^*FeCOMe]$  (28) mais avec un très faible rendement (*ca.* 5%): ceci est dû à une disubstitution rapide du deuxième ligand carbonyle dans la première étape conduisant à la formation du complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19). Ce résultat expliquerait pourquoi Ojima utilise un excès de complexe  $[Cp(CO)_2FeMe]$  (18) par rapport au ligand  $(C_6F_5)Ph_2P$  (rapport: 2.3/1) mais sous les conditions d'Ojima, du complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) est obtenu avec un rendement de 21% déjà après 30 mn de photolyse. Cette disubstitution rapide du deuxième ligand carbonyle est favorisée par un facteur entropique dû à l'effet chélatant du ligand mais aussi par le caractère  $\pi$ -accepteur du ligand.

Dans tous les cas, nous avons donc obtenu le complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) au lieu du complexe fer acétyle  $[CpL^*FeCOMe]$  (28). Le complexe fer acétyle pourrait être alors obtenu par carbonylation du complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) (Schéma 13, 19 → 28) en supposant qu'il y ait insertion de CO selon le mécanisme d'insertion suivant: soit par déplacement d'un atome de phosphore du ligand chélate chirale 3 (Figure 8 p. 47, voie I), soit par changement de coordination  $\eta^5$  à  $\eta^3$  du ligand cyclopentadiényle laissant un site de coordination libre sur le métal (Figure 8, voie II).

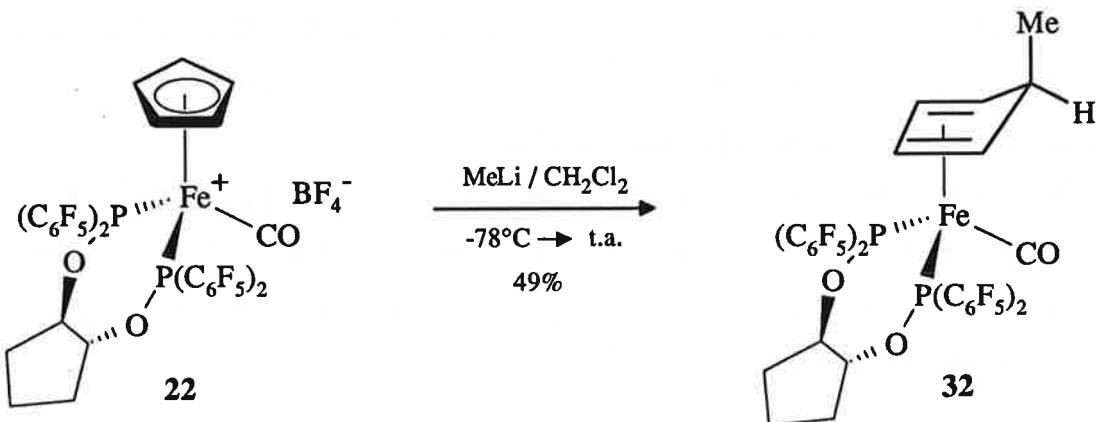
En fait, le complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) est stable à 25°C sous pression de CO même élevée (80 bar) et sous des conditions moins douces (72 bar de CO/ 80°C), le ligand chélate chirale 3 est déplacé par le monoxyde de carbone pour donner les complexes  $[Cp(CO)_2FeMe]$  (18) et  $[Cp(CO)_2FeCOMe]$  (29).

Figure 8



Par la suite, nous avons obtenu le complexe cationique  $[CpL^*Fe(CO)]^+[BF_4]^-$  (22), voir paragraphe 3.3, et nous avons envisagé la synthèse du complexe  $[CpL^*FeCOMe]$  (28) par addition de  $MeLi$  au complexe cationique  $[CpL^*Fe(CO)]^+[BF_4]^-$  (22). Dans ce cas, l'addition nucléophile de méthylure a eu lieu sur le ligand cyclopentadiényle au lieu du ligand carbonyle et nous avons obtenu le complexe  $[\eta^4-(C_5H_5Me)L^*FeCO]$  (32) au lieu du complexe fer acétyle  $[CpL^*FeCOMe]$  (28) (Schéma 14) [86].

Schéma 14



## 4. Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par l'acide de Lewis chiral $[CpL^*Fe]$ (5), $L^*$ étant le ligand chélate chiral ***trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane** (3)

### 4.1 Introduction

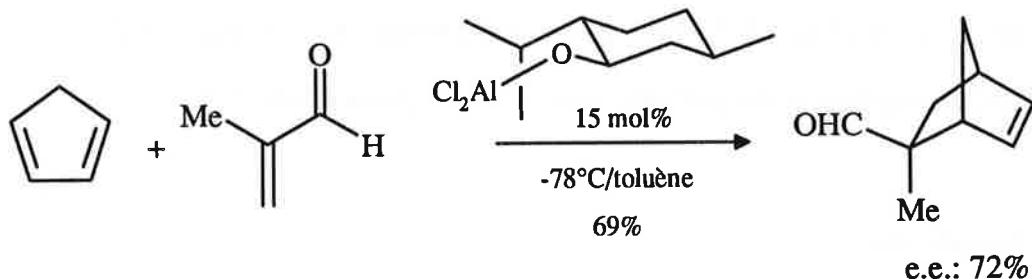
La réaction de Diels-Alder est une réaction classique qui conduit à la formation de cyclohexènes: c'est une réaction de cycloaddition [4+2] dans laquelle, selon le diène et l'oléfine, quatre centres stéréogéniques adjacents peuvent être créés. En principe, la stéréochimie relative des centres du cycle à six chainons formé est bien définie en raison de la formation d'un état de transition cyclique qui résulte d'une interaction suprafaciale-suprafaciale et d'une approche endo [51b]).

La première réaction de Diels-Alder asymétrique a été publiée il y a plus de vingt ans [87a]: depuis de nombreux autres exemples où l'induction asymétrique est due à un auxiliaire chiral porté par le diène ou le diénophile ont été publiés [87] [53] [88]. Dans la plupart des cas, l'auxiliaire chiral peut être récupéré et recyclé mais une étape supplémentaire de séparation et l'emploi de quantités stoechiométriques d'auxiliaire chiral sont nécessaires. Pour ces raisons, la catalyse asymétrique est de loin la méthode la plus intéressante.

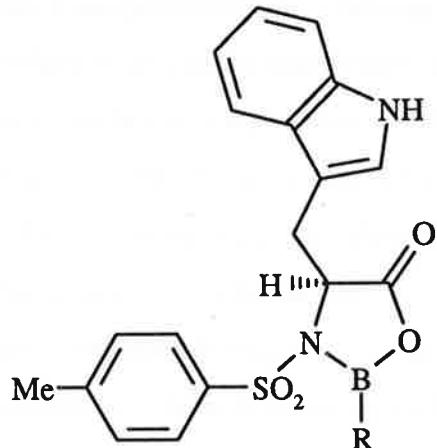
Le développement de méthodes catalytiques asymétriques a été largement influencé par le pouvoir catalytique des acides de Lewis sur les réactions de Diels-Alder, le processus d'activation résultant de la coordination du groupement carbonyle du diénophile à l'acide de Lewis. La modification de ces catalyseurs par l'introduction de ligands chiraux a été ainsi une stratégie fructueuse pour l'élaboration de nombreux systèmes catalytiques chiraux de réactions de Diels-Alder. Les premiers résultats significatifs ont été publiés par Koga en 1979 [89]: Koga avait trouvé que par addition de (-)-menthol à l'acide de Lewis  $EtAlCl_2$ , les produits de cycloaddition entre la méthacroléine et le cyclopentadiène sont obtenus avec un excès énantiomérique de 72% (Schéma 15 p. 49).

Depuis les travaux de Koga, de nombreux autres systèmes catalytiques chiraux ont été publiés [54] [90]. Ces systèmes catalytiques, la plupart très performants, sont dérivés principalement d'acides de Lewis de bore, d'aluminium et de titane. En raison du caractère oxophile des acides de Lewis et suite aux travaux de Koga, il existe un nombre important

Schéma 15



d'exemples où le ligand chiral est de type alcool, le plus souvent diol, ou amino alcool [90a-m]). Mais des ligands de type disulfonamides ou sulfonylamino-acides dérivés de diamines chirales ou d' $\alpha$ -amino-acides sont aussi d'importants ligands chiraux parmi les plus efficaces [90o-u]). En particulier, l'oxazaborolidine dérivée de l'amino acide (S)-tryptophan de Corey 33 est un catalyseur chiral efficace de la réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -bromoacroléine et le cyclopentadiène dont les produits de cycloaddition sont d'importants intermédiaires d'intérêt synthétique [90r]) [91]. D'autres applications de ce système catalytique chiral en synthèse de produits naturels sont aussi données dans la littérature [90s-u]).

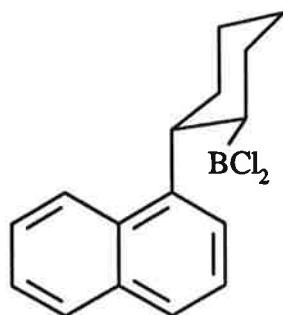


R: nBu 33; H 34

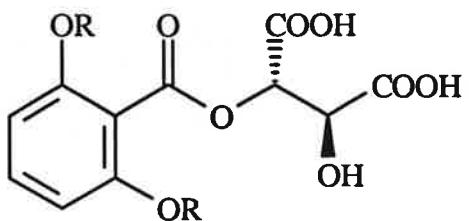
Font aussi partie des systèmes catalytiques les plus efficaces, le dichlorocyclohexylborane chiral 35 de Hawkins obtenu par hydroboration de 1-naphthylcyclohexène [90n]) et surtout le catalyseur chiral CAB<sup>2</sup> 36-37 de Yamamoto dérivé de l'acide tartrique [90v-y]):

<sup>2</sup> CAB: 'chiral acyloxyborane'

l'efficacité du catalyseur chiral CAB a été montré dans plusieurs réactions de Diels-Alder mais aussi dans plusieurs autres réactions acido-catalysées [92].

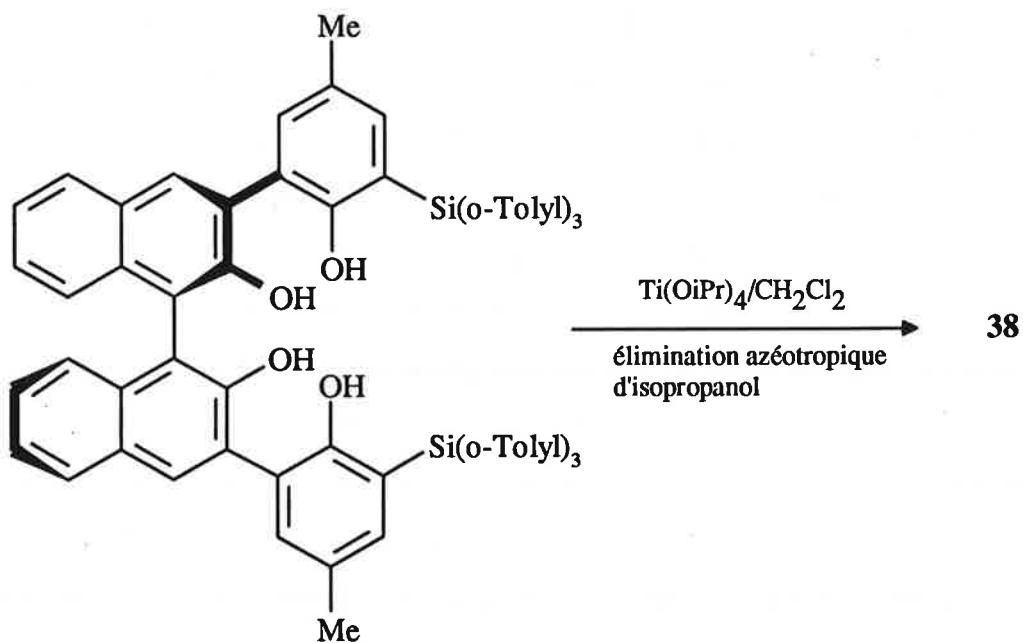


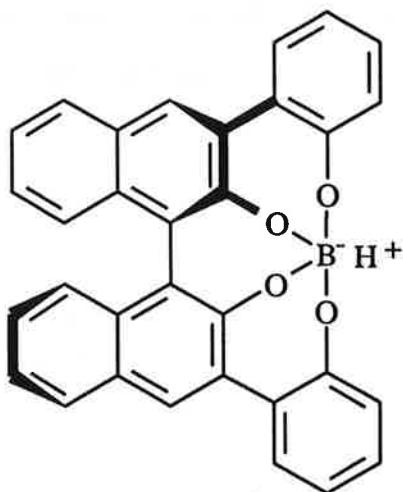
35



R: Me 36: iPr 37

Enfin, les deux acides de Lewis chiraux de titane et de bore dérivés du binaphtol **38** et **39** publiés récemment par Yamamoto font partie des systèmes catalytiques les plus performants: dans un cas (**38**), l'énanctiosélection d'une face de l'aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé est assurée par un nouveau type de ligand chiral de structure hélicoïdale [90l], dans l'autre cas (**39**), par un double effet d'interaction  $\pi-\pi$  donneur-accepteur et de liaison hydrogène intramoléculaire dans l'état de transition [90m]).





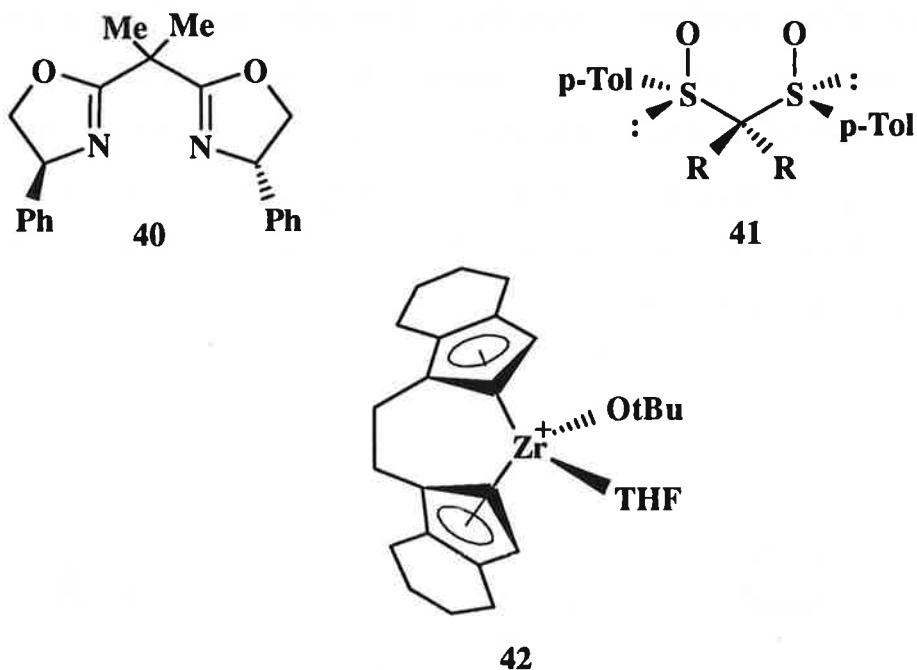
39

Notons aussi les résultats préliminaires d'Itsuno pour l'idée de l'utilisation de systèmes catalytiques chiraux polymériques (e.e.<sub>max</sub>: 65% mesuré par comparaison des pouvoirs rotatoires!) [93] et les travaux récents de Kobayashi sur la possibilité d'inverser la sélectivité énantiofaciale de la réaction de Diels-Alder catalysée par un catalyseur chiral de Lanthanide (III) par addition d'un ligand achiral [94].

Les exemples concernant l'utilisation d'acides de Lewis basés sur des métaux de transition, sont beaucoup moins nombreux: dans la série achirale, quelques exemples ont été publiés [55a,d-f] et dans la série chirale, hormis des complexes de titane (cités précédemment) et de cuivre [95], il y a à notre connaissance seulement trois exemples de l'utilisation de complexes de métaux de transition comme catalyseurs chiraux de réactions de Diels-Alder. Il s'agit de catalyseurs chiraux de fer(III) générés *in situ* par addition à un halogénure de fer(III) d'un ligand chélate chiral de symétrie C<sub>2</sub> bis(oxazoline) **40** [96] ou bis(sulfoxyde) **41** [97] et d'un catalyseur chiral de zirconium de géométrie bien définie **42** [55j] (Figure 9 p. 52). Les produits de cycloaddition de la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et la 3-acryloyl-1,3-oxazolidin-2-one catalysée par le catalyseur chiral de fer(III) généré *in situ* par addition du ligand chiral bis(oxazoline) **40** à un halogénure de fer (III) ont été obtenus avec un e.e. de 86% et une sélectivité endo/exo de 99 à 1 [96]. Une sélectivité plus faible a été observée pour la même réaction catalysée par le catalyseur de fer(III) de chiralité portée par le ligand bis(sulfoxyde) **41** (e.e.<sub>max</sub>: 56%) [97]. La réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'acroléine, la méthacroléine ou le méthacrylate de méthyle est activée

par le catalyseur chiral de zirconium **42** mais l'énaniosélectivité de la réaction est faible (e.e.<sub>max</sub>: 52%) [55j].

Figure 9



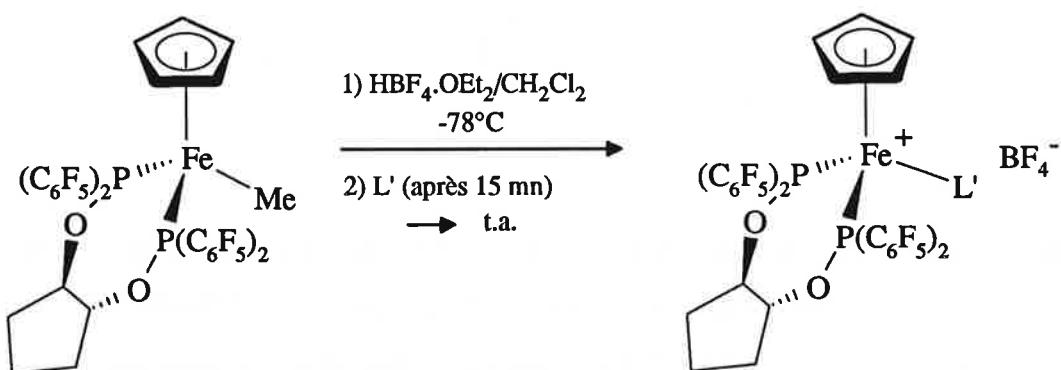
Dans un premier temps, nous avons isolé le complexe hautement stable  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**) par protonation du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) en présence d'acétonitrile, voir paragraphe 3.3. En raison de la stabilité de ce complexe fer nitrile **23**, nous avons synthétisé une série de complexes  $[\text{CpL}^*\text{FeL}']^+[\text{BF}_4]^-$  analogues où L' est un ligand nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé dans le but de l'investigation de réactions de cycloaddition de ces ligands nitrile coordonnés au complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (**5**). Par cette étude, nous avons espéré obtenir des informations sur l'acidité de Lewis du complexe chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (**5**) et sur le pouvoir d'induction asymétrique de ce complexe sur des transformations organiques acido-catalysées. Cette étude est décrite dans le paragraphe suivant 4.2. Par la suite, nous avons réussi à isoler les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**24**) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**25**), voir paragraphe 3.3. et observé un pouvoir catalytique du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**24**) sur des réactions de Diels-Alder. Cette deuxième étude, la plus importante de ce travail, est décrite dans le paragraphe 4.3..

## 4.2 Réactions de Diels-Alder avec les complexes $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ (R=H: (46), CH<sub>3</sub>: (47), OAc: (48))

### 4.2.1 Synthèse des complexes $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ , (R=H: (46), CH<sub>3</sub>: (47), AcO: (48))

Les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ , (R=H: (46), Me: (47), OAc: (48)) ont été synthétisés selon la procédure de synthèse du complexe fer nitrile analogue  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (23), voir paragraphe 3.3., par acidolyse de la liaison fer méthyle du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) suivie de l'addition du ligand nitrile correspondant (Schéma 16). Ces complexes (solides oranges) sont très stables à l'état solide ou en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et peuvent être conservés à t.a. de préférence sous N<sub>2</sub>.

Schéma 16



entrée	ligand nitrile	L'	complexe	rdt (%)
1		43	46	98
2		44	47	quant.
3		45	48	80

#### 4.2.2 Réactions de Diels-Alder

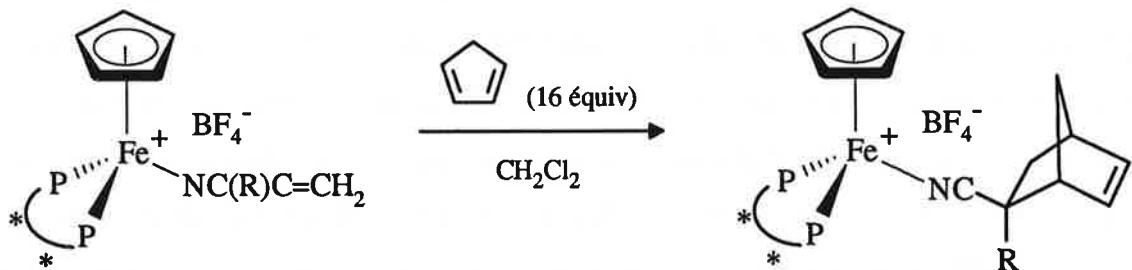
Par addition de cyclopentadiène aux complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  ( $\text{R}=\text{H}$ : (46),  $\text{Me}$ : (47),  $\text{OAc}$ : (48)) en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nous avons obtenu un mélange de complexes diastéromériques du type  $[\text{CpL}^*\text{FeL}']^+[\text{BF}_4]^-$  qui résultent d'une réaction de Diels-Alder du ligand nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé avec le cyclopentadiène. Dans tous les cas, nous avons isolé un mélange des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  ( $\text{R}=\text{H}$ : (46),  $\text{Me}$ : (47),  $\text{OAc}$ : (48)) n'ayant pas réagi + les produits de cycloaddition. Pour identification et caractérisation, les produits de cycloaddition ont été synthétisés par une autre voie, voir paragraphe suivant 4.2.3. Le rendement, la diastéréosélectivité endo/exo et la diastéréosélectivité due à la présence du ligand chélate chiral  $\text{L}^*$  de la réaction de Diels-Alder ont été déterminés par analyse  $^1\text{H-RMN}$  du mélange sous sa forme brute et après purification par filtration sur céelite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane. Cette étape de purification a été nécessaire dans de nombreux cas en raison de la présence d'impuretés paramagnétiques qui ont géné l'analyse du mélange brut (spectre  $^1\text{H-RMN}$  large). La détermination par analyse  $^1\text{H-RMN}$  du rendement, de la diastéréosélectivité endo/exo et de la diastéréosélectivité due à la présence du ligand chélate chiral  $\text{L}^*$  de la réaction de Diels-Alder est décrite dans le paragraphe suivant 4.2.3..

Les résultats obtenus sont les suivants (Schéma 17 p. 55).

Sauf dans le cas où  $\text{R}=\text{OAc}$ , les produits de cycloaddition *endo*-cyano 53 et *exo*-cyano 55-56 ont été obtenus en un mélange de diastéréoisomères dans un rapport de 1 à 1. Dans le cas où  $\text{R}=\text{OAc}$ , les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un excès diastéréomérique faible de 28%. Par ailleurs, dans le cas où  $\text{R}=\text{Me}$ , seulement 29% de cycloadduits ont été obtenus après 26.5 h à t.a..

Ce manque de sélectivité ou de réactivité sera discuté dans le paragraphe 4.2.5. avec l'ensemble des résultats qui suivent concernant l'étude des paramètres: concentration, température et rapport diène/diénophile, voir paragraphe 4.2.4..

Schéma 17



R	Conc. [M]	cond. réac.	Produit maj.	% de cycladd. <sup>a)</sup>	endo/exo <sup>a,b)</sup>	e.d. (%) <sup>c)</sup>
H	$8 \cdot 10^{-3}$	-78°C à t.a.	<b>53</b>	90 (91)	75/25 (77/23)	0
H	$6.6 \cdot 10^{-3}$	0°C/24h	<b>53</b>	71 (76)	79/21 (82/18)	0
Me	$2 \cdot 10^{-2}$	t.a./26h30	<b>55</b>	(29)	(12/88)	(0)
OAc	$6.6 \cdot 10^{-3}$	t.a./16h	<b>56</b>	67 (67)	18/82 (16/84)	26 (26)
OAc	$6.6 \cdot 10^{-3}$	t.a./41h	<b>56</b>	93 (93)	18/82 (16/84)	27 (29)
OAc	$6.6 \cdot 10^{-3}$	0°C/63h	<b>56</b>	43 (42)	22/78 (14/86)	28 (25)

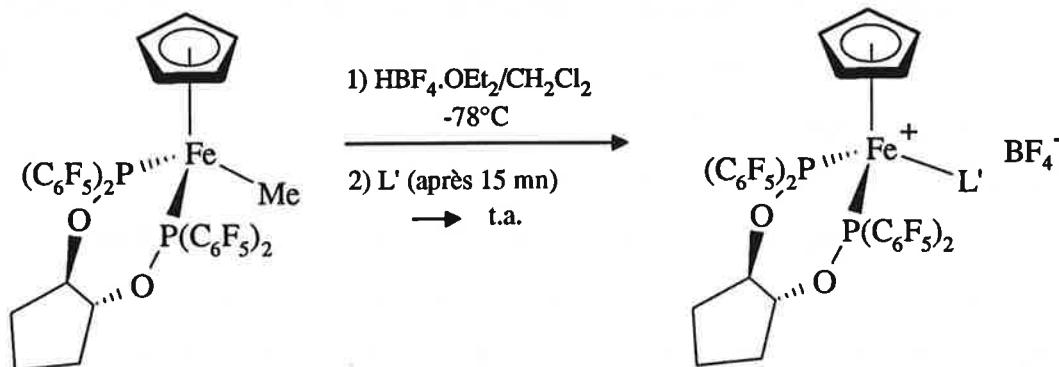
a) déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile ou des protons du ligand cyclopentadiényle (valeurs entre parenthèses). b) endo signifie *endo-cyano*. c) déterminé pour les isomères *endo-cyano* **53** ou *exo-cyano* **55-56** majoritaires par analyse <sup>1</sup>H-RMN par mesure des intégrales des protons vinyliques ou du proton exo en  $\beta$  du groupement cyano (valeurs entre parenthèses) du ligand nitrile.

#### 4.2.3 Détermination du rendement, de la diastéréosélectivité *endo/exo* et de la diastéréosélectivité due à la présence du ligand chélate chirale $L^*$ . Synthèse des produits de cycloaddition par une autre voie

Afin d'identifier les produits de cycloaddition et en même temps confirmer nos résultats (Schéma 17), nous avons synthétisé les complexes **53**, **55** et **56** par une autre voie synthétique. Nous avons répété la procédure de synthèse des complexe fer-nitrile analogues  $[CpL^*Fe(CH_3CN)]^+[BF_4]^-$  (**23**), paragraphe 3.3, et  $[CpL^*Fe(NC(R)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$ , ( $R=H$ : (**46**), Me: (**47**), OAc: (**48**)), paragraphe 4.2.1., qui est bien entendu la voie synthétique la plus évidente. Les complexes **53**, **55** et **56** ont été ainsi obtenus par acidolyse de la liaison

fer méthyle du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) suivie de l'addition du cycloadduit nitrile (Schéma 18). Ils ont été isolés sous forme d'un solide orange par précipitation par addition d'hexane à une solution de ces complexes dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Schéma 18



entrée	ligand nitrile $\text{L}'$ (endo/exo <sup>a)</sup>	complexe <sup>b)</sup> (endo/exo <sup>a,c)</sup>	rdt (%)
1		<b>49</b> (97/3)	53
2		<b>50</b> (18/82)	<b>54</b> (18/82)
3		<b>51</b> (21/79)	<b>55</b> (17/83)
4		<b>52</b> (14/86)	<b>56</b> (15/85)

a) endo signifie *endo*-cyano. b) Est représenté le diastéréoisomère *endo*-cyano ou *exo*-cyano majoritaire. c) déterminé par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile.

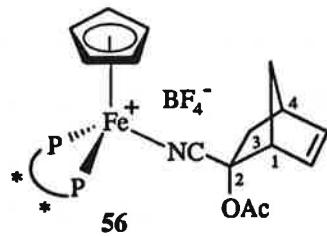
Sauf dans le cas où L' est le produit de cycloaddition *endo*-5-cyanobicyclo[2.2.1]hept-2-ène 49, le ligand nitrile 50-52 a été additionné sous forme d'un mélange des deux diastéréoisomères *endo* et *exo* (Schéma 18). Aucune sélectivité *endo/exo* dans la réaction d'acidolyse n'a été observée puisque les complexes cationiques ont été obtenus dans le même rapport *endo/exo* que le cycloadduit nitrile additionné (Schéma 18). Le rapport *endo/exo* des complexes cationiques est déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile ou des protons du ligand cyclopentadiényle (Figure 10 p. 58).

On compte deux diastéréomères possibles des complexes cationiques 53-56. En d'autres termes, on compte deux diastéréoisomères possibles pour chacun des diastéréoisomères *endo* et *exo* soit au total quatre diastéréoisomères. Le rapport de ces deux diastéréoisomères qui se différencient par la configuration absolue du ligand chélate L\* ou du ligand nitrile est déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques ou dans le cas des complexes 55 et 56 par mesure des intégrales du proton *exo* en  $\beta$  du groupement cyano: Hexo-C(3) (Figure 10): l'assignement des signaux a été rendu possible par des expériences RMN de découplage. Aucune sélectivité due à la chiralité du ligand chélate L\* dans la réaction d'acidolyse n'a été observée puisque ces complexes diastéréomériques ont été obtenus dans un rapport de 1 à 1 comme attendu.

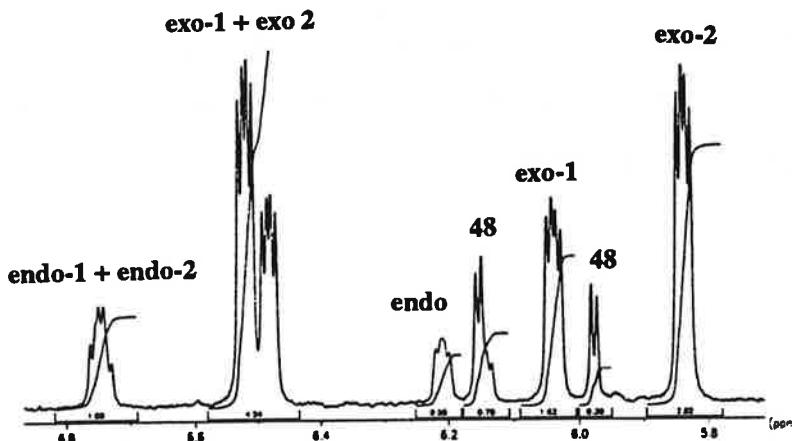
On vérifie ainsi que l'analyse  $^1\text{H-RMN}$  est un moyen de mesure valable de la diastéréosélectivité *endo/exo* et de la diastéréosélectivité due à la chiralité du ligand chélate L\* de la réaction de Diels-Alder de ligands nitriles diénophiles coordonnés au complexe chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5).

Le rendement des réactions de Diels-Alder a été aussi déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile ou des protons du ligand cyclopentadiényle (Figure 10).

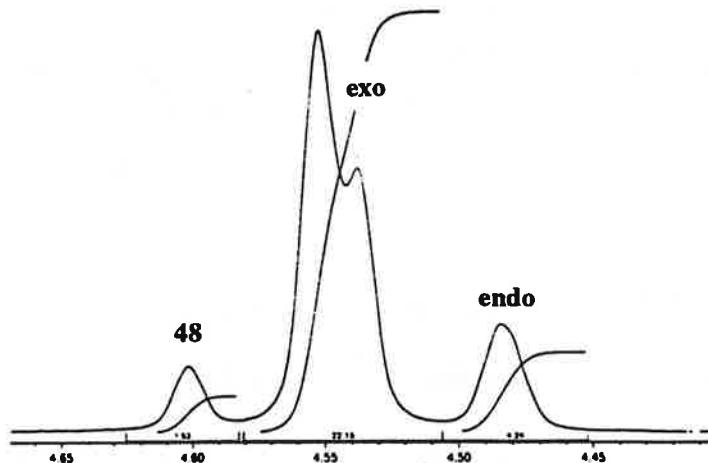
*Figure 10:* détermination du rendement, de la sélectivité *endo/exo* et de la diastéréosélectivité due à la chiralité du ligand chélate L\* par analyse  $^1\text{H}$ -RMN dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre le complexe 48 et le cyclopentadiène, produit de cycloaddition 56



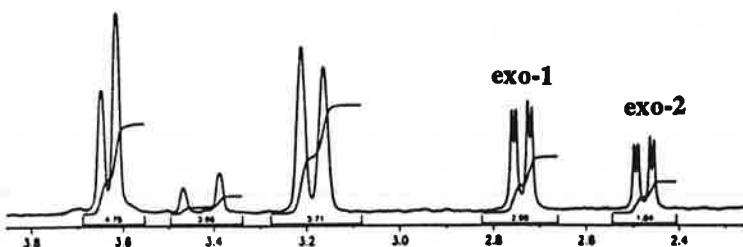
1- signal H-(=CH); mesurés, e.d.: 27 %, exo/endo: 82/18, % de cycloadduits: 93



2- signal H-(Cp): mesurés: exo/endo: 84/16, % de cycloadduits: 93



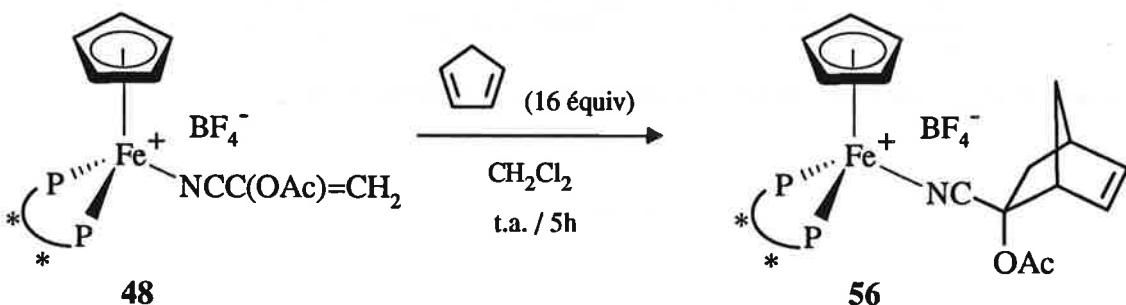
3- signal Hexo-C(3): mesuré, e.d.: 29 %



#### 4.2.4 Etude des paramètres concentration, température et rapport diène/diénophile dans la réaction de Diels-Alder

Nous avons effectué les premières réactions de Diels-Alder sur des solutions diluées en complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(R})\text{C}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ , ( $\text{R}=\text{H}$ : (46),  $\text{Me}$ : (47),  $\text{OAc}$ : (48)) (Schéma 17), en raison du manque de solubilité du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(H})\text{C}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  (46) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dans le cas du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  (48), nous avons répété la réaction de Diels-Alder sous différentes concentrations de la solution en complexe 48 et observé une forte augmentation de la réactivité du diénophile par augmentation de la concentration en complexe (Schéma 19). La diastéréosélectivité endo/exo a aussi été augmentée mais très faiblement et l'excès diastéréomérique n'a pas été influencé par ce paramètre concentration.

Schéma 19

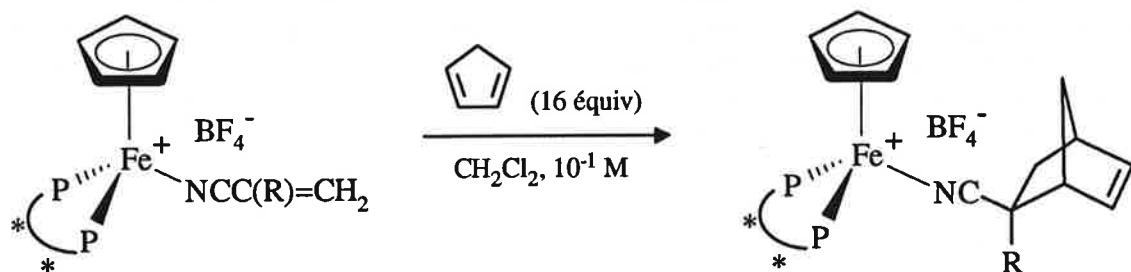


Exp.	Conc. [M]	% de cycload. <sup>a)</sup>	endo/exo <sup>a,b)</sup>	e.d. (%) <sup>c)</sup>
1	$10^{-2}$	44 (46)	(15/85)	(28)
2	$10^{-1}$	100 (100)	13/87 (12/88)	28 (26) <sup>d)</sup>
3	$4.10^{-1}$	100 (100)	9/91	28 (28)

a) déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile, ou des protons du ligand cyclopentadiényle (valeurs entre parenthèses). b) endo signifie *endo*-cyano. c) déterminé pour l'isomère *exo*-cyano 56 majoritaire par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques ou du proton exo en  $\beta$  du groupement cyano (valeurs entre parenthèses) du ligand nitrile. d) isomère *endo*-cyano: e.d.= 28%.

Ces conditions optimisées de concentration ont été appliquées aux réactions de Diels-Alder suivantes dans l'étude des paramètres température et rapport diène/diénophile. Les résultats obtenus sont les suivants (Schéma 20 et Tableau 7): l'excès diastéréomérique n'a pas été augmenté par abaissement de la température ni par diminution de la quantité de diène et la réactivité a été fortement diminuée dans chacun des cas.

Schéma 20



R	temps (h)	température (°C)	Produit maj.	cycload. (%) <sup>a)</sup>	isomères endo/exo <sup>a,b)</sup>	e.d. <sup>c)</sup> (%)
H <sup>d)</sup>	1	t.a.	<b>53</b>	94 (95)	75/25 (73/27)	0
H <sup>d)</sup>	51	-20	<b>53</b>	65 (69)	82/18 (76/24)	0
H <sup>d)</sup>	18	-40	<b>53</b>	traces		
Me	52	t.a.	<b>55</b>	90 (87) <sup>e)</sup>	12/88 (13/87)	(0)
Me	16	-40	<b>55</b>	0 <sup>f)</sup>		
OAc	5	t.a.	<b>56</b>	100 (100)	13/87 (12/88)	28 (26)
OAc	68	-20	<b>56</b>	77	13/87 (11/89)	26 (21)
OAc	16	-40	<b>56</b>	traces		

a) déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile ou des protons du ligand cyclopentadiényle (valeurs entre parenthèses). b) endo signifie *endo*-cyano. c) déterminé pour les isomères *endo*-cyano **53** ou *exo*-cyano **55-56** majoritaires par analyse <sup>1</sup>H-RMN par mesure des intégrales des protons vinyliques ou du proton exo en  $\beta$  du groupement cyano (valeurs entre parenthèses) du ligand nitrile. d) solvant= acétone. e) aussi: formation de polymères. f) problèmes de solubilité.

Tableau 7: réaction de Diels-Alder du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  (48) avec le cyclopentadiène<sup>a)</sup>

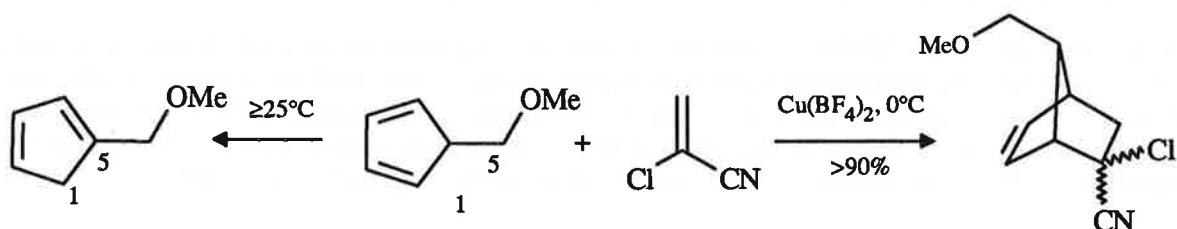
Exp.	diénophile/diène	cyclod. (%) <sup>b)</sup>	endo/exo <sup>b,c)</sup>	e.d. (%) <sup>d)</sup>
1	1/16	100 (100)	13/87 (12/88)	28 (26)
2	1/2.4	58 (59)	16/84 (14/86)	24 (19)

a) solvant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; concentration de la solution en complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  48:  $10^{-1}$  M. b) déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile, ou des protons du ligand cyclopentadiényle (valeurs entre parenthèses). c) endo signifie *endo*-cyano. d) déterminé pour l'isomère *exo*-cyano 56 majoritaire par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques ou du proton exo en  $\beta$  du groupement cyano (valeurs entre parenthèses) du ligand nitrile.

#### 4.2.5 Discussion

Les résultats obtenus dans cette étude ont une importance pour l'étude de l'acidité de Lewis du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) et du pouvoir d'induction asymétrique de ce complexe chiral sur des transformations organiques acido-catalysées. Mais il est clair qu'aucune application synthétique de ces réactions de Diels-Alder stœchiométriques de ligands nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturés coordonnés au complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) n'est envisagée. Notons par ailleurs que la littérature donne très peu d'exemples de réactions de Diels-Alder acido-catalysées dans lesquelles le diénophile est un nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé. La réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -chloroacrylonitrile et le diène 5-méthoxy-1,3-cyclopentadiène catalysée par du tétrafluoroborate de cuivre en est un. Cette réaction est importante en raison de l'intérêt synthétique du produit de cycloaddition pour la synthèse de prostaglandine [98] (Schéma 21).

#### Schéma 21



En présence de Cu(II), le réarrangement 1,5 sigmatropique du diène est empêché par la coordination du groupe nitrile au cuivre(II) qui favorise la réaction de Diels-Alder [98].

Il convient donc de discuter des résultats obtenus dans cette étude par rapport à leur importance pour l'étude de l'acidité de Lewis du complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) et des possibilités d'induction asymétrique du complexe chiral  $[CpL^*Fe]^+$  (5) sur des transformations organiques acido-catalysées par ce complexe.

### 1- Caractère acide de Lewis du complexe $[CpL^*Fe]^+$ (5)?

En résumé, la réactivité du ligand nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé vis à vis du cyclopentadiène a été augmentée par augmentation de la concentration de la solution en complexe  $[CpL^*Fe(NC(R)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$  ( $R=H$ : (46),  $Me$ : (47),  $OAc$ : (48)) mais reste faible dans le cas du complexe 47. Ce manque de réactivité s'applique aussi au cas de diènes moins réactifs que le cyclopentadiène comme le *trans,trans*-1,3-hexadiène ou le cyclohexadiène puisque par réaction de ces diènes avec le complexe  $[CpL^*Fe(NC(AcO)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$  (48) ou du *trans,trans*-1,3-hexadiène avec le complexe  $[CpL^*Fe(NC(H)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$  (46) aucun produit de cycloaddition n'a été observé après plusieurs heures à t.a. Afin de confirmer le pouvoir activant de l'acide de Lewis  $[CpL^*Fe]^+$  (5) sur la réaction de Diels-Alder, nous avons suivi en parallèle l'avancement de la réaction de Diels-Alder du cyclopentadiène avec l' $\alpha$ -acétoxycyanoéthylène (45) libre et coordonné au complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) respectivement par analyse GLC et  $^1H$ -RMN du mélange réactionnel (Tableau 8 p. 63).

Nous avons observé une forte augmentation de la réactivité du diénophile par coordination au complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5), ce qui indique que le complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) a un pouvoir activant sur la réaction de Diels-Alder. Puisque cet effet d'activation est en corrélation avec le caractère acide de Lewis du complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5), les résultats obtenus dans cette étude laissent supposer que le complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) est un acide de Lewis faible (manque de réactivité dans le cas du complexe  $[CpL^*Fe(NC(Me)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$  (47)). Cette propriété du complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) sera discutée à nouveau dans le paragraphe 4.3.2. dans l'étude des réactions de Diels-Alder catalysées par le complexe chiral  $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (24).

*Tableau 8:* réaction de Diels-Alder de l' $\alpha$ -acétoxycyanoéthylène (**45**) ou du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$  (**48**) avec le cyclopentadiène<sup>a)</sup>

% de cycloadduits:

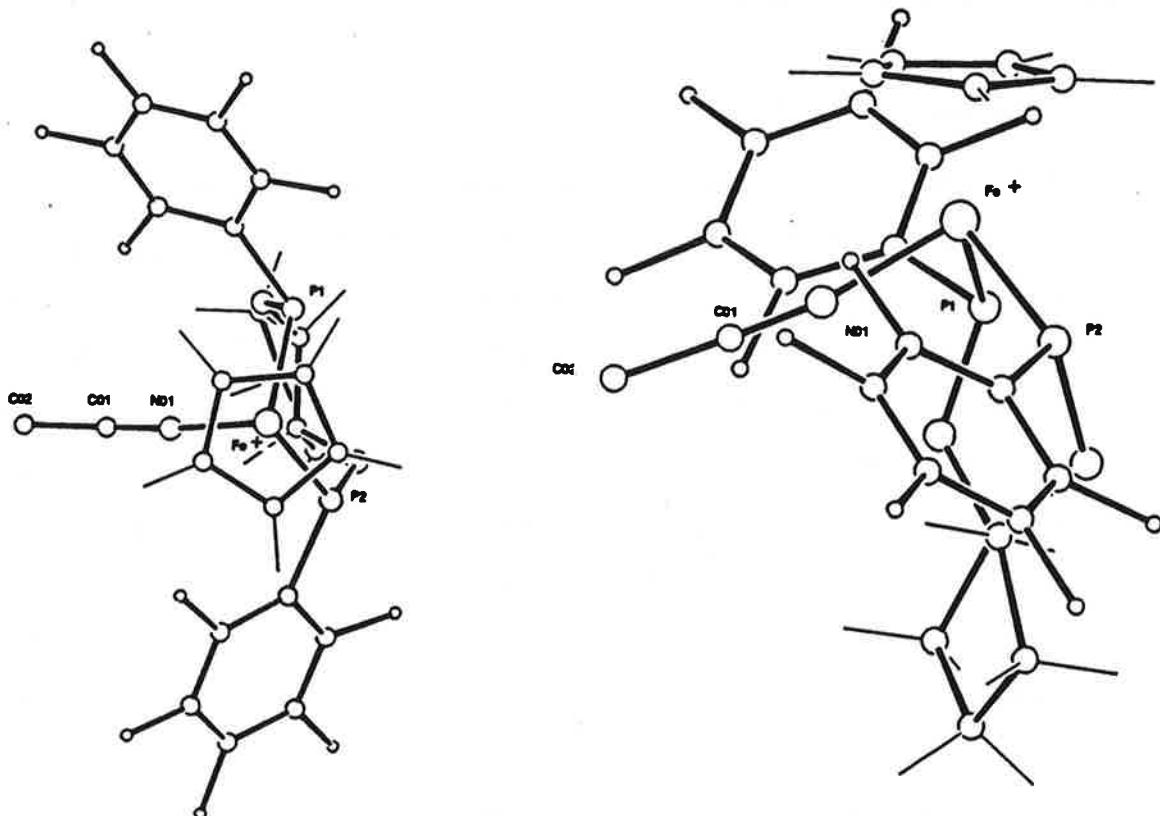
temps (h)	$\text{CH}_2=\text{C(OAc)CN}$ ( <b>45</b> ) <sup>b)</sup>	$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ ( <b>48</b> ) <sup>c)</sup>
5	0	44 (46)
10	0	70 (70)
24	20	95 (95)
30	19 (28 h)	98 (98)

a) solvant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; concentration de la solution en diénophile:  $10^{-2}$  M; temp.:  $25^\circ\text{C}$ ; diène/diénophile: 16/1. b) déterminé par analyse GLC du mélange réactionnel. c) déterminé par analyse  $^1\text{H-RMN}$  par mesure des intégrales des protons vinyliques du ligand nitrile, ou des protons du ligand cyclopentadiényle (valeurs entre parenthèses).

## 2- Pouvoir d'induction asymétrique du complexe chiral $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$ (**5**) sur la réaction de Diels-Alder de ligands nitrile $\alpha,\beta$ -insaturés coordonnés au complexe?

En résumé, les produits de cycloaddition *endo*-cyano **53** et *exo*-cyano **55** ont été obtenus en un mélange de diastéréoisomères dans un rapport de 1 à 1 quelles que soient les conditions réactionnelles et le produit de cycloaddition *exo*-cyano **56** obtenu avec un excès diastéréomérique faible de 28%. La sélectivité faciale dépend de l'encombrement stérique d'une des deux faces du diénophile en plus de la rotation autour de la liaison fer-nitrile et de la rotation autour de la liaison carbone-carbone: NC-Csp<sub>2</sub> du ligand nitrile. L'analyse par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (**27**) (Figure 6 p. 36), montre un espace chiral autour du ligand nitrile en raison de l'arrangement spatial des substituants pentafluorophényle volumineux des atomes de phosphore du ligand chélate chiral L\*. Mais si on substitue le ligand acetonitrile par un ligand nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé, l'insaturation qui est le centre réactionnel dans la réaction de Diels-Alder se trouve loin de cet espace chiral (Figure 11 p. 64). Dans ce cas, la libre rotation autour de la liaison fer-nitrile et autour de la liaison carbone-carbone NC -Csp<sub>2</sub> du ligand nitrile ne semblent pas non plus empêchées, ce qui expliquerait le manque de diastéréosélectivité observé.

Figure 11: vue sous différents angles de la structure du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (27) déterminée par analyse par diffraction des rayons X; pour plus de clarté, deux substituants pentafluorophényle des atomes de phosphore ne sont pas représentés.



Cette sélectivité due à la présence du ligand chélate chiral L\* est fortement augmentée dans le cas d'aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés. Dans le paragraphe 3.4., nous avons discuté du problème du manque de stabilité des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) en solution dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  au-dessus de -20°C. Nous avons attribué ce manque de stabilité à une liaison labile entre l'acide de Lewis et le groupement carbonyle du ligand aldéhyde et considéré cette propriété comme étant un avantage pour une réaction catalytique. En effet, la réaction de Diels-Alder d'aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés est catalysée par le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5): dans ce cas, la sélectivité due à la présence du ligand chélate chiral L\* est aussi importante (e.e.: 84-99%), voir Tableau 11 paragraphe suivant 4.3. Dans le cas de nitriles  $\alpha,\beta$ -insaturés, la réaction de Diels-Alder n'est

pas catalytique en raison d'une barrière d'énergie de dissociation trop importante du ligand nitrile au complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5).

### 4.3 Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)- $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$ (24)

#### 4.3.1 Réactions de Diels-Alder

Dans le paragraphe 3.1., nous avons rapporté les résultats de Hersh concernant l'étude du pouvoir catalytique du complexe de fer analogue  $[Cp(CO)_2Fe(THF)]^+[BF_4]^-$  sur des réactions de Diels-Alder [55d]). Ce complexe aurait un pouvoir catalytique sur la réaction de Diels-Alder mais Hersh suppose que le complexe  $[Cp(CO)_2Fe]^+$  n'est pas la seule espèce responsable de l'activité catalytique observée: la nature des impuretés acides catalytiques n'est pas connue mais serait plutôt dérivée de  $BF_4^-$ , soit  $BF_3$  ou un produit de réaction entre  $BF_3$  et le solvant ou des impuretés de fer [55d]). Il était donc important de vérifier cette hypothèse ce que nous avons fait dans nos premiers travaux sur l'étude des réactions de Diels-Alder catalysées par le complexe chiral analogue (R,R)- $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (24) où  $L^*$  est le ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényle)phosphinoxy]cyclopentane (3).

Les premières réactions de Diels-Alder ont été faites sur une échelle de 1 mmol de diène et diénophile avec une quantité catalytique (6.6-10 mol%) de complexe chiral (R,R)- $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (24) (Tableau 9 p. 66). Dans tous les cas, le diénophile puis 15 mn après le diène ont été additionnés à une solution du complexe dans  $CH_2Cl_2$  à la température réactionnelle. La solution rouge sombre obtenue a été laissée ensuite sous agitation selon les conditions réactionnelles données dans le Tableau 9 puis le catalyseur précipité par addition d'hexane, filtré sur cellite et les produits de cycloaddition récupérés dans le filtrat. L'identification des produits de cycloaddition, la détermination de l'énaniosélectivité et de la diastéréosélectivité endo/exo de la réaction de Diels-Alder seront décrites plus loin avec les résultats suivants (Tableau 11 p. 74).

Dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine, la méthacroléine ou l' $\alpha$ -bromoacroléine et le cyclopentadiène, les produits de cycloaddition [4+2] ont été obtenus avec un excès énantiomérique non nul (e.e.: 20-56%) (Tableau 9, entrées 1-3 et 5). Ce résultat indique que des espèces acides chirales sont responsables de l'activité catalytique

observée. Mais ces résultats ne sont pas cohérents ce qui indique que des espèces acides achirales sont aussi responsables de l'activité catalytique observée en accord avec les résultats de l'étude de Hersh [55d)]. En effet, les résultats obtenus, entrées 1 et 2 et entrées 1 et 5, laissent supposer que l'énanriosélectivité de la réaction est augmentée par la présence d'un substituant en  $\alpha$  de l'énal mais les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un excès énantiomérique nul dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre la 2-éthylacroléine et le cyclopentadiène, entrée 4. Enfin, les résultats obtenus, entrées 2 et 3, indiquent clairement la non reproductibilité de la réaction et la présence d'au moins deux espèces catalytiques chirales et achirales, en accord avec l'étude de Hersh [55d)].

Tableau 9: réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)-  
[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24)<sup>a)</sup>

entrée	diénophile	diène	cat. (mol%)	cond. °C/h	rdt (%) <sup>b)</sup>	isomères endo/exo <sup>c)</sup>	e.e. (%)
1			10	-40/16	70	85/15	20 <sup>d)</sup>
2			10	-20/20	61	6/94	56 <sup>d)</sup>
3			10	-20/20	50	8/92	30 <sup>d)</sup>
4			10	-20/18	76	16/84	0 <sup>e)</sup>
5			6.6	-40/20	82	7/93	61 <sup>f)</sup>

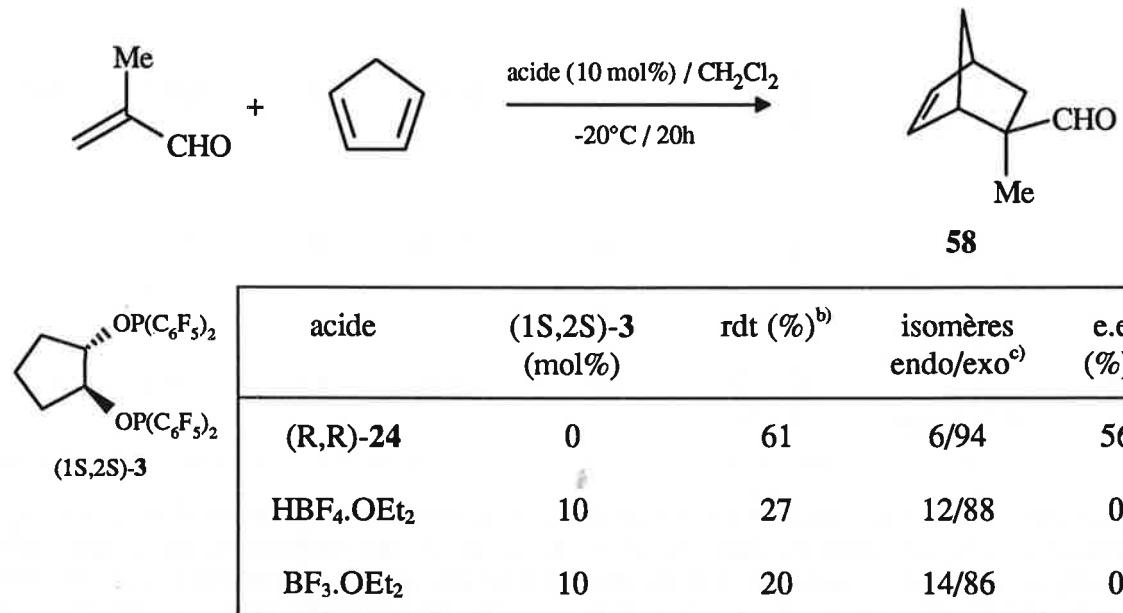
a) Les réactions ont été faites dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentration en diénophile: 0.5 M) sur une échelle de 1 mmol de diénophile avec des quantités équimolaires de diène. b) rdt des cycloadduits isolés après flash chromatographie. c) endo signifie *endo*-formyle; déterminé par analyse GLC du mélange brut. d) déterminé par analyse GLC après conversion en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w)]. e) déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN après conversion en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w)]. f) déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN en présence du réactif de déplacement chiral Eu(hfc)<sub>3</sub>.

L'espèce catalytique chirale peut être l'acide de Lewis organométallique chiral (R,R)-[CpL\*Fe]<sup>+</sup> (**5**) comme attendu mais la possibilité de catalyse compétitive par un système catalytique chiral formé par le ligand chélate chiral L\* + BF<sub>3</sub> ou HBF<sub>4</sub> ou une autre espèce dérivée de BF<sub>3</sub> ou BF<sub>4</sub><sup>-</sup> n'est pas exclue. En effet, en raison de son instabilité en solution au-dessus de -20°C, il n'a pas été possible de purifier davantage le complexe (R,R)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**24**). Il n'est donc pas exclu que du ligand chiral L\* qui résulterait d'un peu de décomposition du complexe précurseur (R,R)-[CpL\*FeMe] (**19**) ou complexe dérivé ou de l'acide HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub> ne se trouve à l'état de traces dans le complexe isolé, voir synthèse et stabilité du complexe (R,R)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**24**) paragraphes 3.3 et 3.4. Les autres espèces catalytiques hypothétiques sont déduites de l'étude de Hersch [55d]).

En fait, le pouvoir catalytique de l'acide de Lewis organométallique chiral (R,R)-[CpL\*Fe]<sup>+</sup> (**5**) a été confirmé par les résultats suivants.

Par addition d'une quantité catalytique d'un mélange (1S,2S)-**3** + BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> et d'un mélange (1S,2S)-**3** + HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub>, les produits de cycloaddition ont été obtenus avec de faibles rendements et un excès énantiomérique nul (Schéma 22), ce qui exclue la possibilité de catalyse asymétrique par ces deux systèmes chiraux.

Schéma 22<sup>a)</sup>



a) Les réactions ont été faites dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentration en diénophile: 0.5 M) sur une échelle de 1 mmol de diénophile avec une quantité équimolaire de diène. b) rdt des cycloadduits isolés après flash chromatographie. c) endo signifie *endo*-formyle; déterminé par analyse GLC du mélange brut. d) déterminé par analyse GLC après conversion en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w].

Dans ce cas, il est raisonnable d'attribuer l'activité catalytique asymétrique observée (Tableau 9) à l'acide de Lewis organométallique chiral (*R,R*)-[CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5). Les impuretés acides catalytiques achirales n'ont pas été identifiées mais ont pu être éliminées par addition de 2,6-di-*tert*-butylpyridine (Tableau 10). Notre choix de cette base connue sous le nom d'«éponge à protons» a été guidé par l'étude de Hersh [55d].

*Tableau 10:* réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (*R,R*)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24)<sup>a)</sup> en l'absence ou en présence de 2,6-di-*tert*-butylpyridine

entrée	diénophile	diène	Base <sup>b)</sup> (mol%)	cond. °C/h	rdt (%) <sup>c)</sup>	isomères endo/exo <sup>d)</sup>	e.e. (%)
1			0	-40/16	70	85/15	20 <sup>e)</sup>
2			5	-40/16	40.5	63/37	85 <sup>e)</sup>
3			0	-20/20	61	6/94	56 <sup>e)</sup>
4			5	-20/20	51	3/97	90 <sup>e)</sup>
5			0	-40/20	82	7/93	61 <sup>f)</sup>
6			5	-40/16	91	5/95	95 <sup>f)</sup>

a) Les réactions ont été faites dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentration en diénophile: 0.5 M) avec 10 mol% de catalyseur sur une échelle de 1 mmol de diénophile (diène/diénophile = 1/1). b) base = 2,6-di-*tert*-butylpyridine. c) rdt des cycloadduits isolés après flash chromatographie. d) endo signifie *endo*-formyle; déterminé par analyse GLC du mélange brut. e) déterminé par analyse GLC après conversion en acétals dérivés du (2*R*,4*R*)-pentanediol [90w]). f) déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN en présence du réactif de déplacement chiral Eu(hfc)<sub>3</sub>.

Sous ces nouvelles conditions réactionnelles, soit en présence de 2,6-di-*tert*-butylpyridine (Tableau 10 entrées 2,4 et 6), les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un excès énantiomérique de l'ordre de 90% qui est une indication d'un fort pouvoir d'induction asymétrique de l'acide de Lewis organométallique chiral (*R,R*)-[CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5). Sauf dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et le cyclopentadiène, entrée 2, la diastéréosélectivité endo/exo est aussi élevée (3-5/97-95). Les rendements sont de l'ordre de 50% dans le cas des diénophiles: acroléine, méthacroléine et de 91% dans le cas du diénophile très réactif  $\alpha$ -bromoacroléine. D'autres exemples sont donnés plus loin (Tableau 11).

L'optimisation de ces premiers résultats (Tableau 10, entrées 2,4 et 6) par l'étude des paramètres réactionnels: température, solvants a été limitée par le facteur stabilité du catalyseur, voir discussion sur la stabilité du complexe [CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) paragraphe 3.4. Au-dessus de -20°C, la décomposition du catalyseur reste fortement compétitive vis à vis de la réaction de Diels-Alder et les produits de la réaction de Diels-Alder entre la méthacroléine et le cyclopentadiène ont été obtenus avec un rendement inférieur. Nous avons supposé que la stabilité du catalyseur puisse être augmentée par le choix d'un solvant plus coordinant que CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mais ce choix de solvants a été limité. Puisqu'il s'agit d'un sel, la dissolution du catalyseur ne peut avoir lieu que dans un solvant très polaire. Les solvants: acetonitrile, acétone ou nitrométhane sont de bons candidats mais l'acetonitrile est un ligand fortement coordinant (voir commentaires sur la synthèse du complexe [CpL\*Fe(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (23), paragraphe 3.3.) et la stabilité du catalyseur n'est pas meilleure dans le nitrométhane ou dans l'acétone que dans le dichlorométhane. Dans l'acétone, on observe une décomposition rapide du catalyseur (voir commentaires paragraphe 3.3. concernant la réaction d'acidolyse du complexe [CpL\*FeMe] (19) en présence d'acétone).

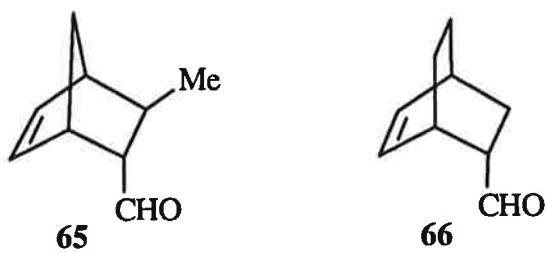
Finalement, les premiers résultats ont été optimisés par le choix des conditions réactionnelles suivantes utilisant une plus grande quantité de substrat dans un milieu plus concentré. Sous ces conditions, seulement 5 mol% de catalyseur ont été additionnées.

La procédure expérimentale suivante est représentative: après dissolution à -40°C de (*R,R*)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) (5 mol%) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2.5 mol% de 2,6-di-*tert*-butylpyridine puis 2 mmol de méthacroléine ont été additionnées. Après 15 mn, 1 équiv de cyclopentadiène a été additionné et la solution rouge sombre obtenue laissée à -20°C. Après

20h, le catalyseur a été précipité par addition d'hexane et les produits de cycloaddition récupérés dans la solution filtrée. Après chromatographie, 62% de produit de cycloaddition (*1S,2R,4S*)-2-formyl-2-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (**58**) (exo/endo=97/3) ont été isolés avec un excès énantiomérique de 90% (Tableau 11 p. 74 entrée 2). En présence du catalyseur de configuration absolue opposée (*S,S*)-**24**, le produit de cycloaddition de configuration absolue opposée (*1R,2S,4R*)-**58** a été isolé comme attendu (rdt: 67%; exo/endo: 97/3; e.e.: 90%) (Tableau 11 p. 74 entrée 2). D'autres exemples de réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (*R,R*)-**24** sont donnés dans le Tableau 11 (p. 74).

Les produits de cycloaddition **57-58** et **60-63** ont été identifiés par comparaison des données spectroscopiques avec les données de la littérature [90y] [99]. Les autres produits de cycloaddition **59** et **64** ont été identifiés et caractérisés par les méthodes classiques d'analyse: RMN, IR, SM et analyse élémentaire ou HRMS.

La diastéréosélectivité endo/exo a été déterminée par analyse GLC de la solution obtenue après filtration du catalyseur (solution brute) et confirmée par analyse <sup>1</sup>H-RMN après chromatographie par mesure des intégrales du proton aldéhydique des cycloadduits. Dans le cas des isomères endo-formyle, les temps de rétention (analyse GLC) sont plus longs et les déplacements chimiques des protons aldéhydiques et vinyliques (analyse <sup>1</sup>H-RMN) situés vers plus haut champs. La stéréochimie *endo*-formyle a été ainsi attribuée au produit de cycloaddition **64** par comparaison des analyses GC et <sup>1</sup>H-RMN des produits de cycloaddition bicycliques analogues **57-61** (Tableau 11) et **65-66** synthétisés par ailleurs.

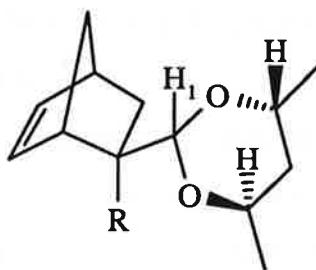


Les produits de la réaction de Diels-Alder d'énals  $\alpha$ -substitués avec le cyclopentadiène **58-61** ont été obtenus avec une diastéréosélectivité *exo*-formyle comme attendu [100]. Cette préférence *exo*-formyle est inversée dans le cas où le diène est le cyclohexadiène: voir Tableau 11 entrées 4 et 8, produits de cycloaddition **60** et **64**. D'autres exemples sont

donnés dans la littérature: la réaction de Diels-Alder acido-catalysée par le catalyseur CAB (36) de Yamamoto entre la méthacroléine et le cyclopentadiène donne le produit de cycloaddition *exo*-formyle et entre la méthacroléine et le cyclohexadiène le produit de cycloaddition *endo*-formyle [90w].

La régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -bromoacroléine et l'isoprène (Tableau 11 entrée 6) a été déterminée par analyse GLC du mélange brut (solution obtenue après filtration du catalyseur) et confirmée par analyse  $^1\text{H}$ -RMN après chromatographie par mesure des intégrales du proton vinylique.

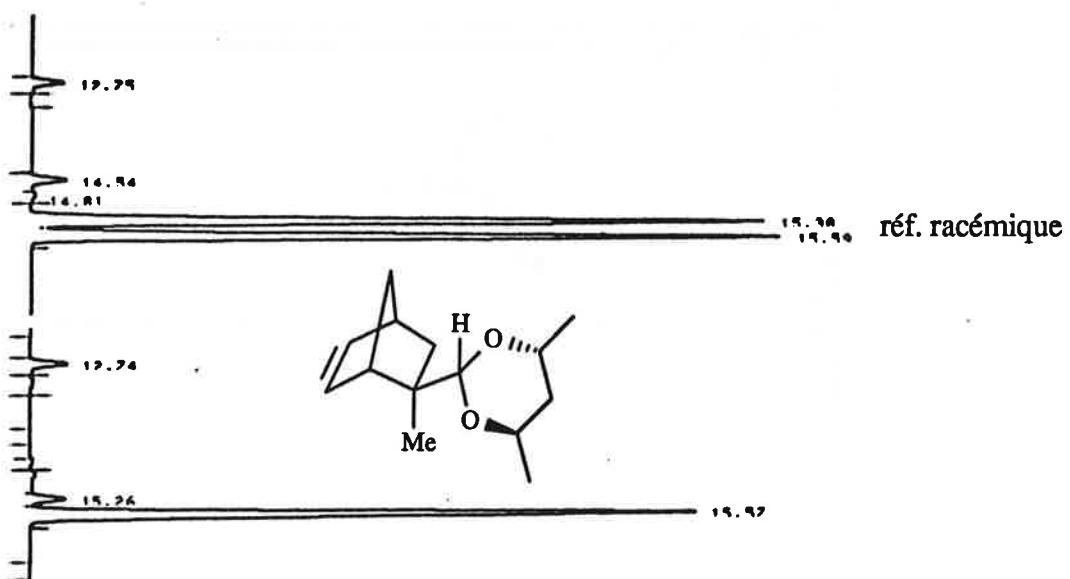
L'énanriosélectivité de la réaction de Diels-Alder a été déterminée par analyse GLC ou  $^1\text{H}$ -RMN après dérivatisation en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w]), par analyse  $^1\text{H}$ -RMN en présence du réactif de déplacement chiral  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  (dédoublement du signal du proton aldéhydique) ou par analyse GLC sur colonne chirale comme indiqué dans le Tableau 11. Par analyse  $^1\text{H}$ -RMN après dérivatisation en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol, le rapport des intégrales du signal  $\text{H}_1$  du cycle de l'acétal a été mesuré.



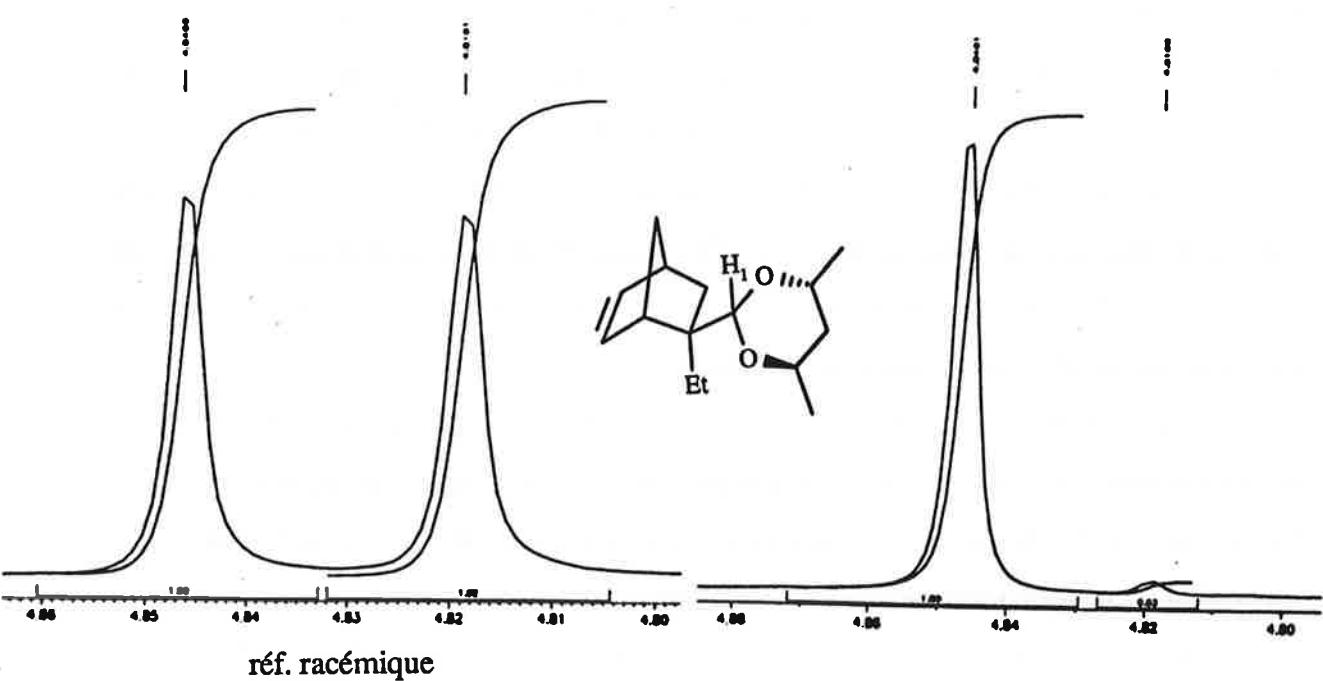
Dans tous les cas, la réponse de l'analyse a été contrôlée dans le cas du mélange racémique. Quelques exemples sont données ci-dessous (Figure 12).

Figure 12: détermination de l'énaniosélectivité

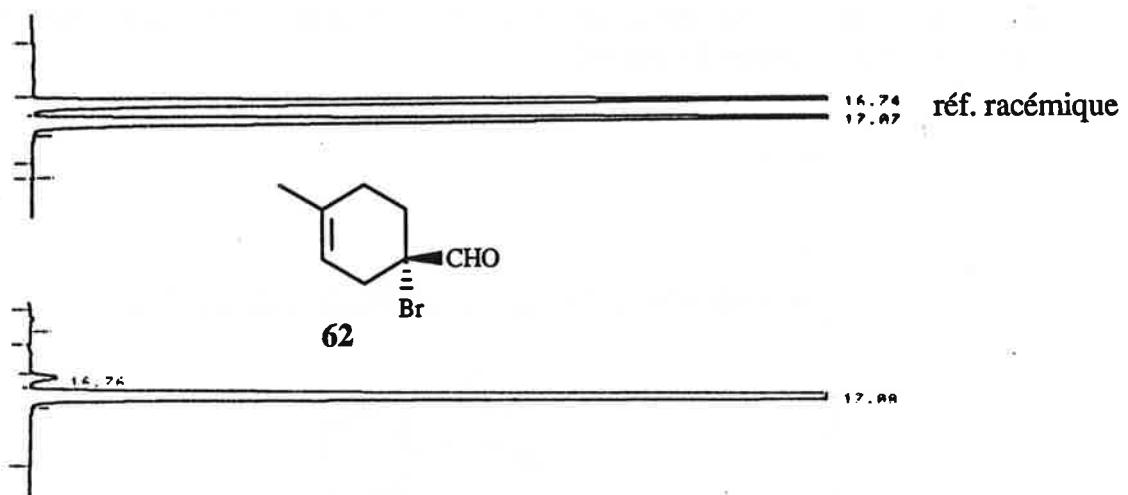
1- détermination par analyse GLC après dérivation en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre la méthacroléine et le cyclopentadiène (Tableau 11 entrée 2):



2- détermination par analyse  $^1\text{H}$ -RMN après dérivation en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre la 2-éthylacroléine et le cyclopentadiène (Tableau 11 entrée 3); signal du proton  $\text{H}_1$  du cycle de l'acétal:



3- détermination par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E) dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -bromoacroléine et l'isoprène (Tableau 11 entrée 6).



Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l' $\alpha$ -bromoacroléine qui est un diénophile très réactif et très utile en raison de l'intérêt synthétique des produits de cycloaddition résultants [90r] [91] (Tableau 11 entrées 4, 6-8). Notons qu'avec seulement 1.4 mol% de catalyseur, les produits de cycloaddition entre ce diénophile et le cyclopentadiène, produit majoritaire **60**, ont été obtenus avec des rendement, diastéréosélectivité et énantiosélectivité élevés (rdt: 84%; exo/endo: 94/6; e.e.: 90.5%). Les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un rendement plus faible dans le cas de diénophiles moins réactifs mais avec une énantiomérisélectivité aussi élevée, produits de cycloaddition **57-59**, entrées 1-3. Sauf dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et le cyclopentadiène, produit de cycloaddition **57**, entrée 1, les produits de cycloaddition ont aussi été obtenus avec une diastéréosélectivité ou régiosélectivité élevées.

Dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -bromoacroléine et le cyclohexadiène, le rendement a été augmenté de 28 à 88% par addition de 5 équivalents de diène au lieu de 1 équivalent, entrée 8 et note m) du Tableau 11; notons que dans ce cas, un seul énantiomère du produit de cycloaddition *endo*-formyle majoritaire **64** a été observé. La modification de ce paramètre: quantité de diène par rapport au diénophile a aussi été appliquée à la réaction de Diels-Alder entre la méthacroléine et le cyclopentadiène mais dans ce cas, le rendement

Tableau 11: réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**24**)<sup>a)</sup>

	diénophile	diène	cond. °C/h	Produit <sup>b)</sup>	rdt (%) <sup>c)</sup> [exo/endo <sup>d)</sup> ]	e.e. (%) [confign]
1			-30/16		46 [38/62]	84 <sup>e)</sup> [R] <sup>f)</sup> <u>exo</u> : 64 <sup>e)</sup>
2			-20/20		62 [97/3] 67 [97/3] <sup>g)</sup>	90 <sup>e)</sup> [R] <sup>f)</sup> 90 <sup>e)</sup> [S] <sup>f)</sup>
3			-20/20		55 [98/2]	94 <sup>h)</sup>
4			-40/16		87 [95/5]	95 <sup>i)</sup> [S] <sup>j)</sup>
5			-20/18		12 [97/3]	88 <sup>k)</sup>
6			-20/18		88 [>99] <sup>l)</sup>	96 <sup>k)</sup> , 97 <sup>h)</sup>
7			-20/18		92	97 <sup>k)</sup> , 98 <sup>h)</sup>
8			-20/28		89 [10/90] <sup>m,n)</sup>	>99 <sup>i)</sup>

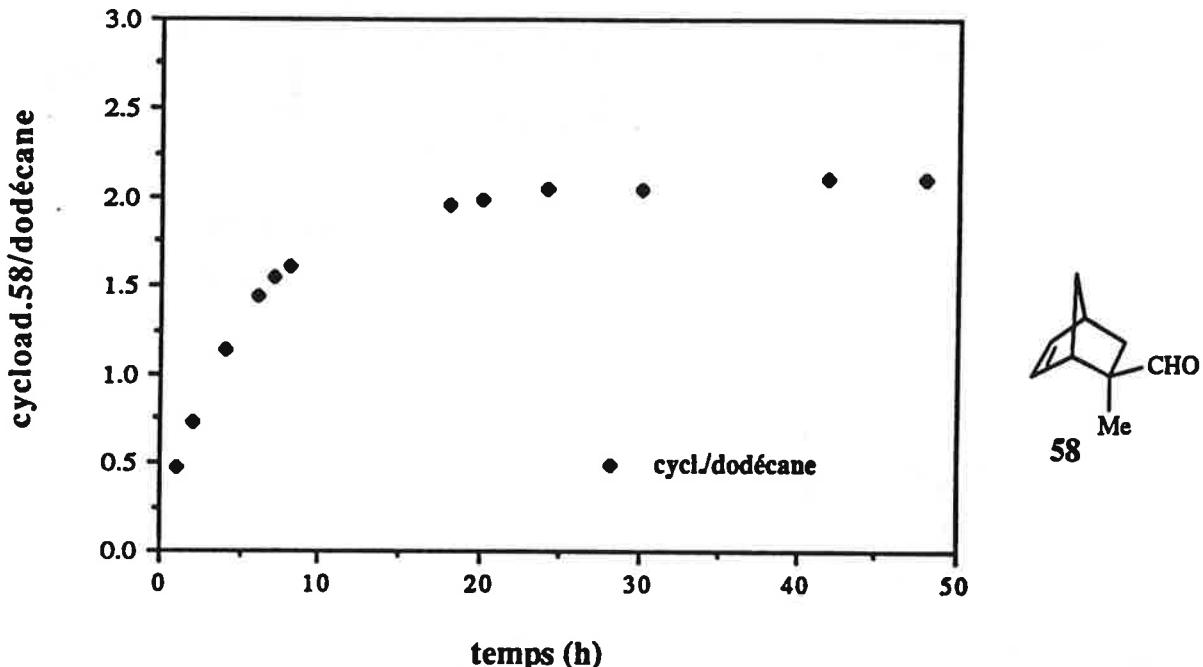
a) Les réactions ont été faites dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentration en diénophile: 1 M) sur une échelle de 2 mmol de diénophile avec une quantité équimolaire de diène, 5 mol% de catalyseur (R,R)-24 et 2.5 mol% de 2,6-Di-tert-butylpyridine. b) La structure dessinée représente l'isomère majoritaire. c) Rdt des cycloadduits isolés après flash chromatographie. d) Endo signifie *endo*-formyle; déterminé par analyse GLC du mélange brut. e) Déterminé par analyse GLC après conversion en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w]. f) Déterminé par comparaison du signe du pouvoir rotatoire avec les données de la littérature [89,90w]. g) Avec 5 mol% de catalyseur de configuration absolue opposée (S,S)-24. h) Déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN après conversion en acétals dérivés du (2R,4R)-pentanediol [90w]. i) Déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN en présence du réactif de déplacement chiral Eu(hfc)<sub>3</sub>. j) Déterminé par comparaison du signe du pouvoir rotatoire après conversion en norbornenone [101,90r] selon la procédure décrite dans la littérature [90r]. k) Déterminé par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E). l) déterminé par analyse GLC du mélange brut. m) 5 équiv de diène ont été utilisés; avec 1 équiv: rdt: 28%; exo/endo: 10/90; e.e.: >99%. n) La stéréochimie *endo*-formyle a été assignée pour l'isomère majoritaire par comparaison des analyses GC et <sup>1</sup>H-RMN avec les analyses GC et <sup>1</sup>H-RMN des cycloadduits bicycliques analogues.

en produit de cycloaddition **58** a été très peu augmenté: rdt: 69% (exo/endo: 3/97; e.e.: 90%). Dans cette réaction, on observe la formation de polymères qui pourrait expliquer cette faible augmentation de rendement; Hersh avait déjà noté ce problème de réaction compétitive de polymérisation avec le complexe de fer analogue [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe(THF)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [55d]). Notons que dans chacun des cas, l'addition de 5 équivalents de diène au lieu de 1 équivalent n'a eu aucune influence sur la diastéréosélectivité et l'énantiosélectivité de la réaction.

Par augmentation de la quantité de catalyseur (10 mol% au lieu de 5 mol%), le rendement de la réaction de Diels-Alder entre la méthacroléine et le cyclopentadiène a aussi été très peu augmenté: rdt (**58**): 68% (exo/endo: 97/3; e.e.: 90%). Puisqu'il s'agit d'un système catalytique, le rendement de cette réaction dépend du paramètre temps réactionnel et aurait pu être augmenté en prolongeant plus longtemps la réaction. En fait, la quasi totalité des cycloadduits est déjà formée après 20h (Graphe 2 p. 76). L'avancement de la réaction a été suivi par analyse GLC du mélange réactionnel (mesure faite par rapport à un étalon interne: le dodécane).

La réaction a été faite à -20°C dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentration en diénophile: 1 M) sur une échelle de 2 mmol de diénophile avec une quantité équimolaire de diène, 5 mol% de catalyseur (R,R)-24, 2.5 mol% de 2,6-di-tert-butylpyridine et 0.25 équivalents de dodécane.

*Graphe 2:* réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par le complexe chiral (R,R)-24 entre la méthacroléine et le cyclopentadiène; formation du produit de cycloaddition 58

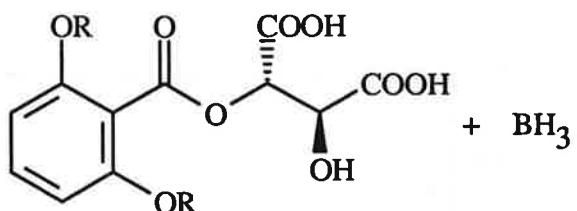
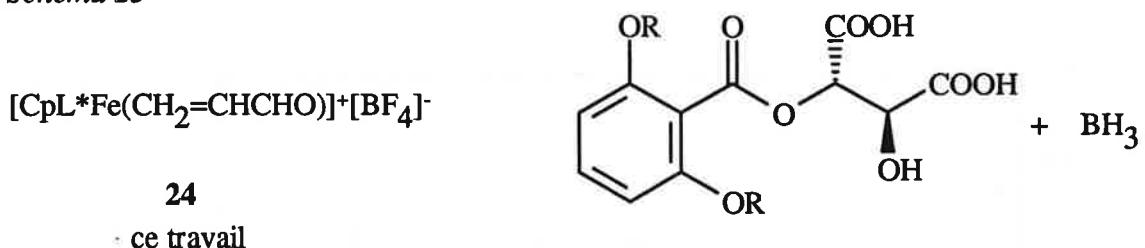


#### 4.3.2 Discussion

Dans l'ensemble, les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un haut degré d'énaniosélectivité (e.e.: 84->99%). Cette uniformité dans les excès énantiomériques a rarement été observée avec d'autres catalyseurs chiraux [90 l)]. Par ailleurs, sauf dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et le cyclopentadiène, les produits de cycloaddition ont aussi été obtenus avec un haut degré de régiosélectivité ou de diastéréosélectivité endo/exo. Si on compare ces résultats avec ceux de la littérature, l'énaniosélectivité, la régiosélectivité ou la diastéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par le complexe chiral (R,R)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) sont dans la marge de sélectivité observée dans le cas des systèmes catalytiques chiraux 33-34, 36-39 qui sont les plus performants (Schéma 23 et Tableau 12). Notons que les

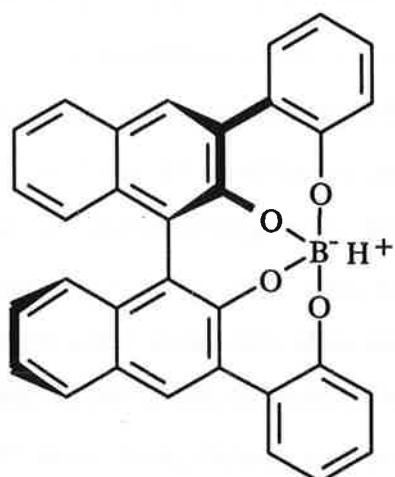
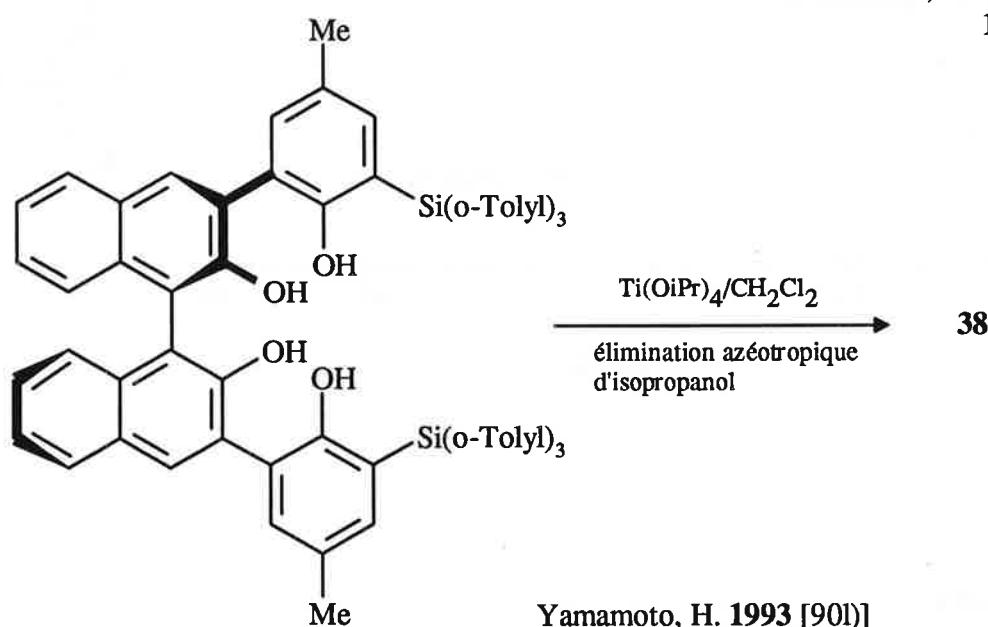
meilleurs résultats ont été publiés récemment par Yamamoto avec le système catalytique chiral **39** (e.e.: 92->99%; rdt: >99%; exo/endo: 97/3->99/1) [90m].

*Schéma 23*



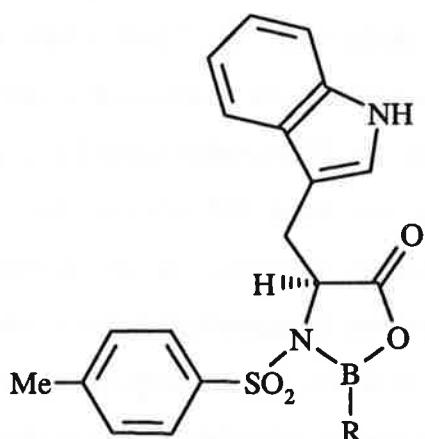
R: Me **36**; iPr **37**

Yamamoto, H. **1989** [90w]  
**1993** [90y]



**39**

Yamamoto, H. **1994** [90m])



R: nBu **33**; H **34**

Corey, E. J. **1991** [90r])

Tableau 12: comparaison avec les résultats de la littérature de réactions de Diels-Alder asymétriques dans le cas des systèmes catalytiques chiraux les plus performants

diénophile	diène	Acide de Lewis (mol%)	rdt (%) [exo/endo <sup>a)</sup> ]	e.e. (%)	Réf.
		<b>24</b> (5)	46 [38/62]	84	ce travail
		<b>36</b> (10)	90 [12/88]	84	[90w])
		<b>38</b> (10)	70 [15/85]	96	[90l])
		<b>24</b> (5)	62 [97/3]	90	ce travail
		<b>36</b> (10)	85 [89/11]	96	[90w])
		<b>38</b> (10)	75 [99/1]	94	[90l])
		<b>39</b> (5)	>99 [97/3]	98	[90m])
		<b>24</b> (5)	55 [98/2]	94	ce travail
		<b>39</b> (10)	>99 [97/3]	92	[90m])
		<b>24</b> (5)	87 [95/5]	95	ce travail
		<b>37</b> (10)	100 [94/6]	95	[90y])
		<b>33</b> (5)	95 [96/4]	99	[90r])
		<b>39</b> (5)	>99 [99/1]	>99	[90m])
		<b>24</b> (5)	88 [>99 <sup>b)</sup> ]	97	ce travail
		<b>34</b> (5)	76 [>99 <sup>b)</sup> ]	92	[90r])
		<b>39</b> (10)	>99	98	[90m])

a) endo signifie *endo*-formyle. b) régiosélectivité.

De plus, dans le cas de l' $\alpha$ -bromoacroléine qui est un diénophile très utile en raison de l'intérêt synthétique des produits de cycloaddition résultants [90r)][91], les produits de cycloaddition ont aussi été obtenus avec un très bon rendement de l'ordre de 90%.

Cependant, les rendements sont un peu moins élevés dans le cas de diénophiles moins réactifs que l' $\alpha$ -bromoacroléine ou dans le cas de diènes moins réactifs que le cyclopentadiène. Les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un rendement de 50-70% dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre l'acroléine, la méthacroléine ou la 2-éthylacroléine et le cyclopentadiène (Tableau 11, entrées 1-3) voire de 12% dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre le diénophile hautement substitué (*Z*)- $\alpha$ -bromocrotonaldéhyde et le cyclopentadiène (Tableau 11, entrée 5). Par ailleurs, aucun produit de cycloaddition n'a été observé dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre le *trans*-crotonaldéhyde ou la (*E*)-2,3-diméthylacroléine et le cyclopentadiène, entre la méthacroléine et le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène et entre l'acroléine et le cyclohexadiène (aussi avec 5 équivalents de cyclohexadiène). Ces résultats sont en corrélation avec l'acidité de Lewis du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) et indiquent qu'il s'agit d'un acide de Lewis faible. En effet, cette déficience de réactivité n'est pas observée avec les acides de Lewis chiraux de bore ou de titane qui sont des acides de Lewis forts [90l-m,p-q,w,y]).

Enfin, la réaction de Diels-Alder entre la méthylvinylcétone et le cyclopentadiène n'est pas catalysée par le complexe (R,R)- $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) qui décompose en présence de méthylvinylcétone. Nous avons interprété ce résultat par un empêchement stérique de la coordination de la méthylvinylcétone à l'acide de Lewis organométallique (R,R)- $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5), voir analyse par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (23) (paragraphe 3.3. Figure 6 p. 36). Rappelons que le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$  n'a pas été isolé par protonation du complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) en présence d'acétone contrairement aux complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH=CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25), voir commentaires paragraphe 3.3..

En résumé, les résultats obtenus (Tableau 11) ont montré que l'acide de Lewis organométallique chiral  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5) est un catalyseur chiral efficace de réactions de Diels-Alder par rapport au pouvoir d'induction asymétrique élevé du catalyseur mais un acide de Lewis faible. Des auteurs ont cherché à classer les acides de Lewis par ordre d'acidité en se basant sur des différences de déplacement chimique en RMN entre les bases

de Lewis libres ou complexées. En particulier, l'échelle d'acidité décrite par Childs est basée sur l'effet de déblindage du proton H<sub>3</sub> du crotonaldéhyde par coordination à un acide de Lewis [102]. Cette échelle d'acidité a été utilisée par Hersh [55d)] et Hossain [55e)] pour mesurer l'acidité de Lewis des complexes de fer [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>, [Cp(CO)(P(OMe)<sub>3</sub>)Fe]<sup>+</sup> et [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe]<sup>+</sup>. De même, nous avons enregistré l'analyse <sup>1</sup>H-RMN du crotonaldéhyde coordonné au complexe [CpL\*Fe]<sup>+</sup> 5 dont le résultat est reporté au Tableau 13 (p. 81) ainsi que les données de Childs, de Hersh et de Hossain.

L'ordre d'acidité [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> > [Cp(CO)(P(OMe)<sub>3</sub>)Fe]<sup>+</sup> > [Cp(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe]<sup>+</sup> est raisonnable par inhérence puisque le ligand carbonyle est le ligand  $\pi$ -acide le plus fort et le ligand PPh<sub>3</sub> le plus électron donneur de la série: CO, P(OMe)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>. Mais le résultat donné par l'analyse RMN du crotonaldéhyde coordonné au complexe de fer analogue [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) qui classe ce complexe dans l'échelle d'acidité entre les deux acides de Lewis forts d'étain et d'aluminium: SnCl<sub>4</sub> et Et<sub>3</sub>Al et au-dessus du complexe de fer [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> n'est pas le résultat attendu. En effet, le ligand chélate chiral L\* = *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) est un ligand  $\pi$ -accepteur analogue au ligand carbonyle mais reste un ligand moins  $\pi$ -acide que le ligand carbonyle, voir discussion sur les propriétés électroniques du ligand chélate chiral L\* paragraphe 2.4.. L'ordre d'acidité [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> > [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) serait donc plus raisonnable et le résultat de l'analyse RMN du crotonaldéhyde coordonné au complexe [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) est dû probablement à un effet de déblindage du proton H<sub>3</sub> par un substituant pentafluorophényle du ligand chélate L\*. Néanmoins, les données de Childs, Hersh et Hossain donnent une bonne idée du classement du complexe [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) dans l'échelle d'acidité donnée au Tableau 13.

L'acidité de Lewis du centre métallique Fe(d<sup>6</sup>) résulte de la charge positive et du degré d'insaturation du complexe à 16 électrons [CpL\*Fe]<sup>+</sup> (5) en plus de la présence du ligand chélate chiral  $\pi$ -accepteur L\* mais le ligand cyclopentadiényle est un ligand donneur qui atténue le caractère acide de Lewis du complexe. Le ligand cyclopentadiényle n'est pas présent dans le complexe [Me<sub>3</sub>P(CO)<sub>3</sub>(NO)W]<sup>+</sup> qui se classe parmi les acides de Lewis plus forts (Tableau 13). La présence d'un ligand carbonyle supplémentaire dans le complexe [Cp(CO)<sub>3</sub>Mo]<sup>+</sup> suffit aussi pour que ce complexe se classe parmi les acides de Lewis plus forts que le complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> (Tableau 13). Enfin, d'autres acides de Lewis organométalliques plus forts ont été publiés par ailleurs [55a)], ce qui laisse entrevoir de

nombreuses autres possibilités de l'utilisation des métaux de transition pour l'élaboration de nouveaux acides de Lewis chiraux à caractère acide de Lewis plus fort que le complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (**5**).

*Tableau 13:* comparaison de l'acidité de Lewis

Acide de Lewis <sup>a)</sup>	$\Delta\delta^b)$ (en ppm)	Force relative <sup>c)</sup>
$\text{BBr}_3$	1.49	1.00
$\text{AlCl}_3$	1.23	0.82
$\text{BF}_3$	1.17	0.77
$\text{EtAlCl}_2$	1.15	0.77
$\text{TiCl}_4$	1.03	0.66
$[\text{Me}_3\text{P}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{W}]^+$	0.93	0.62
$\text{Et}_2\text{AlCl}$	0.91	0.59
$\text{SnCl}_4$	0.87	0.52
$[\text{CpL}^*\text{Fe}]^{+d)}\text{ (5) (ce travail)}$	0.74	0.50
$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$	0.70	0.47
$\text{Et}_3\text{Al}$	0.63	0.44
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^{+d)}$	0.54 (0.44) <sup>e)</sup>	0.36 (0.29) <sup>e)</sup>
$[\text{Cp}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Fe}]^{+d)}$	0.33	0.22
$[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}]^{+d)}$	0.16	0.11

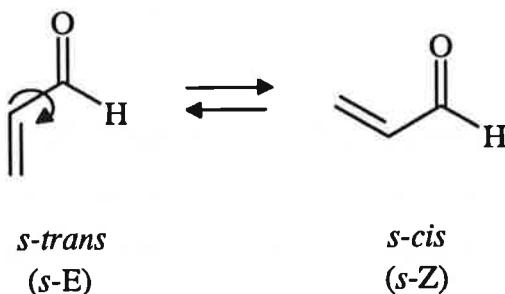
a) Les données pour les acides de Lewis de B, Al, Ti et Sn sont issus de la référence [102], pour les complexes de W, de Mo et pour le complexe de fer  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$  des références [55d],61] et pour les complexes de fer  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Fe}]^+$  ou  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}]^+$  de la référence [55e]). b) Effet de déblindage du proton  $\text{H}_3$  du crotonaldéhyde par coordination à l'acide de Lewis; le déplacement chimique du proton  $\text{H}_3$  du crotonaldéhyde libre dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à 23°C est  $\delta = 6.863$  ppm. c)  $\Delta\delta(\text{adduit})/\Delta\delta(\text{BBr}_3)$ . d) contre cation=  $\text{BF}_4^-$ . e) contre cation=  $\text{PF}_6^-$ .

L'interprétation de l'énaniosélectivité de la réaction de Diels-Alder catalysée par le complexe (R,R)- $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4^-]$  (**24**) nécessite la connaissance de la

structure détaillée et de la concentration de chacun des complexes en équilibre  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{aldéhyde})]^+$  ainsi que des réactivités relatives de chacun de ces complexes vis à vis du diène. Des informations concernant la structure de ces complexes auraient pu nous être apportées par une analyse par diffraction des rayons X ou par des études RMN de ces complexes en solution. Les complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25) ont bien été isolés mais nous avons discuté dans le paragraphe 3.4. de la difficulté à caractériser ces complexes en raison de leur instabilité en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  au-dessus de  $-20^\circ\text{C}$ . Néanmoins, un état de transition a pu être postulé d'après l'analyse par diffraction des rayons X du complexe analogue  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (27) (paragraphe 3.3. Figure 6 p. 36), et d'après les observations suivantes.

Dans le paragraphe 3.4. concernant la caractérisation des complexes  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (24) et  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{MeCH}=\text{CHCHO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (25), nous avons discuté du mode de coordination des énals acroléine et *trans*-crotonaldéhyde au complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}]^+$  (5). En résumé, l'énal serait coordonné au fer selon un mode de complexation  $\eta^1(\sigma)$  de façon anti via une paire libre de l'oxygène du groupement carbonyle. Dans ce cas, il est important de considérer les proportions de chacun des conformères *s-cis* et *s-trans* qui se distinguent par une rotation autour de la liaison  $\text{C}_1(\text{sp}^2)-\text{C}_2(\text{sp}^2)$  de l'énal (Figure 13). En effet, l'attaque par le diène d'une face du diénophile dans la conformation *s-cis* et dans la conformation *s-trans* donne des produits énantiomériques.

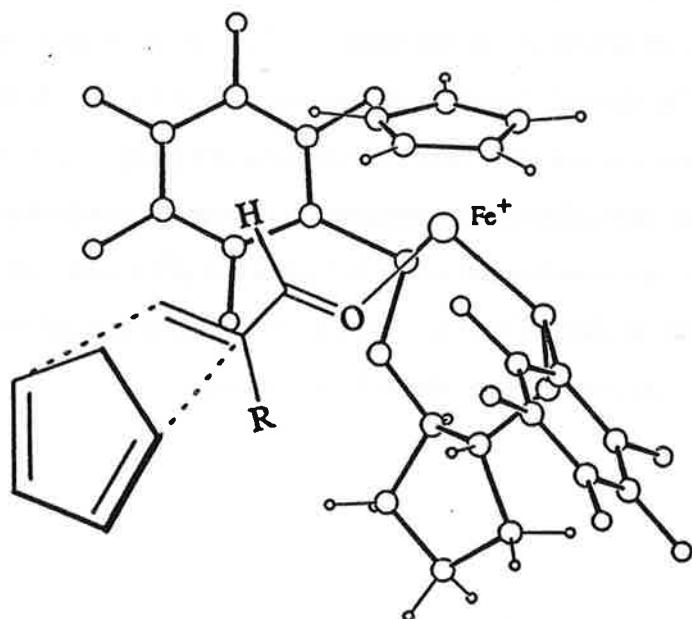
Figure 13



Dans le cas de la méthacroléine, il est connu que le conformère *s-trans* est plus stable que le conformère *s-cis* de 2.2 kcal/mol [103] [31d] [104]. Des études ont montré que le

conformère *s-trans* est aussi plus stable dans le cas de la méthacroléine complexée à  $\text{BF}_3$  [104] ou au catalyseur CAB 37 (p. 50) de Yamamoto [31d]). Dans notre cas, l'espèce réactive semble correspondre à l'espèce la plus stable puisque l'état de transition postulé suivant (Figure 14) justifie parfaitement la stéréosélectivité observée (Tableau 11 p. 74). Dans ce cas, l'approche du diène a lieu sur la face *si* de l'oléfine du conformère *s-trans* de l'énal, la face *re* étant stériquement empêchée par la présence d'un substituant pentafluorophényle. Cet état de transition postulé dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre la méthacroléine et le cyclopentadiène s'applique aussi pour la même réaction dans le cas où le diénophile est l' $\alpha$ -bromoacroléine:  $\text{R}=\text{Br}$  puisque cette approche justifie aussi la stéréosélectivité observée (Tableau 11 p. 74).

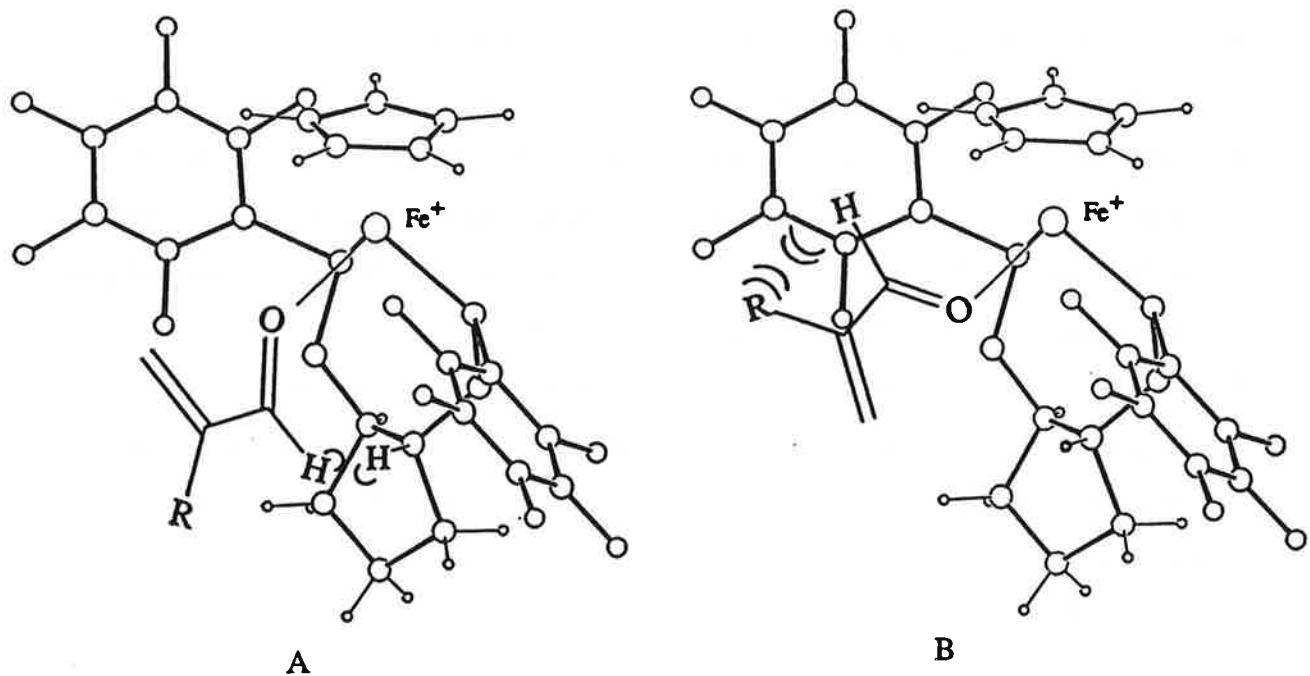
Figure 14: état de transition postulé;  $\text{R}=\text{CH}_3$



Cependant, en raison du principe de Curtin-Hammet [105], un état de transition dans lequel la méthacroléine adopte une conformation moins stable *s-cis* n'est pas exclue. Ainsi, un état de transition postulant l'énal  $\alpha$ -bromoacroléine dans la conformation *s-cis* a été proposé pour justifier l'énaniosélectivité observée dans le cas de la réaction de Diels-Alder entre ce diénophile et le cyclopentadiène catalysée par l'acide de Lewis dérivé de (*S*)-tryptophan de Corey 33 p. 49 [31b]). Dans notre cas, la conformation *s-cis* impose les arrangements du diénophile suivants (Figure 15 p. 84, modèles A et B). En fait, dans un cas, modèle A,

l'arrangement du diénophile est empêché par des interactions défavorables entre le proton aldéhydique de l'énal et le proton H-C(2) du squelette du ligand. Dans l'autre cas, modèle B, l'arrangement du diénophile est empêché par des interactions défavorables entre le substituant méthyle de l'énal et le substituant pentafluorophényle du ligand; de plus, dans ce cas, l'attaque par le diène de la face la moins stériquement empêchée du diénophile soit du côté opposé au substituant pentafluorophényle donne le produit de cycloaddition de configuration absolue opposée par rapport au produit de cycloaddition isolé (Tableau 11 p. 74).

Figure 15



L'arrangement des groupes pentafluorophényle joue donc un rôle important dans le contrôle de l'énaniosélectivité. Des interactions de type  $\pi$ -stacking entre un substituant pentafluorophényle et le diénophile pourraient être aussi responsables du haut degré d'énaniosélectivité observé. Ce type d'interaction qui stabilise fortement l'état de transition a été postulé par ailleurs dans le cas de nombreux autres systèmes catalytiques [31]. Des calculs de modélisation moléculaire sont actuellement en cours dans les laboratoires du professeur Weber (Université de Genève) pour l'étude de notre système catalytique.

## 5. Conclusion

Ce travail a abouti à la synthèse d'un nouvel acide de Lewis chiral basé sur un métal de transition  $[CpL^*Fe]^+$  (5) et montré le pouvoir catalytique de ce complexe sur des réactions de Diels-Alder. Dans tous les cas, les produits de cycloaddition ont été obtenus avec un excès énantiomérique élevé (e.e.: 84->99%) dans la marge de sélectivité des systèmes catalytiques les plus performants. Si on exclue les complexes de titane, le complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) est ainsi le premier exemple d'acide de Lewis chiral bien caractérisé basé sur un métal de transition ayant un fort pouvoir d'induction asymétrique sur des réactions de Diels-Alder. Des travaux concernant l'utilisation de ce nouvel acide de Lewis chiral en catalyse asymétrique d'autres réactions acido-catalysées: réactions d'hétéro-Diels-Alder, réactions de type Mukaiyama sont actuellement en cours dans nos laboratoires.

L'induction asymétrique observée est due au ligand chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) et d'autres utilisations de ce nouveau ligand chélate chiral  $\pi$ -accepteur sont aussi envisagées. En particulier, l'acidité de Lewis du complexe  $[CpL^*Fe]^+$  (5) pourrait être augmentée par le choix d'un autre métal ou d'autres ligands que le ligand cyclopentadiényle donneur.

En résumé, ce travail a montré l'efficacité du nouveau ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3) en catalyse asymétrique et une nouvelle possibilité de l'utilisation de métaux de transition pour l'élaboration d'acides de Lewis chiraux.

## 6. Partie expérimentale

### 6.1 Généralités

Les synthèses des complexes, la synthèse des ligands chélates chiraux *trans*-1,2-bis[bis(1,1,1,3,3-hexafluoroisopropoxy)phosphinoxy]cyclopentane (**2**) et *trans*-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (**3**), les réactions photochimiques, les réactions de Diels-Alder, les recristallisations et les filtrations sur célite ont été faites sous atmosphère inerte d'azote purifié selon les techniques standards de l'utilisation de verrerie Schlenk [106] avec des solvants fraîchement distillés sous azote sur des desséchants appropriés: alcanes, dichlorométhane et CH<sub>3</sub>CN sur CaH<sub>2</sub>, éther et THF sur Na/benzophénone cétyle et toluène/Na.

Le *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) a été synthétisé selon la méthode décrite par Roebuck et Adkins [107]: il a été fraîchement distillé au four à boule (1.5.10<sup>-1</sup> mbar, 150°C), avant utilisation dans le cas de la synthèse des ligands chélates chiraux **2** et **3**. Le complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeMe] (**18**) a été synthétisé selon la méthode décrite par Piper et Wilkinson [63]: le complexe dimérique précurseur [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sub>2</sub> (**17**) [64] (*Fluka*) a été réduit par un amalgame de sodium [108a)] [65] ou selon la méthode sonochimique décrite par Roger *et al.* [67].

Pour la réaction enzymatique, nous avons utilisé la lipase issue de *Pseudomonas fluorescens*, SAM-II (31.5 U/mg) (*Fluka*), de l'acétate de vinyle (*Fluka*) fraîchement distillé et du *tert*-butyldiméthyléther (*Fluka*) directement pris du flacon.

HBF<sub>4</sub>OEt<sub>2</sub> (*Fluka*), BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> (*Fluka*), C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>Br (*Aldrich*) et la 2,6-di-*tert*-butylpyridine (*Aldrich*) ont été pris directement du flacon. PCl<sub>3</sub> (*Fluka*), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (*Fluka*) ont été fraîchement distillés et Et<sub>3</sub>N (*Fluka*) fraîchement distillée sur CaH<sub>2</sub>. Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup> (*Fluka*) a été fraîchement recristallisé dans MeOH/Et<sub>2</sub>O. Le monoxyde de carbone (*Carbagas*, 3.7) a été pris directement du cylindre. La solution de MeLi (*Fluka*) a été titrée avant utilisation selon la méthode de Gilman [109].

L'acrylonitrile (*Fluka*) et le méthacrylonitrile (*Fluka*) ont été fraîchement distillés par flash distillation sur CaCl<sub>2</sub>. L' $\alpha$ -acétoxycyanoéthylène (*Fluka*) a été pris directement du flacon. Les produits de cycloaddition *endo*- et *exo*-2-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5-ène (**49**) et (**50**), *exo*-2-cyano-*endo*-2-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (**51**) et *exo*-2-cyanobicyclo[2.2.1]hept-

5-ène-*endo*-2-yl acétate (**52**) ont été préparés par mélange à t.a. du nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé correspondant et du cyclopentadiène dans un rapport de 1 à 1 et identifiés d'après les travaux de Dilling *et al.* [110] ou Kokube *et al.* [111].

Le dicyclopentadiène (*Fluka*) a été cracké en cyclopentadiène selon la méthode décrite dans la littérature [108b)]. Le 1,3-cyclohexadiène (*Fluka*), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (*Fluka*), l'isoprène (*Fluka*), le *trans*-crotonaldéhyde (*Fluka*), la méthacroléine (*Fluka*) et la 2-éthylacroléine (*Aldrich*) ont été fraîchement distillés par flash distillation. L' $\alpha$ -bromoacroléine a été préparé par addition de Br<sub>2</sub> à l'acroléine dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à -78°C suivie d'élimination d'HBr par addition de Et<sub>3</sub>N comme il est décrit dans la littérature [90r] (p.e.: 42-43°C/30 mm d'Hg, données spectroscopiques: réf. [90y]) [112]). L'aldéhyde (*Z*)- $\alpha$ -bromocrotonaldéhyde a été préparé selon une méthode de synthèse analogue [113] (p.e.: 68°C/25 mm d'Hg, données spectroscopiques: réf. [90y])). L'acroléine (*Fluka*) et la méthylvinylcétone (*Fluka*) ont été fraîchement distillés par flash distillation respectivement sur CaSO<sub>4</sub> et CaCl<sub>2</sub>. Le (2*R*,4*R*)-pentanediol (hygroscopique) (*Fluka*) a été pris directement du flacon.

Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre FT-IR Mattson Polaris ou Perkin-Elmer 1600 avec des cellules NaCl (sauf indication), signal donné en cm<sup>-1</sup>. Les abréviations pour les intensités relatives des signaux sont: *fa*: faible, *m*: moyen, *f*: fort, *tf*: très fort. Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker-AMX-400 (<sup>1</sup>H à 400.13 MHz, <sup>31</sup>P à 162.00 MHz, <sup>19</sup>F à 376.44 MHz, <sup>13</sup>C à 100.62 MHz) ou Varian-XL-200 (<sup>1</sup>H à 200 MHz, <sup>31</sup>P à 81 MHz, <sup>19</sup>F à 188 MHz, <sup>13</sup>C à 50 MHz). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm par rapport au TMS (réf. interne) dans le cas de l'analyse <sup>1</sup>H-RMN, à C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (réf. externe) dans le cas de l'analyse <sup>19</sup>F-RMN et à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (réf. externe) dans le cas de l'analyse <sup>31</sup>P-RMN. Les constantes de couplage (*J*) sont données en Hz. Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide de spectromètres Varian CH 4 ou SM 1, par impact d'électron (70 eV), intensités relatives données entre parenthèses. Les analyses élémentaires ont été effectuées par H. Eder du Service de Microchimie, Institut de Chimie Pharmaceutique, Université de Genève. Les mesures de pouvoir rotatoire [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> ont été faites à l'aide d'un polarimètre Perkin Elmer 241, dans une cuve en quartz de 10 cm, thermostatisée à 20°C. Les déterminations de structure par diffraction des rayons X ont été effectuées par G. Bernardinelli du Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil Büchi 510 et ne sont pas corrigés.

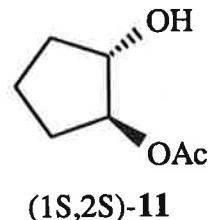
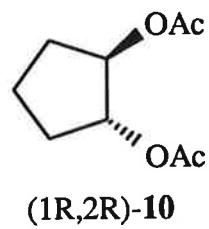
Les chromatographies gaz/liquide (GLC) ont été faites avec un spectromètre Hewlett Packard 5890 à détecteur FID sur une colonne capillaire achirale MN Permabond-OV-1701 (0.32 mm, 25 m) ou HP-1 (0.2 mm, 25 m) et sur une colonne chirale MN FS-Lipodex D (0.25 mm, 25 m) ou MN FS-Lipodex-E (0.25 mm, 25 m). Les chromatographies liquide haute pression ont été faites avec un chromatographe Kontron sur une colonne achirale Supelcosil ou chirale Chiralcel OD. Les chromatographies rapides ont été faites sur un gel de silice Merck 60 selon la méthode décrite par Still [114] et les couches minces analytiques sur des plaques de gel de silice Merck 60 F<sub>254</sub>. Les réactions photochimiques ont été faites à l'aide d'une lampe à mercure à haute pression Philips HPK 125 W dans un réacteur photochimique en pyrex à irradiation interne muni d'une fritte permettant le passage d'un courant d'azote dans le mélange réactionnel. La lampe a été refroidie à l'aide d'un réfrigérant à eau qui amène la température du mélange réactionnel à 12°C.

## 6.2 Synthèse des nouveaux ligands chélates chiraux **2** et **3**

### 6.2.1 Préparation des deux énantiomères du trans-1,2-cyclopentanediol (**8**) par voie enzymatique

- a) Résolution enzymatique du trans-1,2-cyclopentanediol (**8**): formation de (1S,2S)-2-acétoxycyclopentanol (**11**) et (1R,2R)-1,2-diacétoxycyclopentane (**10**):

1.015 g de lipase SAM-II ont été ajoutés à t.a. à une solution de 4.999g (49 mmol) de *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) racémique et 9.1 ml (98 mmol, 2 equiv) d'acétate de vinyle dans 100 ml de *tert*-butylméthyléther. L'avancement de la réaction a été suivi par mesure des puretés optiques des diols mono- et diacétylés (1S,2S)-**11** et (1R,2R)-**10** par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E) d'aliquots du mélange réactionnel filtrés sur céléite puis dilués à l'éther (x5) et filtrés à nouveau sur gel de SiO<sub>2</sub> avant analyse (temps rét. (mn): (1R,2R)-**10**, 12.70, (1S,2S)-**10**, 15.08, (1R,2R)-**11**, 15.40, (1S,2S)-**11**, 16.92, (1S,2S)-**8**, 21.33, (1R,2R)-**8**, 22.35. La réaction enzymatique a été arrêtée une fois les puretés optiques optimales atteintes (71h): l'enzyme a été filtrée sur papier filtre, rincée plusieurs fois à l'éther et ainsi récupérée après avoir été séchée sous haut vide (enzyme



récupérée: 878 mg, 86%). Les diols mono- et diacétylés (**1S,2S**)-**11** et (**1R,2R**)-**10** ont été récupérés dans le filtrat évaporé à sec et séparés par flash chromatographie avec un mélange hexane/éther 2/1 puis 1/1 une fois le produit (**1R,2R**)-**10** sorti. 4.319 g (47%) de (**1R,2R**)-**10** (e.e.: 97%) et 2.901 g (41%) de (**1S,2S**)-**11** (e.e.: 97%) ont été ainsi isolés. Les puretés optiques ont été déterminées par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E). Notons que la pureté optique du diacétate (**1R,2R**)-**10** peut être aussi déterminée par analyse <sup>1</sup>H-RMN en présence du réactif de déplacement Eu(hfc)<sub>3</sub> (dédoublement du signal H-(OAc)) et la pureté optique du monoacétate (**1S,2S**)-**11** par analyse GLC sur une autre colonne chirale (MN FS-Lipodex D; temps rét. (mn): (**1R,2R**)-**11**, 24.99, (**1S,2S**)-**11**, 26.31).

### (**1S,2S**)-2-acétoxy-1-cyclopentanol (**11**)

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz):	δ 4.82-4.76 (m, 1H, OCH), 4.12-4.06 (m, 1H, OCH), 3.02 (sl, 1H, OH), 2.17-1.95 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.07 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.84-1.57 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ). 3597fa, 3505m(large), 3020m, 2978fa, 2971m, 1720tf, 1439fa, 1374f, 1259tf, 1071m, 1037f.
IR (CHCl <sub>3</sub> ):	
[α] <sub>D, 20°C</sub> :	+46.3 (c= 5.2, EtOH).

### (**1R,2R**)-1,2-diacétoxycyclopentane (**10**)

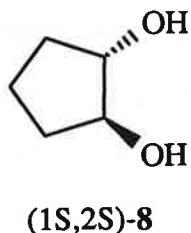
<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz):	δ 5.10-5.03 (m, 2H, OCH), 2.17-2.06 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.04 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.82-1.72 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.69-1.58 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ). 3020f, 2978m, 1732tf, 1437fa, 1372f, 1240tf, 1083m, 1040f, 974fa.
IR (CHCl <sub>3</sub> ):	
[α] <sub>D, 20°C</sub> :	-35.2 (c= 7.15, EtOH).

### b) Hydrolyse du (**1S,2S**)-2-acétoxy-1-cyclopentanol (**11**): formation de (**1S,2S**)-1,2-cyclopentanediol (**8**):

35 ml d'une solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5% ont été additionnés à une solution de 1.251 g (8.7 mmol) de (**1S,2S**)-**11** (e.e.>99%) dans 20 ml de MeOH. Après 1 nuit à t.a., le méthanol a été évaporé puis le diol extrait par une extraction en continu pendant 63h avec 80 ml

d'AcOEt fraîchement distillé/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La solution dans l'acétate d'éthyle a été séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis concentrée. Après distillation au four à boule (1.5.10<sup>-1</sup> mbar, 100-150°C), 854 mg (96%) de (1S,2S)-8 [19a] (e.e.>99%) ont été obtenus. La pureté optique a été déterminée par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex D: temps rét. (mn): (1S,2S)-8: 11.06, (1R,2R)-8, 12.35).

Notons que la pureté optique du diol 8 peut être aussi déterminée par analyse GLC sur une autre colonne chirale (MN FS-Lipodex E: temps rét. (mn): (1S,2S)-8, 12.70, (1R,2R)-8, 13.28).

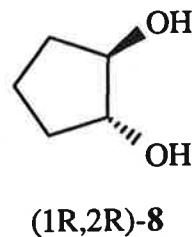


### (1S,2S)-1,2-cyclopentanediol (8)

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 4.04-3.96 (m, 2H), 2.11 (sl, 2H), 2.10-1.96 (m, 2H), 1.82-1.67 (m, 2H), 1.62-1.47 (m, 2H).  
[α]<sub>D,20°C</sub>: +24.6 (c= 6.0, EtOH); Litt.[19a]): +24.5.

c) Hydrolyse du (1R,2R)-1,2-diacétoxycyclopentane (10): formation de (1R,2R)-1,2-cyclopentanediol (8)

Même procédure que procédure précédente pour l'hydrolyse du monoacétate (1S,2S)-11, paragraphe 6.2.1.b), avec 1.457 g (7.8 mmol) de (1R,2R)-10 (e.e. 98%), 30 ml de solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5% et 15 ml de MeOH. Après extraction en continu pendant 62h avec 80 ml d'AcOEt fraîchement distillé/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, puis distillation au four à boule (1.5.10<sup>-1</sup> mbar, 100-150°C), 771 mg (96%) de (1R,2R)-8 [19a] (e.e.> 99%) ont été obtenus. La pureté optique a été déterminée par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex D, voir ci-dessus (1S,2S)-8).



### (1R,2R)-1,2-cyclopentanediol (8)

<sup>1</sup>H-RMN:  
[α]<sub>D,20°C</sub>:

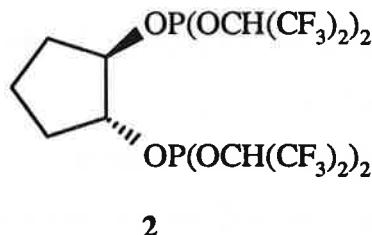
voir ci-dessus (1S,2S)-8.

-24.0 (c= 6.0, EtOH); Litt.[19a]): -24.9.

**6.2.2 Synthèse du ligand chélate chiral *trans*-1,2-bis[bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropoxy)phosphinoxy]cyclopentane (**2**) (*rac*, (*1R,2R*)-(-), (*1S,2S*)-(+))**

A une solution de 12 ml (137.5 mmol, 20 équiv) de  $\text{PCl}_3$  dans 80 ml d'éther refroidie à 0°C a été additionnée goutte à goutte une solution de 716 mg (7.0 mmol) de *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) (e.e.>99%) dans 17 ml d'un mélange de 2 ml (14.3 mmol, 2 équiv) de  $\text{Et}_3\text{N}$  et 15 ml d'éther. Un précipité blanc a aussitôt été formé. La solution a été gardée vers 0°C pendant 1 h puis filtrée sur célite et les composés volatiles évaporés. L'huile jaune brute obtenue (*trans*-1,2-bis(dichlorophosphinoxy)cyclopentane (**9**)) diluée avec 100 ml d'éther a été traitée ensuite à 0°C avec une solution de 3 ml (28.9 mmol, 4.1 équiv) de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol dans un mélange de 4.3 ml (30.9 mmol, 4.4 équiv) de  $\text{Et}_3\text{N}$  et 15 ml d'éther. Un précipité blanc a aussitôt été formé. La solution a été laissée revenir à t.a. puis, après 15h, a été filtrée sur célite et concentrée. Après distillation de l'huile jaunâtre obtenue ( $2 \cdot 10^{-5}$  mbar, 49-51°C), 3.273 g (56%) de ligand chélate **2** (huile incolore) ont été isolés.

Les deux énantiomères du ligand chélate chiral **2** ont été préparés selon la même procédure à partir de (*1R,2R*)- et de (*1S,2S*)-1,2-cyclopentanediol (**8**).



***trans*-1,2-Bis[bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropoxy)phosphinoxy]cyclopentane (**2**)**

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  4.90-4.60 (m, 6H, OCH), 2.20-1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90-1.70 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$  142.3-141.4 (m).

$^{19}\text{F}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 188 MHz):  $\delta$  87.6-87.2 (m).

SM: 679(25), 464(40), 449(30), 399(40), 382(20),  
365(30), 151(25), 129(40), 83(15), 67(100).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1375f, 1294f, 1268f, 1228tf, 1202tf, 1109f, 991f,  
900f, 873f, 796m.

Anal: Calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_6\text{P}_2$  (830.19): C 24.59, H 1.46; trouvé: C 24.63, H 1.43.

$[\alpha]_{\text{D}, 20^\circ\text{C}}$  (*1R,2R*)-**2**: -8.2 ( $c = 7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (*1S,2S*)-**2**: +8.6  
( $c = 7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**6.2.3 Synthèse du ligand chélate chiral *trans*-1,2-  
bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (**3**) (*rac*, (*1R,2R*)-(-), (*1S,2S*)-(+))**

**a) Bis(pentafluorophényl)bromophosphine ( $C_6F_5)_2PBr$  [37]:**

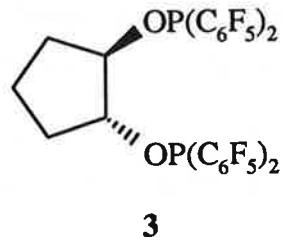
Une solution de 12.5 ml (100 mmol, 2 équiv) de  $C_6F_5Br$  dans 30 ml d'éther a été additionnée lentement sur 2.964 g de Mg (122 mmol, 2.4 équiv) activé par quelques grains d' $I_2$  dans 30 ml d'éther [115]: l'addition est telle qu'un reflux soit toujours maintenu. Après une nuit à t.a. sous agitation, le réactif de Grignard obtenu (solution noire) a été additionné goutte à goutte à une solution de 4.3 ml de  $PCl_3$  (50 mmol) dans 30 ml d'éther refroidie à 0°C. Le mélange obtenu a été laissé revenir à 20°C puis filtré sur cellite. Après évaporation de l'éther à sec puis distillation fractionnée de l'huile noire obtenue (10<sup>-2</sup> mbar, 62-66°C), 13.293 g (60%) de  $(C_6F_5)_2PBr$  (huile jaune clair) ont été isolés.

**$(C_6F_5)_2PBr$**

<sup>31</sup> P-RMN ( $CDCl_3$ , 81 MHz):	$\delta$ 11.83 (quint, $J=35.5Hz$ ).
<sup>19</sup> F-RMN ( $CDCl_3$ , 188 MHz):	$\delta$ 33.64-33.34 (m, 4F), 15.04-15.02 (m, 2F), 2.22-2.02 (m, 4F).
SM:	446(2), 444(2), 365(10), 296(9), 217(14), 129(28), 117(30), 110(15), 98(12), 93(16), 79(13), 69(100), 47(9).

**b) Synthèse du ligand chélate chiral **3**:**

23.283 g (52 mmol, 2 équiv) de  $(C_6F_5)_2PBr$  ont été additionnés goutte à goutte à une solution de 2.686 g (26 mmol) de *trans*-1,2-cyclopentanediol (**8**) + 7.3 ml (52 mmol, 2 équiv) de  $Et_3N$  dans 300 ml d'éther refroidie à 0°C. Un précipité blanc a aussitôt été formé. Le mélange a été laissé revenir à t.a. puis laissé sous agitation pendant une nuit. Le mélange a ensuite été filtré et les composés volatiles évaporés. Après élimination des composés polymériques par filtration sur  $SiO_2$  dans  $CH_2Cl_2$  puis recristallisation dans l'hexane à 0°C (dissolution à chaud), 18.640 g (86%) de ligand chélate **3** (solide blanc) ont été isolés. Le ligand chélate chiral **3** peut être aussi purifié par chromatographie rapide avec un mélange hexane/éther 12/1.



Les deux énantiomères du ligand chélate chiral **3** ont été préparés selon la même procédure à partir de (1R,2R)- et (1S,2S)-1,2-cyclopentanediol (**8**).

***trans-1,2-Bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane (3)***

<sup>1</sup> H-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz):	δ 4.50-4.30 (m, 2H, OCH), 2.15-1.90 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.90-1.65 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>31</sup> P-RMN (CDCl <sub>3</sub> , 81 MHz):	δ 87.95 (quint, J=34.3 Hz).
<sup>13</sup> C-RMN (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 50 MHz):	δ 150-135 (m, Carom), 88.4 (dd, J=7,25 Hz, OCH), 30.8 (d, J=7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 20.6 (CH <sub>2</sub> ).
SM (70 eV):	747(16), 448(15), 383(22), 382(22), 365(48), 296(17), 215(17), 67 (100).
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	2956fa(large), 1640m, 1517f, 1476tf, 1381m, 1290m, 1090f, 981f.
Anal:	Calc. pour C <sub>29</sub> H <sub>8</sub> F <sub>20</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (830.30): C 41.95, H 0.97; trouvé: C 41.78, H 1.11.
P. f.:	92-94°C.
[α] <sub>D, 20°C</sub> :	(1R,2R)- <b>3</b> : -59 (c= 1.6, CHCl <sub>3</sub> ); (1S,2S)- <b>3</b> : +58 (c= 1.6, CHCl <sub>3</sub> ).

### 6.3 Synthèse des complexes cyclopentadiényle fer

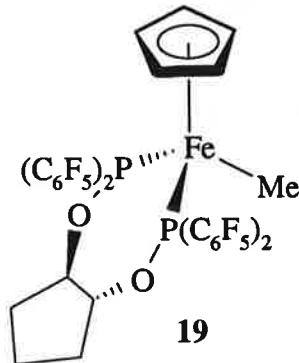
#### 6.3.1 Synthèse du complexe [CpL\*FeMe] (**19**) (rac, (R,R)-(+), (S,S)-(-))

Une solution de 291 mg (1.5 mmol) de complexe [Cp(CO)<sub>2</sub>FeCH<sub>3</sub>] (**18**) et de 1.249 g (1.5 mmol, 1 équiv) de ligand chélate **3** dans 90 ml de toluène préparée dans un tube Schlenck a été introduite dans un réacteur photochimique, laissée ensuite avec passage d'un courant d'azote dans la solution pendant 45 mn puis irradiée tout en maintenant le courant d'azote dans la solution. L'avancement de la réaction a été suivi par analyse IR du mélange réactionnel ( $\nu_{CO}$  **18**: 2006, 1948 cm<sup>-1</sup>) et l'irradiation arrêtée une fois les produits de départ consommés dans la quasi-totalité. Au cours de l'irradiation, la solution initialement jaune vire à l'orange. Après filtration sur céléte, évaporation des composés volatiles puis recristallisation dans l'hexane à -20°C après 2ème filtration sur céléte dans l'hexane, 1.004 g (69%) de complexe [CpL\*FeMe] (**19**) (solide orange) ont été isolés. La pureté optique et

analytique a été mesurée par HPLC sur colonne chirale (Daicel OD, éluant: hexane/i-PrOH 400/1; temps rét. (mn): (1S,2S)-**19**, 17.68; (1R,2R)-**19**, 20.52). Le complexe [CpL\*FeMe] (**19**) peut aussi être purifié par chromatographie rapide ou chromatotron avec un mélange hexane/éther 100/1.

Les deux énantiomères du complexe [CpL\*FeMe] (**19**) ont été préparés selon la même procédure à partir des ligands chélates chiraux (1R,2R)-**3** et (1S,2S)-**3**. Nous avons noté une différence de solubilité du mélange racémique et du complexe énantiopur. Le complexe énantiopur est soluble dans l'hexane et a été purifié par recristallisation dans l'hexane (comme décrit ci-dessus) tandis que le mélange racémique du complexe est très peu soluble dans l'hexane et a été purifié par précipitation d'une poudre orange par addition d'hexane à une solution du complexe dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

La structure de ce complexe a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X de cristaux orange foncé obtenus par diffusion d'éther à t.a. dans une solution du complexe dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**(η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)(méthyl){trans-1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphinoxy]cyclopentane}fer (**19**)**

<sup>1</sup>H-RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 4.35-4.21 (m, 1H, OCH), 3.97(s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.02-3.87 (m, 1H, OCH), 1.76-1.12 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.37 (t<sub>l</sub>, 3H, J(H,P)=6.5 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P-RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz): δ 158.13 (AB(dl), J(P,P)=82 Hz, P<sup>1</sup>), 156.81 (AB(dl), J(P,P)=82 Hz, P<sup>2</sup>).

<sup>13</sup>C-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz): δ 149.5-148.7 (m, Carom), 147.0-146.0 (m, Carom), 145.2-140.4 (m, Carom), 140.0-138.9 (m, Carom), 137.5-136.4 (m, Carom), 84.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 81.8 (d, J(C,P)=5 Hz, OCH), 80.0 (OCH), 29.2 (d, J(C,P)=4 Hz, CH<sub>2</sub>), 28.8 (d,

$J(C,P)=7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 18.8 ( $\text{CH}_2$ ), -25.3 (t large,

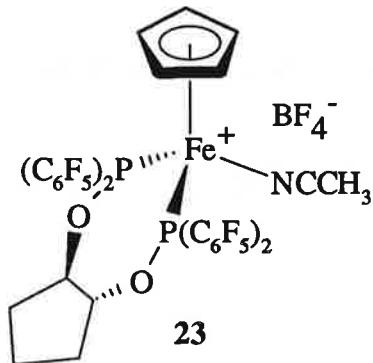
$J(C,P)=28$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

SM (70 eV):	747 (52), 448 (33), 428 (13), 383 (46), 382 (14), 365 (100), 296 (29), 217 (25), 215 (22), 186 (20), 129 (14), 121 (10), 69 (21), 67 (98).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1640m, 1520f, 1470tf, 1380m, 1290m, 1090f, 980f.
UV ( $\text{CHCl}_3$ ):	365 (3376), 436 (1227), 546 (115), 578 (29), 589 (17).
Anal.:	calc. pour $\text{C}_{35}\text{H}_{16}\text{F}_{20}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (966.28): C 43.50, H 1.67; trouvé: C 43.36, H 1.81.
P. f.:	141°C (déc.).
$[\alpha]_{D,20^\circ\text{C}}$ :	(1R,2R)-19: +1.8 (c= 0.2, $\text{CHCl}_3$ ); (1S,2S)-19: - 1.7 (c= 0.2, $\text{CHCl}_3$ ).
Analyse par diffraction des rayons X:	voir chapitre 7.

### 6.3.2 Protonation du complexe chiral [ $\text{CpL}^*\text{FeMe}$ ] (19) en présence de ligands nitrile: synthèse des complexes cationiques fer nitrile 23, 46-48 et 53-56

#### a) Synthèse du complexe cationique $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4^-]$ (23) (rac):

30  $\mu\text{l}$  (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther ont été additionnés à une solution de 193 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  refroidie à -78°C. Par addition de l'acide, un changement de couleur immédiat de la solution de orange à orange brun puis vert foncé a été observé. Après 15 mn 110  $\mu\text{l}$  (2 mmol, 10 équiv) de  $\text{CH}_3\text{CN}$  ont été additionnés. Par addition du nitrile, un deuxième changement de couleur immédiat de la solution de vert foncé à orange a été observé. La solution a ensuite été laissée revenir à t.a. pendant 1h30. Après filtration sur célite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane (t.a. puis -20°C),



204 mg (94%) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**) (poudre orange) ont été isolés. La structure du complexe analogue  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (**27**), isolé dans une autre expérience, a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X de cristaux orange foncé obtenus par diffusion à t.a. d'hexane dans une solution du complexe dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**23**)**

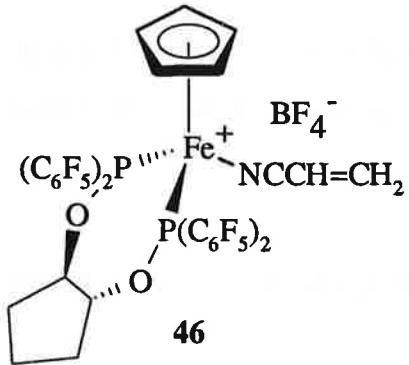
$^1\text{H}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 400 MHz):	$\delta$ 4.73 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.55-4.40 (m, 2H, OCH), 2.55 (t, 3H, $J(\text{H},\text{P})=1.1$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 1.97-1.44 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ).
$^{31}\text{P}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 162 MHz):	$\delta$ 167.16 (AB(dl), $J(\text{P},\text{P})=75$ Hz, $\text{P}^1$ ), 160.88 (AB(dl), $J(\text{P},\text{P})=75$ Hz, $\text{P}^2$ ).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1641 <i>m</i> , 1522 <i>f</i> , 1475 <i>tf</i> , 1383 <i>m</i> , 1296 <i>m</i> , 1097 <i>tf</i> , 1093 <i>m</i> , 980 <i>f</i> .
Anal.:	calc. pour $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{BF}_{24}\text{FeNO}_2\text{P}_2$ (1079.10): C 40.07, H 1.49, trouvé: C 39.86, H 1.55.

**$[\text{Cp}(\text{L})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{PF}_6]^-$  (**27**)**

$^1\text{H}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 400 MHz):	$\delta$ 4.73 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.58-4.37 (m, 2H, OCH), 2.56 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.94-1.46 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ).
$^{31}\text{P}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 162 MHz):	$\delta$ 167.25 (AB(dl), $J=76$ Hz, $\text{P}^1$ ), 160.97 (AB(dl), $J=76$ Hz, $\text{P}^2$ ), 9.26 (sept, $J=708$ Hz, $\text{PF}_6$ ).
$^{31}\text{C}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 100 MHz):	$\delta$ 151-137 (m, Carom), 139.3 (CN), 84.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 83.5 (dl, $J(\text{C},\text{P})=7$ Hz, OCH), 82.6 (OCH), 28.3 (dl, $J(\text{C},\text{P})=7$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 28.3 (dl, $J(\text{C},\text{P})=3$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ), 5.2 ( $\text{CH}_3$ ).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1641 <i>m</i> , 1522 <i>f</i> , 1475 <i>tf</i> , 1384 <i>m</i> , 1296 <i>m</i> , 1097 <i>tf</i> , 1070 <i>m</i> , 981 <i>f</i> , 872 <i>m</i> , 846 <i>tf</i> .
Analyse par diffraction des rayons X:	voir chapitre 7.

b) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**46**) (rac)

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30  $\mu\text{l}$  (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 120  $\mu\text{l}$  (1.8 mmol, 9 équiv) d'acrylonitrile et 195 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 1h30. Après filtration sur céelite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis évaporation des composés volatiles, 198 mg (91%) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**46**) (poudre orange) ont été isolés. Ce complexe peut être purifié par précipitation par addition d'hexane à une solution du complexe dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**46**)

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  6.35 (d, 1H,  $J=17.6$  Hz, =CH), 6.30 (d, 1H,  $J=11.7$  Hz, =CH), 6.10 (dd, 1H,  $J=17.6, 11.7$  Hz, =CH), 4.50 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.23-4.05 (m, 2H, OCH), 2.07-1.47 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ).

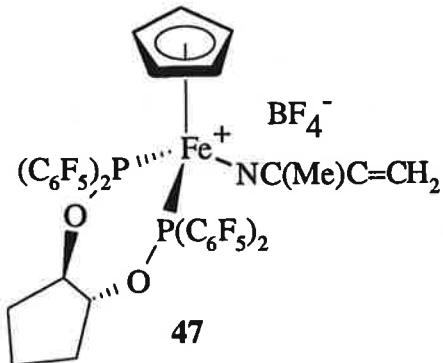
$^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  163.08 (AB(dl),  $J=76$  Hz, P<sup>1</sup>), 156.90 (AB(dl),  $J=76$  Hz, P<sup>2</sup>).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1641*m*, 1522*f*, 1475*tf*, 1385*m*, 1296*m*, 1097*tf*, 1077*m*, 1071*m*, 981*f*.

Anal.: calc. pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{FeNO}_2\text{P}_2$  (1091.11): C 40.73, H 1.48, trouvé: C 40.85, H 1.64.

c) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(Me)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**47**) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30  $\mu\text{l}$  (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 85  $\mu\text{l}$  (1.0 mmol, 5 équiv) de méthacrylonitrile et 196 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 2h30. Après filtration sur célite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane, 226 mg (quant.) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(Me)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**47**) (poudre orange) ont été isolés.

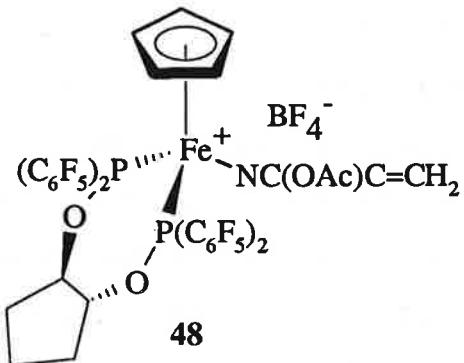


$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(Me)C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (**47**)

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):	$\delta$ 5.99 (s, 2H, =CH), 4.53(s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.18-4.00 (m, 2H, OCH), 2.10-1.50 (m, 6H, $\text{CH}_2$ ), 2.00 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ).
$^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):	$\delta$ 163.57 (AB(dl), $J=74.5$ Hz, $\text{P}^1$ ), 157.45 (AB(dl), $J=74.5$ Hz, $\text{P}^2$ ).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1641 <i>m</i> , 1522 <i>f</i> , 1475 <i>tf</i> , 1424 <i>fa</i> , 1385 <i>m</i> , 1296 <i>m</i> , 1097 <i>f</i> , 1076 <i>f</i> , 1058 <i>f</i> , 981 <i>f</i> .
Anal.:	calc. pour $\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{BF}_{24}\text{FeNO}_2\text{P}_2$ (1105.14): C 41.30, H 1.64, N 1.27, trouvé: C 41.16, H 1.69, N 1.34.

d) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (48) (rac)

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30  $\mu\text{l}$  (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 105  $\mu\text{l}$  (1.0 mmol, 5 équiv) de nitrile  $\alpha$ -acétoxy cyanoéthylène et 195 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (19) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 4h. Après filtration sur céelite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane, 183 mg (80%) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (48) (poudre orange) ont été isolés.

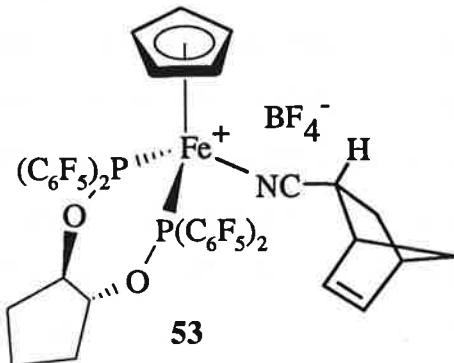


$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{NC(OAc})\text{C=CH}_2)]^+[\text{BF}_4^-]$  (48)

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):	$\delta$ 6.15 (d, 1H, $J=3.5$ Hz, =CH), 5.98 (d, 1H, $J=3.5$ Hz, =CH), 4.60 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.37-4.24 (m, 1H, OCH), 4.18-4.05 (m, 1H, OCH), 2.18 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.08-1.96 (m, 1H, CH), 1.91-1.79 (m, 1H, CH), 1.77-1.50 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ).
$^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):	$\delta$ 163.09 (AB(dl), $J=74.5$ Hz, P <sup>1</sup> ), 156.95 (AB(dl), $J=74.5$ Hz, P <sup>2</sup> ).
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1766 <i>m</i> , 1641 <i>m</i> , 1522 <i>f</i> , 1475 <i>tf</i> , 1385 <i>m</i> , 1296 <i>m</i> , 1196 <i>m</i> , 1097 <i>tf</i> , 1064 <i>m</i> , 981 <i>f</i> .
Anal.:	calc. pour $\text{C}_{39}\text{H}_{18}\text{BF}_{24}\text{FeNO}_4\text{P}_2$ (1149.15): C 40.76, H 1.58, trouvé: C 40.64, H 1.64.

e) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{endo}-2\text{-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5-ène})]^+[\text{BF}_4^-]$  (53) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30 µl (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 124 mg (1.0 mmol, 5 équiv) de cycloadduit nitrile **49** et 194 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 6h45. Après filtration sur célite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis recristallisation à t.a. dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ , 196 mg (85%) de complexe **53** (cristaux rouges orangés) (mélange de 2 diastéréoisomères) ont été isolés.



$[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{endo}-2\text{-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5-ène})]^+[\text{BF}_4^-]$  (53)

(mélange de 2 diastéréoisomères)

$^1\text{H}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 400 MHz):  $\delta$  6.43 (AB(d)d, 1H, J=3.1,5.7 Hz, =CH), 6.38 (AB(d)d, 1H, J= 2.9,5.5 Hz, =CH), 6.20 (AB(d)d, 1H, J=2.9,5.5 Hz, =CH), 6.05 (AB(d)d, 1H, J=2.8,5.7 Hz, =CH), 4.70 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.69 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.58-4.42 (m, 2H, OCH), 4.40-4.20 (m, 2H, OCH), 3.67-3.53 (m, 2H, H-C(2)), 3.37 (sl, 2H, H-C(1)), 3.07 (sl, 2H, H-C(4)), 2.38-2.25 (m, 2H, Hexo-C(3)), 2.15-1.20 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ , H-endo-C(3),H-C(7)), 0.90-0.80 (m, 2H, H-C(7)).

$^{31}\text{P}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 162 MHz):  $\delta$  167.43 (AB(dl), J=76 Hz, 2P), 161.02 (AB(dl), J=76 Hz, 1P), 160.79 (AB(dl), J=81 Hz, 1P).

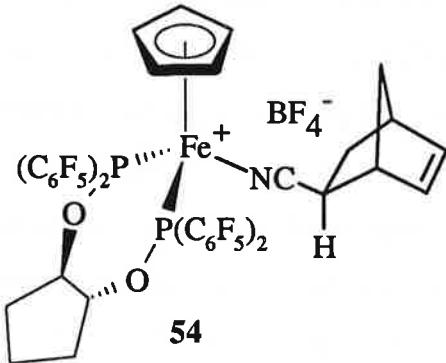
IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1641*m*, 1522*f*, 1475*tf*, 1385*m*, 1296*m*, 1097*f*, 1075*m*, 1058*m*, 981*f*.

Anal.: calc. pour  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{BF}_{24}\text{FeNO}_2\text{P}_2$  (1157.21): C 43.59, H 1.91, trouvé: C 43.44, H 2.02.

f) Synthèse du complexe cationique  $[CpL^*Fe(exo-2\text{-cyanobicyclo}[2.2.1]\text{hept-5\text{-ène})}]^+[BF_4^-]$

(54) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30  $\mu$ l (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $HBF_4\cdot OEt_2$  à 54% dans l'éther, 159 mg (1.0 mmol, 5 équiv) de cycloadduit nitrile 50 (exo/endo: 82/18) et 194 mg (0.2 mmol) de complexe  $[CpL^*FeMe]$  (19) dans 20 ml de  $CH_2Cl_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 6h45. Après filtration sur célite dans  $CH_2Cl_2$  puis recristallisation à t.a. dans un mélange  $CH_2Cl_2$ /hexane, 203 mg (88%) de complexe 54 (cristaux rouges orangés) (mélange de 4 diastéréoisomères: exo(2)/endo(2) 82/18) ont été isolés. Les données spectroscopiques des 2 diastéréoisomères exo-cyano majoritaires ont été déterminées d'après les analyses du mélange des 4 diastéréoisomères.



**$[CpL^*Fe(exo-5\text{-cyanobicyclo}[2.2.1]\text{hept-2\text{-ène})}]^+[BF_4^-]$  (54)**

(mélange de 2 diastéréoisomères)

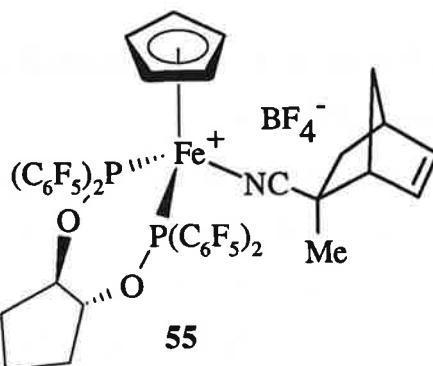
$^1H$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 400 MHz);  $\delta$  6.23-6.16 (m, 2H, =CH), 6.11-6.01 (m, 2H, =CH), 4.77 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.75 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.60-4.45 (m, 2H, OCH), 4.44-4.21 (m, 2H, OCH), 3.36 (sl, 1H, H-C(1)), 3.31 (sl, 1H, H-C(1)), 3.07 (sl, 2H, H-C(4)), 2.20-1.20 (m, 22H,  $CH_2$ , H-C(2)).

$^{31}P$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 162 MHz);  $\delta$  167.50 (AB(dl), J=76 Hz, 1P), 167.37 (AB(dl), J=76 Hz, 1P), 161.11 (AB(dl), J=76 Hz, 2P).

IR ( $CH_2Cl_2$ ): 1641*m*, 1522*f*, 1475*f*, 1385*m*, 1296*m*, 1097*f*, 1076*m*, 1064*m*, 981*f*.

g) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(exo\text{-}2\text{-cyano}\text{-}endo\text{-}2\text{-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5\text{-ène})}]^+[\text{BF}_4^-]$  (55) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30 µl (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 28 mg (0.2 mmol, 1 équiv) de cycloadduit nitrile **51** (*exo*-cyano/*endo*-cyano: 79/21) et 195 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 7h. Après filtration sur célite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane, 236 mg (quant.) de complexe **55** (poudre orange) (mélange de 4 diastéréoisomères: *exo*-cyano(2)/*endo*-cyano(2) 83/17) ont été isolés. Les données spectroscopiques des 2 diastéréoisomères *exo*-cyano majoritaires ont été déterminées d'après les analyses du mélange des 4 diastéréoisomères.



**$[\text{CpL}^*\text{Fe}(exo\text{-}5\text{-cyano}\text{-}endo\text{-}5\text{-méthylbicyclo[2.2.1]hept-2\text{-ène})}]^+[\text{BF}_4^-]$  (55)**

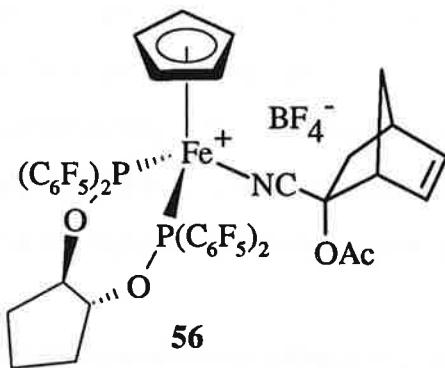
(mélange de 2 diastéréoisomères)

$^1\text{H}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 400 MHz):	$\delta$ 6.37-6.30 (m, 2H, =CH), 6.08 (dd, 1H, J=2.9,5.5 Hz, =CH), 6.03 (dd, 1H, J=2.9,5.5 Hz, =CH), 4.79 (sl, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.77 (sl, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.64-4.50 (m, 2H, OCH), 4.32-4.15 (m, 2H, OCH), 3.23 (sl, 1H, H-C(1)), 3.20 (sl, 1H, H-C(1)), 3.03 (sl, 1H, H-C(4)), 3.01 (sl, 1H, H-C(4)), 2.44 (dd, 1H, J=4.0,12.1 Hz, Hexo-C(3)), 2.34 (dd, 1H, J=3.7,12.5 Hz, Hexo-C(3)), 2.21-1.48 (m, 16H, $\text{CH}_2$ ), 1.29 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.19 (dd, 1H, J=2.5,12.5 Hz, Hendo-C(3)), 1.19 (dd, 1H, J=2.4,12.9 Hz, Hendo-C(3)).
$^{31}\text{P}$ -RMN (Acétone- $d^6$ , 162 MHz):	$\delta$ 167.72 (AB(dl), J=76 Hz, 2P), 161.28 (AB(dl), J=76 Hz, 2P).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	1641 <i>m</i> , 1522 <i>f</i> , 1475 <i>tf</i> , 1385 <i>m</i> , 1296 <i>m</i> , 1097 <i>f</i> , 981 <i>f</i> .
Anal.:	calc. pour $\text{C}_{43}\text{H}_{24}\text{BF}_{24}\text{FeNO}_2\text{P}_2$ (1171.24): C 44.09, H 2.06, trouvé: C 44.19, H 2.24.

h) Synthèse du complexe cationique  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(exo\text{-}2\text{-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5\text{-ène}-endo\text{-}2\text{-yl acétate})}]^+[\text{BF}_4^-]$  (56) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30  $\mu\text{l}$  (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d' $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  à 54% dans l'éther, 50 mg (0.2 mmol, 1 équiv) de cycloadduit nitrile **52** (*exo*-cyano/*endo*-cyano: 86/14) et 194 mg (0.2 mmol) de complexe  $[\text{CpL}^*\text{FeMe}]$  (**19**) dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 7h. Après filtration sur céelite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane, 218 mg (90%) de complexe **56** (poudre orange) (mélange de 4 diastéréoisomères: *exo*-cyano(2)/*endo*-cyano(2) 86/14) ont été isolés. Les données spectroscopiques des 2 diastéréoisomères *exo*-cyano majoritaires ont été déterminées d'après les analyses du mélange des 4 diastéréoisomères.



**[ $\text{CpL}^*\text{Fe}(exo\text{-}2\text{-cyanobicyclo[2.2.1]hept-5\text{-ène}-endo\text{-}2\text{-yl acétate})}]^+[\text{BF}_4^-]$  (56)**

(mélange de deux diastéréoisomères)

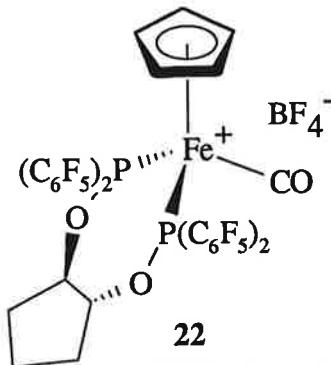
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  6.52 (dd, 1H,  $J=3.1,5.7$  Hz, =CH), 6.48 (dd, 1H,  $J=2.9,5.5$  Hz, =CH), 6.04 (dd, 1H,  $J=2.9,5.5$  Hz, =CH), 5.84 (dd, 1H,  $J=3.1,5.7$  Hz, =CH), 4.55 (sl, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.53 (sl, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.25-4.04 (m, 4H, OCH), 3.64 (sl, 1H, H-C(1)), 3.61 (sl, 1H, H-C(1)), 3.21 (sl, 1H, H-C(4)), 3.16 (sl, 1H, H-C(4)), 2.73 (dd, 1H,  $J=3.5,13.4$  Hz, Hexo-C(3)), 2.47 (dd, 1H,  $J=3.7,13.6$  Hz, Hexo-C(3)),

2.10-1.40 (m, 18H, CH<sub>2</sub>, Hendo-C(3)), 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  
<sup>31</sup>P-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz): δ 163.74 (AB(dl), J=74.5 Hz, 1P), 163.61 (AB(dl), J=74.5 Hz, 1P), δ 158.25 (AB(dl), J=74.5 Hz, 1P), 157.85 (AB(dl), J=74.5 Hz, 1P).  
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1745m, 1641m, 1522f, 1475tf, 1385m, 1297m, 1238m, 1097f, 1061m(large), 981f.  
Anal.: calc. pour C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>24</sub>FeNO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (1215.25): C 43.49, H 1.99, trouvé: C 43.41, H 2.14.

### 6.3.3 Protonation du complexe chiral [CpL\*FeMe] (**19**) en présence de CO, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>Br·CH<sub>2</sub>=CHCHO et MeCH=CHCHO: synthèse des complexes cationiques **22**, **26** et **24-25**

#### a) Synthèse du complexe cationique [CpL\*Fe(CO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**22**) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 72 µl (0.5 mmol, 1 équiv) d'une solution d'HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub> à 54% dans l'éther et 484 mg (0.5 mmol) de complexe [CpL\*FeMe] (**19**) dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 15 mn après addition de l'acide, la solution a été gelée à l'aide d'un bain refroidissant à -196°C et du CO introduit (1 atm) après avoir vidé le Schlenck de son atmosphère d'azote. La bain refroidissant à -196°C a été enlevé et la pression de CO réajustée à 1 atm à -78°C une fois la solution dégelée. La solution a ensuite été laissée revenir à t.a. pendant 3h: des changements de couleur de la solution de vert foncé à rouge (vers -78°C) puis orange (vers -24°C) puis jaune (vers -12°C) ont été observés. Après filtration sur céelite dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis précipitation par addition d'hexane, 433 mg (81%) de complexe [CpL\*Fe(CO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**22**) (poudre jaune) ont été isolés.



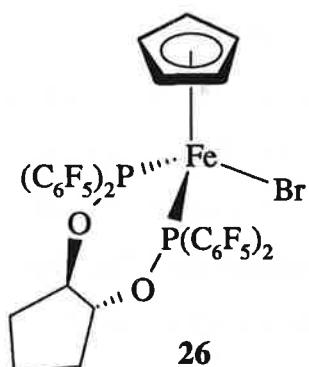
**[CpL\*Fe(CO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (22)**

<sup>1</sup> H-RMN (Acétone-d <sup>6</sup> , 400 MHz):	$\delta$ 5.40 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 5.07-4.90 (m, 1H, OCH), 4.80-4.64 (m, 1H, OCH), 2.19-1.57 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ).
<sup>31</sup> P-RMN (Acétone-d <sup>6</sup> , 162 MHz):	$\delta$ 165.69 (AB(dl), J=70 Hz, P <sup>1</sup> ), 153.97 (AB(dl), J=70 Hz, P <sup>2</sup> ).
IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	2021 <i>m</i> , 1641 <i>m</i> , 1523 <i>f</i> , 1477 <i>tf</i> , 1387 <i>m</i> , 1300 <i>m</i> , 1100 <i>tf</i> , 1074 <i>m</i> , 982 <i>f</i> .
Anal.:	calc. pour C <sub>35</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>24</sub> FeO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (1066.06): C 39.43, H 1.23, trouvé: C 39.27, H 1.43.

**b) Synthèse du complexe [CpL\*FeBr] (26) (rac):**

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a) avec 30 µl (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d'HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub> à 54% dans l'éther et 193 mg (0.2 mmol) de complexe [CpL\*FeMe] (**19**) dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 15 mn après addition de l'acide, 72 mg (0.2 mmol, 1 équiv) de sel Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>Br ont été additionnés. La dissolution du sel a été plus ou moins rapide et un changement de couleur de la solution de vert foncé à orange-brun puis rouge-brun a été observé. La solution a ensuite été laissée revenir à t.a pendant 4h. Après filtration sur céelite dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis évaporation des composés volatiles, une émulsion rouge-brun foncé a été obtenue. Après redissolution dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, les impuretés: sels, polymères ont été précipités sous forme d'une huile orange par addition de 15 ml d'hexane. Après filtration de la solution surnageante sur céelite et évaporation des composés volatiles, 174 mg (84%) de complexe [CpL\*FeBr] (**26**) (solide rouge-brun) ont été isolés. Le complexe a été purifié par recristallisation dans l'hexane à -20°C qui a donné des cristaux rouge-noir.

Le complexe [CpL\*FeBr] (**26**) est facilement oxydable et malgré les précautions prises pour la manipulation de ce complexe, aucune analyse <sup>1</sup>H-RMN montrant un spectre bien résolu n'a pu être obtenue en raison de la présence d'impuretés paramagnétiques.

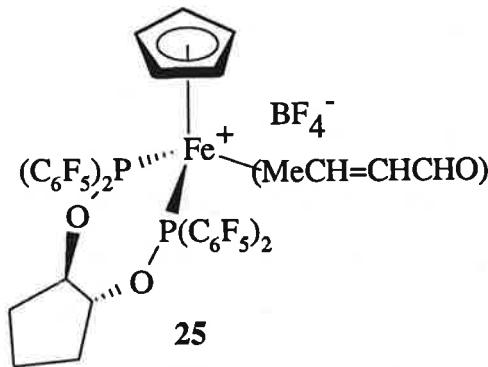


**[CpL\*FeBr] (26)**

- <sup>31</sup>P-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz): δ 154.75 (AB(dl), J=81 Hz, P<sup>1</sup>), 151.44 (AB(dl), J=81 Hz, P<sup>2</sup>).
- IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1641m, 1519f, 1471tf, 1381m, 1290m, 1092tf, 1030m, 1017m, 980f.
- Anal.: calc. pour C<sub>34</sub>H<sub>13</sub>BrF<sub>20</sub>FeO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1031.15): C 39.60, H 1.27, trouvé: C 39.82, H 1.36.

c) Synthèse du complexe [CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25) (rac):

Même procédure que décrit dans 1.3.2.a), avec 30 µl (0.2 mmol, 1 équiv) d'une solution d'HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub> à 54% dans l'éther et 195 mg (0.2 mmol) de complexe [CpL\*FeMe] (19) dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 15 min après addition de l'acide, 20 µl (0.2 mmol, 1 équiv) de *trans*-crotonaldéhyde ont été additionnés. Par addition de l'aldéhyde, un changement de couleur immédiat de la solution de vert foncé à rouge sombre a été observé. La solution a ensuite été laissée revenir vers +12°C pendant 4h. Après évaporation du solvant jusqu'à environ 5 ml tout en maintenant la solution vers 0°C puis précipitation par addition goutte à goutte de 15 ml d'hexane, 206 mg (93%) de complexe [CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25) (poudre brune) ont été isolés.

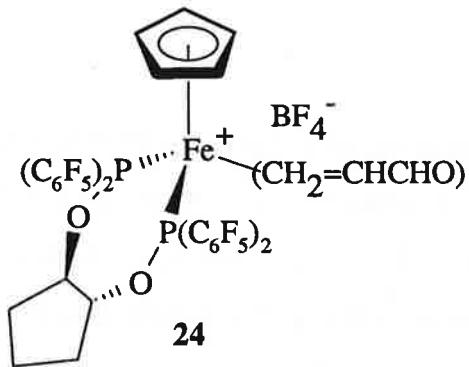
**[CpL\*Fe(MeCH=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (25)**

- <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9.58 (dl, 1H, J=7.4 Hz, CHO), 7.75-7.45 (m, 1H, =CH), 6.20-5.90 (m, 1H, =CH), 4.48 (s1, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.27-4.05 (m, 1H, OCH), 3.96-3.74 (m, 1H, OCH), 2.25-1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (s1, 3H, CH<sub>3</sub>).
- <sup>31</sup>P-RMN (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158.66 (AB(dl), J= 77 Hz, P<sup>1</sup>), 156.08 (AB(dl), J=77 Hz, P<sup>2</sup>).

IR (KBr): 1642*m*, 1605*m*, 1522*f*, 1473*tf*, 1383*m*, 1295*m*, 1097*tf*, 979*f*.

**d) Synthèse du complexe  $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (**24**) (rac, (R,R), (S,S)):**

Même procédure que décrit dans 1.3.3.c), avec 90  $\mu l$  (0.6 mmol, 1 équiv) d'une solution d'HBF<sub>4</sub>.OEt<sub>2</sub> à 54% dans l'éther, 210  $\mu l$  (3.1 mmol, 5 équiv) d'acroléine et 582 mg (0.6 mmol) de complexe [CpL\*FeMe] (**19**) dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Par addition de l'aldéhyde, le même changement de couleur immédiat de la solution de vert foncé à rouge sombre a été observé. La solution a ensuite été laissée revenir à -20°C pendant 3h30. Après évaporation du solvant jusqu'à environ 10 ml



tout en maintenant la solution vers -20°C puis précipitation par addition goutte à goutte à -30°C de 20 ml d'hexane, 591 mg (90%) de complexe  $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (**24**) (poudre brune) ont été isolés. Le précipité a été lavé plusieurs fois avec 20 ml d'hexane. Les deux énantiomères du complexe  $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (**24**) ont été préparés selon la même procédure à partir des complexes (1R,2R)- et (1S,2S)-[CpL\*FeMe] (**19**). En raison de l'instabilité du complexe **24** en solution, le pouvoir rotatoire des complexe (1R,2R)- et (1S,2S)-**24** n'a pas pu être mesuré.

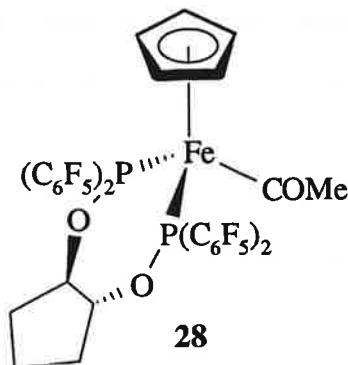
**$[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$  (**24**)**

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, -20°C):  $\delta$  9.79 (sl, 1H, CHO), 7.09-6.83 (dl, 1H, J=15 Hz, =CH), 6.82-6.60 (m, 1H, =CH), 6.35-6.10 (m, 1H, =CH), 4.47 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.23-4.02 (m, 1H, OCH), 3.90-3.70 (m, 1H, OCH), 2.15-1.25 (m, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz, -20°C):  $\delta$  159.55 (AB(dl), J=79 Hz, P<sup>1</sup>), 156.15 (AB(dl), J=79 Hz, P<sup>2</sup>).

### 6.3.4 Synthèse du complexe $[CpL^*FeCOMe]$ (28) (rac)

Une solution de 222 mg (1.15 mmol) de complexe  $[Cp(CO)_2FeCH_3]$  (18) et de 840 mg (1.0 mmol) de ligand chélate 3 dans 60 ml de THF préparée dans un tube Schlenck a été introduite dans un réacteur photochimique, laissée ensuite avec passage d'un courant d'azote dans la solution pendant 1h puis irradiée pendant 1h tout en maintenant le courant d'azote dans la solution. La solution a été transvasée dans un tube Schlenck en rinçant le réacteur photochimique avec 2x5 ml de THF. 20  $\mu$ l (16 mol%) de solution  $BF_3 \cdot OEt_2$  ont été additionnés. Après 17h à t.a., 100  $\mu$ l (80 mol%) de solution  $BF_3 \cdot OEt_2$  ont été additionnés à nouveau et la solution laissée sous agitation pendant 5h puis chauffée à reflux pendant 15h30. L'avancement de la réaction photochimique a été suivi par analyse IR du mélange réactionnel ( $\nu_{CO}$  18: 2006, 1948  $cm^{-1}$ ). La formation du complexe 28 par réaction d'insertion de CO acido-catalysée a été suivie par analyse IR d'aliqouts (0.2 ml) du mélange réactionnel dilués avec  $CH_2Cl_2$  (0.2 ml), lavés avec  $H_2O$  (0.1 ml), séchés sur  $MgSO_4$  puis filtrés (( $\nu_{CO}$  (COMe) 28: 1605  $cm^{-1}$ ). Après addition de 40 ml de  $CH_2Cl_2$ , la solution a été lavée avec  $H_2O$  dégazée (3x20 ml),  $NaCl$  sat. (1x10 ml), sèchée sur  $MgSO_4$ , filtrée sur celite et concentrée. Par chromatographie rapide sur gel de  $SiO_2$  avec un mélange hexane/éther 50/1 puis 10/1 et finalement 1/1, une fraction orange puis une première fraction jaune (fraction jaune 1) et finalement une autre fraction jaune (fraction jaune 2) ont été collectées. Le complexe  $[CpL^*FeCOMe]$  (28) (poudre jaune) a été isolé avec un rendement de ca. 5% par HPLC de la fraction jaune 2 (Supelcosil; éluant: hexane/diisopropyléther 15/1; temps rét (mn): 4.703).



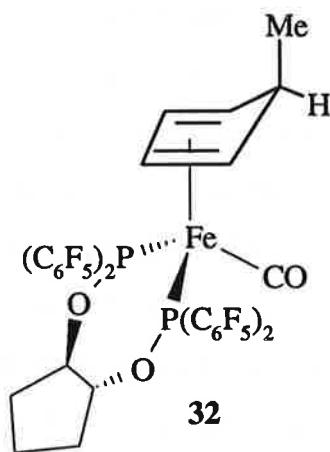
#### $[CpL^*FeCOCH_3]$ (28)

- $^1H$ -RMN ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  6.02-5.91 (m, 1H, OCH), 4.14 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.13-4.02 (m, 1H, OCH), 2.32 (d, 3H,  $J=3.2$  Hz,  $CH_3$ ), 1.86-1.22 (m, 6H,  $CH_2$ ).
- $^{31}P$ -RMN ( $C_6D_6$ , 162 MHz):  $\delta$  156.25 (AB(dl),  $J=85$  Hz,  $P^1$ ), 144.79 (AB(dl),  $J=85$  Hz,  $P^2$ ).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1640*m*, 1605*fa*, 1570*m*, 1520*f*, 1470*tf*, 1380*m*, 1290*m*, 1270*m*, 1250*m*, 1090*f*, 980*f*.

**6.3.5 Addition de MeLi au complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (22): synthèse du complexe  $[\eta^4-(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})\text{L}^*\text{FeCO}]$  (32) (rac)**

55  $\mu\text{l}$  (0.09 mmol) de MeLi en solution dans l'éther ( $c=1.62 \text{ M}$ ) ont été additionnés à une solution de 95 mg de complexe  $[\text{CpL}^*\text{Fe}(\text{CO})]^+[\text{BF}_4]^-$  (22) dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  refroidie à -78°C. Par addition de MeLi, un changement de couleur immédiat de la solution de jaune citron à jaune doré a été observé. La solution a été laissée revenir à t.a. pendant 2h30. Après filtration sur céelite dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation par addition d'hexane, 43 mg (49%) de complexe  $[\eta^4-(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})\text{L}^*\text{FeCO}]$  (32) (poudre jaune doré) ont été isolés.



**$[\eta^4-(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})\text{L}^*\text{FeCO}]$  (32)**

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  5.15-4.97 (m, 1H, =CH), 4.96 (dl, 1H,  $J=8.8$  Hz, =CH), 4.49 (sl, 1H, =CH), 4.15-4.00 (m, 1H, =CH), 2.80 (sl, 1H, OCH), 2.68 (sl, 1H, OCH), 2.08-1.95 (m, 1H, CH), 1.93-1.45 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.38 (d, 3H,  $J=5.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz):  $\delta$  156.11 (AB(dl),  $J=46$  Hz,  $\text{P}^1$ ), 146.34 (AB(dl),  $J=46$  Hz,  $\text{P}^2$ ).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1943*f*, 1641*m*, 1518*f*, 1470*tf*, 1382*m*, 1289*m*, 1091*f*, 978*f*.

Anal.: calc. pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{FeO}_3\text{P}_2$  (994.29): C 43.49, H 1.62, trouvé: C 43.24, H 1.80.

#### 6.4 Réactions de Diels-Alder avec les complexes $[CpL^*Fe(NC(R)C=CH_2)]^+[BF_4]^-$ (R=H: (46), Me: (47), OAc: (48))

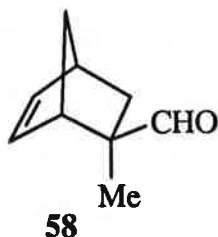
Les réactions de Diels-Alder ont été faites sur une échelle de 0.1 mmol de complexe **46-48** par addition du diène au complexe en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou acétone selon les conditions décrites dans la partie résultats, paragraphes 4.2.2. et 4.2.4.. Après évaporation du solvant à sec en maintenant la solution à la température réactionnelle, un mélange des complexes **46-48** n'ayant pas réagi + les produits de cycloaddition **53-56** a été obtenu: ces complexes cationiques n'ont pas été séparés mais purifiés par filtration sur célite dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipitation par addition d'hexane. Le rendement, la diastéréosélectivité endo/exo et la diastéréosélectivité due à la présence du ligand chélate chiral L\* de la réaction de Diels-Alder ont été déterminés par analyse <sup>1</sup>H-RMN du mélange sous sa forme brute et après purification comme décrit dans la partie résultats, paragraphe 4.2.3.. Les produits de cycloaddition ont été identifiés par comparaison des données spectroscopiques avec les données spectroscopiques des complexes **53-56** isolés et caractérisés dans d'autres expériences, voir paragraphe 6.3.2 (ci-dessus) et paragraphe 4.2.3..

#### 6.5 Réactions de Diels-Alder asymétriques catalysées par le complexe chiral (R,R)- $[CpL^*Fe(CH_2=CHCHO)]^+[BF_4]^-$ (24)

##### Procédure générale:

110 mg (0.1 mmol, 5 mol%) de complexe chiral (R,R)-[CpL\*Fe(CH<sub>2</sub>=CHCHO)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) ont été introduits dans un tube Schlenck puis dissous à froid dans 2 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par addition goutte à goutte du solvant dans le tube Schlenck refroidi à l'aide d'un bain à -40°C. Une solution rouge sombre a été obtenue. 12 µl (0.05 mmol, 2.5 mol%) de 2,6-di-*tert*-butylpyridine puis 170 µl (2.0 mmol) de méthacroléine ont été additonnés. Après 15 mn sous agitation, 170 µl (2.0 mmol, 1 équiv) de cyclopentadiène ont été additionnés lentement (pendant environ 5 mn) puis la solution laissée sous agitation à -20°C (toutes les additions ont été faites à -40°C). Après 20h à -20°C, le mélange réactionnel a été refroidi à -40°C et le catalyseur précipité par addition de 10 ml d'hexane; la solution mère a été soutirée et le mélange extrait encore avec 3x5 ml d'hexane. Les solutions organiques réunies ont été laissées à l'air afin d'éliminer les traces résiduelles de catalyseur par oxydation. Après filtration sur célite, évaporation du solvant puis purification par chromatographie rapide sur

gel de SiO<sub>2</sub> avec un mélange hexane/éther 10/1, 174 mg (62%) de produit de cycloaddition (1S,2R,4S)-2-formyl-2-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (**58**) (*exo*-formyle/*endo*-formyle: 97/3, e.e.: 90%) ont été isolés.



La diastéréosélectivité *endo/exo* dans le cas des produits de cycloaddition **57-61** et **64** a été déterminée par analyse GLC (MN Permabond-OV-1701) des solutions organiques réunies filtrées sur célite (solution brute) et confirmée par analyse <sup>1</sup>H-RMN après chromatographie par mesure des intégrales du proton aldéhydique.

Temps rét.(mn)[déplacement chimique δ(H-CHO) (ppm)]:

Prod. cycload.	<i>exo</i> -formyle	<i>endo</i> -formyle
<b>57</b>	4.93 [9.76 (d)]	5.59 [9.39 (d)]
<b>58</b>	5.63 [9.68 (s)]	6.13 [9.39 (s)]
<b>59</b>	8.50 [9.68 (s)]	9.28 [9.46 (s)]
<b>60</b>	6.78 [9.53 (s)]	7.36 [9.32 (s)]
<b>61</b>	8.98 [9.51 (s)]	9.51 [9.31 (s)]
<b>64</b>	10.99 [9.40 (s)]	11.79 [9.14 (s)]

s: singulet; d: doublet

La régiosélectivité dans le cas du produit de cycloaddition **62** a été déterminée par analyse GLC (MN Permabond-OV-1701) des solutions organiques réunies filtrées sur célite (solution brute) et confirmée par analyse <sup>1</sup>H-RMN après chromatographie par mesure des intégrales du proton vinylique:

temps rét.(mn) [déplacement chimique  $\delta$ (=CH) (ppm)]:

Prod. cycload.	régioisomère maj.	régioisomère min.
<b>62</b>	7.87 [5.36-5.30 (m)]	7.57 [5.47-5.36 (m)]

m: multiplet

Dans le cas des produits de cycloaddition **57-59** et **62-63**, l'excès énantiomérique des produits de cycloaddition a été déterminé par dérivatisation en acétals avec le (2R,4R)-pentanediol [90w]):

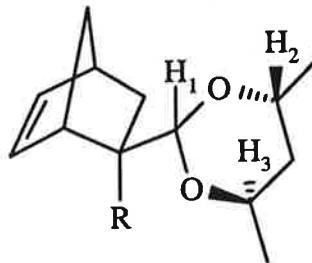
a) Procédure générale pour aldéhydes non épimérisables (méthode A):

10-20 mg d'aldéhyde ont été dissous dans 1 ml de toluène. 1.5 équiv de (2R,4R)-pentanediol, puis 1.1 équiv d'orthoformate de triéthyle et 1-2 mg d'acide *p*-toluènesulfonique monohydrate ont été additionnés et la solution laissée sous agitation à t.a. L'avancement de la réaction a été suivi par analyse sur couche mince analytique. Après addition de 5 ml d'éther, la solution a été lavée avec NaHCO<sub>3</sub> sat. (1 ml), H<sub>2</sub>O (1 ml), NaCl sat. (1 ml), séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée.

b) Procédure générale pour aldéhydes épimérisables (méthode B):

10-20 mg d'aldéhyde ont été dissous dans 1 ml d'acetonitrile. 1.5 équiv de (2R,4R)-pentanediol puis 4-5 mg de *p*-toluènesulfonate de pyridinium ont été additionnés et la solution laissée sous agitation à t.a. pendant 1 nuit. Après addition de 5 ml d'éther, la solution a été lavée avec NaHCO<sub>3</sub> sat. (1 ml), H<sub>2</sub>O (1 ml), NaCl sat. (1 ml), séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée.

L'excès diastéréomérique des acétals a été mesuré par analyse GLC (MN Permabond-OV-1701 ou HP-1) de la solution filtrée et par analyse <sup>1</sup>H-RMN après évaporation du solvant à sec. L'analyse <sup>1</sup>H-RMN est caractéristique et montre un système vers 4 ppm de signaux singulet (**58-59, 62-63**) ou doublet (**57**) (proton H<sub>1</sub> du cycle de l'acétal) et multiplet (protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> du cycle de l'acétal): l'excès diastéréomérique des acétals a été déterminé par analyse <sup>1</sup>H-RMN par mesure des intégrales du signal du proton H<sub>1</sub> du cycle de l'acétal.



Acétal dérivé du cycload.:	méthode de préparation	temps rét. (mn) diast.1, diast.2 [colonne]	$\delta(\text{H}_1)$ (ppm)] diast.1, diast.2
<b>57</b>	A	14.14, 14.69 [OV-1701] 14.32, 14.82 [HP-1]	4.15 (d,J=7.4 Hz), 4.13 (d,J=7.4 Hz)
<b>58</b>	B	15.30, 15.59 [OV-1701] 39.66, 40.38 [HP-1]	4.70 (s), 4.68 (s)
<b>59</b>	B	pas de séparation	4.84 (s), 4.82 (s)
<b>62</b>	B	pas de séparation	4.79(s), 4.76 (s)
<b>63</b>	B	pas de séparation	4.78 (s), 4.74 (s)

s: singulet; d: doublet.

Dans le cas des produits de cycloaddition **60** et **64**, l'excès énantiomérique des produits de cycloaddition a été déterminé, par analyse  $^1\text{H}$ -RMN en présence du réactif de déplacement Eu(hfc)<sub>3</sub> (dédoublement du signal du proton aldéhydique).

Dans le cas des produits de cycloaddition **61-63**, l'excès énantiomérique a été déterminé par analyse GLC sur colonne chirale (MN FS-Lipodex E).

prod. cycload.	temps rét.(mn) énantio.1, énantio.2
<b>61</b>	11.18, 11.75
<b>62</b>	42.95, 43.56
<b>63</b>	16.74, 17.07

Dans tous les cas, la réponse des analyses GLC et  $^1\text{H}$ -RMN a été contrôlée en répétant l'expérience avec le mélange racémique des cycloadduits.

Les produits de cycloaddition **57-52** et **60-63** ont été identifiés par comparaison des données spectroscopiques avec les données de la littérature [99] [90y]).

***endo*-2-Formylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (57)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 9.39 (d, 1H, J=2.7 Hz, CHO), 6.18 (AB(d)d, 1H, J=3.0,5.7 Hz, =CH), 5.96 (AB(d)d, 1H, J=2.9,5.7 Hz, =CH), 3.26-3.18 (m, 1H, H-C(1)), 3.00-2.80 (m, 2H, H-C(4), H-C(2)), 1.88 (ddd, 1H, J=3.7,9.1,11.9 Hz, Hexo-C(3)), 1.52-1.20 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, Hendo-C(3)).

[α]<sub>D, 20°C</sub> (1R,2R,4R)-57: +54.2 (c= 2.41, EtOH).

***exo*-2-Formyl-*endo*-2-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (58)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 9.68 (s, 1H, CHO), 6.28 (AB(d)dd, 1H, J=0.6,3.0,5.6 Hz, =CH), 6.09 (AB(d)d, 1H, J=3.2,5.6 Hz, =CH), 2.87 (sl, 1H, H-C(1)), 2.81 (sl, 1H, H-C(4)), 2.23 (dd, 1H, J=3.8,11.9 Hz, Hexo-C(3)), 1.49-1.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (dl, 1H, J=11.9 Hz, Hendo-C(3)).

[α]<sub>D, 20°C</sub> (1S,2R,4S)-58: -23.9 (c= 4.25, EtOH); Litt.[90w]: -22.3 (c=4.82, EtOH); (1R,2S,4R)-58: + 19.5 (c=3.91, EtOH).

***endo*-2-Ethyl-*exo*-2-formylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (59)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 9.68 (s, 1H, CHO), 6.26 (AB(d)d, 1H, J=3.0,5.7 Hz, =CH), 6.07 (AB(d)d, 1H, J=3.2,5.7 Hz, =CH), 2.96-2.91 (m, 1H, H-C(1)), 2.89-2.81 (m, 1H, H-C(4)), 2.13 (dd, 1H, J=3.9,11.9 Hz, Hexo-C(3)), 1.68-1.16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (dd, 1H, J=2.7,11.9 Hz, Hendo-C(3)), 0.77 (t, 3H, J=7.5 Hz, CH<sub>3</sub>).

IR (CHCl<sub>3</sub>): 2967f, 2878m, 2723fa, 1716tf, 1460m, 1384fa, 1334m, 1228fa, 986fa, 907fa.

Anal.: calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.22): C 79.95 H 9.39, trouvé: C 79.83, H 9.43.

***endo*-2-Bromo-*exo*-2-formylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (60)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 9.53 (s, 1H, CHO), 6.44 (AB(d)d, 1H, J=3.0,5.7 Hz, =CH), 6.14 (AB(d)d, 1H, J=3.0,5.7 Hz, =CH), 3.25 (sl, 1H, H-C(1)), 2.97 (sl, 1H, H-C(4)), 2.64 (dd, 1H, J=3.6,12.9 Hz, Hexo-C(3)), 1.60-1.40 (m, 2H, Hendo-C(3), H-C(7)), 1.31 (d, 1H, J=9.5 Hz, H-C(7)).

[α]<sub>D, 20°C</sub> (1S,2S,4S)-60: +12.6 (c= 2.8, hexane).

***endo*-2-Bromo-*exo*-2-formyl-*endo*-3-méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène (61)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 9.51 (s, 1H, CHO), 6.39 (AB(d)d, 1H, J=3.1,5.5 Hz, =CH), 6.16 (AB(d)d, 1H, J=2.9,5.5 Hz, =CH), 3.30 (sl, 1H, H-C(1)), 2.81 (sl, 1H, H-C(4)), 2.59 (dq, 1H, J=2.9,7.0 Hz, H-C(3)), 1.60 (dt, 1H, J=1.8,9.6 Hz, H-C(7)), 1.38 (dl, 1H, J=9.5 Hz, H-C(7)), 0.98 (d, 3H, J=7 Hz, CH<sub>3</sub>).

**1-Bromo-4-méthyl-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde (62)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 9.37 (s, 1H, CHO), 5.36-5.30 (m, 1H, =CH), 2.80 (AB(d)l, 1H, J=18 Hz, =CH-CH-), 2.62 (AB(d)l, 1H, J=18 Hz, =CH-CH-), 2.30-2.10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.67 (d, 3H, J=1.5 Hz, CH<sub>3</sub>).

**1-Bromo-3,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde (63)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 9.32 (s, 1H, CHO), 2.74 (AB(d)l, 1H, J=18 Hz, C=C-CH), 2.53 (AB(d)l, 1H, J=18 Hz, C=C-CH), 2.30-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64 (d, 3H, J=0.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.60 (d, 3H, J=0.8 Hz, CH<sub>3</sub>).

***exo*-2-bromo-*endo*-2-formylbicyclo[2.2.2]oct-5-ène (64)**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 9.14 (s, 1H, CHO), 6.33 (dd, 1H, J=7.0,7.4 Hz, =CH), 6.09 (dd, 1H, J=6.7,8.1 Hz, =CH), 3.02-

2.96 (m, 1H, H-C(1)), 2.72-2.64 (m, 1H, H-C(4)),  
2.59 (ddd, 1H, J=2.9,3.3,14.7 Hz, Hexo-C(3)),  
2.40-2.30 (m, 1H, CH), 1.91 (dd, 1H, J=2.2,14.7  
Hz, Hendo-C(3)), 1.82-1.73 (m, 1H, CH), 1.40-  
1.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

**SM(70 eV):**  
216(4), 214(4), 159(10), 157(10), 135(13),  
107(13), 105(10), 91(18), 80(100), 79(95),  
78(35), 77(62), 65(12), 63(10), 53(11), 52(16),  
51(32), 50(18).

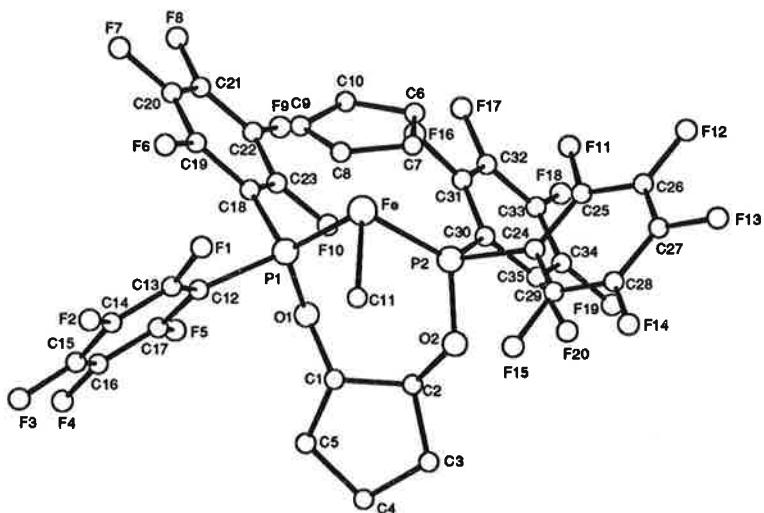
**IR (CHCl<sub>3</sub>):** 2951*m*, 1726*tf*, 1463*fa*, 1447*fa*, 1365*fa*.

**HR-MS:** calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Br<sup>79</sup>O: 213.9993, trouvé:  
214.0009; calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Br<sup>81</sup>O: 215.9973,  
trouvé: 215.9982.

## 7. Données cristallographiques

### 7.1 Résumé des données cristallographiques, mesure d'intensité et raffinement de la structure du complexe [CpL\*FeMe] (19)

Formule brute	Fe(C <sub>35</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>20</sub> )
Poids moléculaire	966.3
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P 1
a (Å)	10.936 (2)
b (Å)	11.869 (1)
c (Å)	15.140 (3)
α (°)	83.83 (1)
β (°)	70.11 (1)
γ (°)	69.22
V (Å <sup>3</sup> )	1727.5 (5)
Z	2
F <sub>000</sub>	956
Dx (gr.cm <sup>-3</sup> )	1.86
μ (Mo(Kα)) (mm <sup>-1</sup> )	0.699
((sinθ)/λ)max (Å <sup>-1</sup> )	0.55
Température (°K)	298
Nombre de réflexions mesurées	4799
Nombre de réflexions observables	3629
Nombre de réflexions non observables	1170
Affinement par moindres carrés	Full matrix
Nombre de variables	541
Fonction de poids	ω=1
'Shift/error'	moyen: 0.007
Résidus (delta F) (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.60, +0.59
S	1.40
R, ωR	0.046, 0.046



## Longueurs de liaisons (Angstroms):

Fe-C(6)	2.100(5)	C(16)-F(4)	1.35(1)
Fe-C(7)	2.094(6)	C(17)-F(5)	1.346(7)
Fe-C(8)	2.113(6)	C(18)-C(19)	1.39(1)
Fe-C(9)	2.111(7)	C(18)-C(23)	1.382(7)
Fe-C(10)	2.109(7)	C(19)-C(20)	1.37(1)
Fe-P(1)	2.120(2)	C(19)-F(6)	1.342(6)
Fe-P(2)	2.122(2)	C(20)-C(21)	1.356(9)
Fe-C(11)	2.086(6)	C(20)-F(7)	1.356(9)
P(1)-O(1)	1.614(4)	C(21)-C(22)	1.36(1)
P(1)-C(12)	1.887(5)	C(21)-F(8)	1.335(9)
P(1)-C(18)	1.857(6)	C(22)-C(23)	1.38(1)
P(2)-O(2)	1.613(4)	C(22)-F(9)	1.330(7)
P(2)-C(24)	1.865(7)	C(23)-F(10)	1.327(8)
P(2)-C(30)	1.880(5)	C(24)-C(25)	1.398(7)
O(1)-C(1)	1.444(8)	C(24)-C(29)	1.377(9)
O(2)-C(2)	1.447(7)	C(25)-C(26)	1.38(1)
C(1)-C(2)	1.514(9)	C(25)-F(11)	1.344(8)
C(1)-C(5)	1.522(7)	C(26)-C(27)	1.35(1)
C(2)-C(3)	1.510(9)	C(26)-F(12)	1.343(6)
C(3)-C(4)	1.529(9)	C(27)-C(28)	1.370(8)
C(4)-C(5)	1.54(1)	C(27)-F(13)	1.34(1)
C(6)-C(7)	1.418(9)	C(28)-C(29)	1.38(1)
C(6)-C(10)	1.40(1)	C(28)-F(14)	1.329(8)
C(7)-C(8)	1.42(1)	C(29)-F(15)	1.336(6)
C(8)-C(9)	1.39(1)	C(30)-C(31)	1.380(9)
C(9)-C(10)	1.417(8)	C(30)-C(35)	1.392(9)
C(12)-C(13)	1.372(8)	C(31)-C(32)	1.371(8)
C(12)-C(17)	1.386(9)	C(31)-F(16)	1.338(8)
C(13)-C(14)	1.383(8)	C(32)-C(33)	1.36(1)
C(13)-F(1)	1.339(8)	C(32)-F(17)	1.34(1)
C(14)-C(15)	1.36(1)	C(33)-C(34)	1.36(1)
C(14)-F(2)	1.340(8)	C(33)-F(18)	1.328(7)
C(15)-C(16)	1.35(1)	C(34)-C(35)	1.365(8)
C(15)-F(3)	1.336(7)	C(34)-F(19)	1.353(9)
C(16)-C(17)	1.380(9)	C(35)-F(20)	1.354(9)

## Angles de liaisons (degrés):

P(1)-Fe-P(2)	96.33(7)	C(18)-C(19)-C(20)	122.5(5)
P(1)-Fe-C(11)	93.1(2)	C(18)-C(19)-F(6)	120.6(6)
P(2)-Fe-C(11)	87.9(2)	C(20)-C(19)-F(6)	116.9(6)
Fe-P(1)-O(1)	119.1(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.4(7)
Fe-P(1)-C(12)	124.9(2)	C(19)-C(20)-F(7)	119.4(5)
Fe-P(1)-C(18)	116.5(2)	C(21)-C(20)-F(7)	120.1(7)

O(1)-P(1)-C(12)	96.3(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.2(7)
O(1)-P(1)-C(18)	97.4(2)	C(20)-C(21)-F(8)	120.3(7)
C(12)-P(1)-C(18)	97.0(3)	C(22)-C(21)-F(8)	120.5(6)
Fe-P(2)-O(2)	120.7(1)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(6)
Fe-P(2)-C(24)	114.1(2)	C(21)-C(22)-F(9)	118.9(7)
Fe-P(2)-C(30)	125.2(2)	C(23)-C(22)-F(9)	120.6(7)
O(2)-P(2)-C(24)	95.8(3)	C(18)-C(23)-C(22)	122.3(6)
O(2)-P(2)-C(30)	97.9(2)	C(18)-C(23)-F(10)	121.5(6)
C(24)-P(2)-C(30)	97.1(2)	C(22)-C(23)-F(10)	116.2(5)
P(1)-O(1)-C(1)	118.8(3)	P(2)-C(24)-C(25)	122.4(5)
P(2)-O(2)-C(2)	123.7(4)	P(2)-C(24)-C(29)	122.7(4)
O(1)-C(1)-C(2)	110.7(4)	C(25)-C(24)-C(29)	114.7(6)
O(1)-C(1)-C(5)	111.2(5)	C(24)-C(25)-C(26)	122.4(6)
C(2)-C(1)-C(5)	103.3(5)	C(24)-C(25)-F(11)	121.4(6)
O(2)-C(2)-C(1)	114.6(4)	C(26)-C(25)-F(11)	116.2(4)
O(2)-C(2)-C(3)	109.6(6)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	104.1(4)	C(25)-C(26)-F(12)	119.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)	104.6(6)	C(27)-C(26)-F(12)	120.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	106.8(5)	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(7)
C(1)-C(5)-C(4)	104.6(6)	C(26)-C(27)-F(13)	119.7(5)
C(7)-C(6)-C(10)	108.3(5)	C(28)-C(27)-F(13)	119.9(7)
C(6)-C(7)-C(8)	107.4(7)	C(27)-C(28)-C(29)	118.7(6)
C(7)-C(8)-C(9)	107.9(5)	C(27)-C(28)-F(14)	120.6(7)
C(8)-C(9)-C(10)	108.9(7)	C(29)-C(28)-F(14)	120.7(5)
C(6)-C(10)-C(9)	107.6(6)	C(24)-C(29)-C(28)	123.8(5)
P(1)-C(12)-C(13)	125.1(5)	C(24)-C(29)-F(15)	120.5(6)
P(1)-C(12)-C(17)	120.1(4)	C(28)-C(29)-F(15)	115.8(5)
C(13)-C(12)-C(17)	114.7(5)	P(2)-C(30)-C(31)	124.4(5)
C(12)-C(13)-C(14)	122.7(6)	P(2)-C(30)-C(35)	121.6(5)
C(12)-C(13)-F(1)	121.8(5)	C(31)-C(30)-C(35)	114.0(5)
C(14)-C(13)-F(1)	115.4(5)	C(30)-C(31)-C(32)	123.7(7)
C(13)-C(14)-C(15)	120.1(6)	C(30)-C(31)-F(16)	120.4(5)
C(13)-C(14)-F(2)	120.1(6)	C(32)-C(31)-F(16)	115.9(6)
C(15)-C(14)-F(2)	119.8(5)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1(7)
C(14)-C(15)-C(16)	119.3(6)	C(31)-C(32)-F(17)	119.6(7)
C(14)-C(15)-F(3)	119.7(7)	C(33)-C(32)-F(17)	120.3(5)
C(16)-C(15)-F(3)	121.0(8)	C(32)-C(33)-C(34)	118.7(6)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(7)	C(32)-C(33)-F(18)	121.2(8)
C(15)-C(16)-F(4)	120.6(6)	C(34)-C(33)-F(18)	120.1(8)
C(17)-C(16)-F(4)	119.3(6)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(7)
C(12)-C(17)-C(16)	122.8(6)	C(33)-C(34)-F(19)	119.9(5)
C(12)-C(17)-F(5)	121.0(5)	C(35)-C(34)-F(19)	119.5(7)
C(16)-C(17)-F(5)	116.2(6)	C(30)-C(35)-C(34)	123.0(7)
P(1)-C(18)-C(19)	120.6(4)	C(30)-C(35)-F(20)	120.2(5)
P(1)-C(18)-C(23)	124.1(5)	C(34)-C(35)-F(20)	116.7(6)
C(19)-C(18)-C(23)	115.2(6)		

## Angles de dièdres (degrés):

P(2)-Fe-P(1)-O(1)	13.0(2)	C(24)-P(2)-O(2)-C(2)	-164.0(3)
P(2)-Fe-P(1)-C(12)	135.8(3)	C(30)-P(2)-O(2)-C(2)	-66.0(4)
P(2)-Fe-P(1)-C(18)	-103.3(2)	Fe-P(2)-C(24)-C(25)	-92.3(5)
C(11)-Fe-P(1)-O(1)	-75.3(2)	Fe-P(2)-C(24)-C(29)	82.4(5)
C(11)-Fe-P(1)-C(12)	47.5(3)	O(2)-P(2)-C(24)-C(25)	140.2(5)
C(11)-Fe-P(1)-C(18)	168.5(3)	O(2)-P(2)-C(24)-C(29)	-45.1(5)
P(1)-Fe-P(2)-O(2)	-59.2(2)	C(30)-P(2)-C(24)-C(25)	41.5(5)
P(1)-Fe-P(2)-C(24)	-172.5(2)	C(30)-P(2)-C(24)-C(29)	-143.8(5)
P(1)-Fe-P(2)-C(30)	68.7(2)	Fe-P(2)-C(30)-C(31)	7.8(6)
C(11)-Fe-P(2)-O(2)	33.7(2)	Fe-P(2)-C(30)-C(35)	-171.0(4)
C(11)-Fe-P(2)-C(24)	-79.6(2)	O(2)-P(2)-C(30)-C(31)	144.6(5)
C(11)-Fe-P(2)-C(30)	161.7(3)	O(2)-P(2)-C(30)-C(35)	-34.2(5)
Fe-P(1)-O(1)-C(1)	57.5(4)	C(24)-P(2)-C(30)-C(31)	-118.4(5)
C(12)-P(1)-O(1)-C(1)	-78.6(4)	C(24)-P(2)-C(30)-C(35)	62.8(5)
C(18)-P(1)-O(1)-C(1)	-176.5(4)	P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-105.4(4)
Fe-P(1)-C(12)-C(13)	9.5(8)	P(1)-O(1)-C(1)-C(5)	140.5(4)
Fe-P(1)-C(12)-C(17)	-166.9(5)	P(2)-O(2)-C(2)-C(1)	-61.8(5)
O(1)-P(1)-C(12)-C(13)	141.8(7)	P(2)-O(2)-C(2)-C(3)	-178.3(3)
O(1)-P(1)-C(12)-C(17)	-34.5(7)	O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	79.6(5)
C(18)-P(1)-C(12)-C(13)	-119.9(7)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-160.8(4)
C(18)-P(1)-C(12)-C(17)	63.8(6)	C(5)-C(1)-C(2)-O(2)	-161.3(5)
Fe-P(1)-C(18)-C(19)	-82.9(4)	C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	-41.6(6)
Fe-P(1)-C(18)-C(23)	92.3(4)	O(1)-C(1)-C(5)-C(4)	151.0(4)
O(1)-P(1)-C(18)-C(19)	149.3(4)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	32.3(5)
O(1)-P(1)-C(18)-C(23)	-35.4(5)	O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	157.2(4)
C(12)-P(1)-C(18)-C(19)	51.9(5)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	34.2(6)
C(12)-P(1)-C(18)-C(23)	-132.8(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-13.9(6)
Fe-P(2)-O(2)-C(2)	73.4(4)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	-11.4(5)

## Coordonnées des atomes autres que hydrogène:

	x/a	y/b	z/c
Fe	0.55991(8)	0.34599(7)	0.70410(5)
P(1)	0.4599(1)	0.2283(1)	0.78705(9)
P(2)	0.7328(1)	0.2866(1)	0.75267(9)
O(1)	0.5124(4)	0.1573(3)	0.8717(2)
O(2)	0.7123(3)	0.2959(3)	0.8626(2)
C(1)	0.5128(5)	0.2261(5)	0.9446(3)
C(2)	0.6587(5)	0.2177(5)	0.9332(4)
C(3)	0.6492(7)	0.2538(6)	1.0286(4)
C(4)	0.5409(6)	0.2057(5)	1.0982(4)
C(5)	0.4662(6)	0.1721(6)	1.0408(4)
C(6)	0.6872(6)	0.3397(6)	0.5637(4)

C(7)	0.6189(7)	0.4611(6)	0.5960(4)
C(8)	0.4742(6)	0.4850(6)	0.6205(4)
C(9)	0.4555(6)	0.3798(7)	0.6045(4)
C(10)	0.5867(7)	0.2892(6)	0.5694(4)
C(11)	0.4645(6)	0.4795(5)	0.8087(4)
C(12)	0.2691(6)	0.2736(6)	0.8546(4)
C(13)	0.1717(6)	0.3821(6)	0.8473(4)
C(14)	0.0362(6)	0.4167(7)	0.9066(5)
C(15)	-0.0061(7)	0.3411(8)	0.9743(5)
C(16)	0.0838(8)	0.2309(8)	0.9807(5)
C(17)	0.2188(6)	0.1973(6)	0.9213(4)
C(18)	0.4735(5)	0.0949(5)	0.7258(3)
C(19)	0.3842(6)	0.1046(5)	0.6759(4)
C(20)	0.3970(7)	0.0107(7)	0.6240(4)
C(21)	0.4997(7)	-0.0967(6)	0.6190(4)
C(22)	0.5887(7)	-0.1106(6)	0.6670(4)
C(23)	0.5754(6)	-0.0166(5)	0.7199(4)
C(24)	0.8485(5)	0.3786(5)	0.7108(4)
C(25)	0.9632(6)	0.3493(5)	0.6289(4)
C(26)	1.0460(6)	0.4198(6)	0.5960(4)
C(27)	1.0141(7)	0.5236(6)	0.6410(5)
C(28)	0.9003(7)	0.5594(5)	0.7199(5)
C(29)	0.8218(6)	0.4854(5)	0.7536(4)
C(30)	0.8724(5)	0.1345(5)	0.7270(4)
C(31)	0.8852(6)	0.0506(5)	0.6650(4)
C(32)	0.9853(7)	-0.0613(6)	0.6491(5)
C(33)	1.0783(7)	-0.0954(6)	0.6959(6)
C(34)	1.0717(6)	-0.0153(6)	0.7571(5)
C(35)	0.9720(6)	0.0961(6)	0.7718(4)
F(1)	0.2018(3)	0.4615(3)	0.7811(3)
F(2)	-0.0528(4)	0.5262(4)	0.8989(3)
F(3)	-0.1360(4)	0.3768(5)	1.0333(3)
F(4)	0.0435(5)	0.1527(5)	1.0452(3)
F(5)	0.3004(4)	0.0841(4)	0.9303(3)
F(6)	0.2803(4)	0.2080(3)	0.6772(2)
F(7)	0.3075(4)	0.0268(4)	0.5761(3)
F(8)	0.5125(5)	-0.1877(4)	0.5679(3)
F(9)	0.6884(5)	-0.2165(4)	0.6628(3)
F(10)	0.6666(3)	-0.0388(3)	0.7646(2)
F(11)	1.0005(3)	0.2488(3)	0.5786(2)
F(12)	1.1566(4)	0.3845(4)	0.5181(3)
F(13)	1.0936(4)	0.5925(4)	0.6079(3)
F(14)	0.8675(4)	0.6623(3)	0.7639(3)
F(15)	0.7150(3)	0.5235(3)	0.8324(3)
F(16)	0.8005(4)	0.0776(3)	0.6137(2)
F(17)	0.9902(4)	-0.1369(4)	0.5874(3)
F(18)	1.1762(5)	-0.2034(4)	0.6816(4)
F(19)	1.1647(4)	-0.0462(4)	0.8035(3)
F(20)	0.9770(3)	0.1721(3)	0.8300(3)

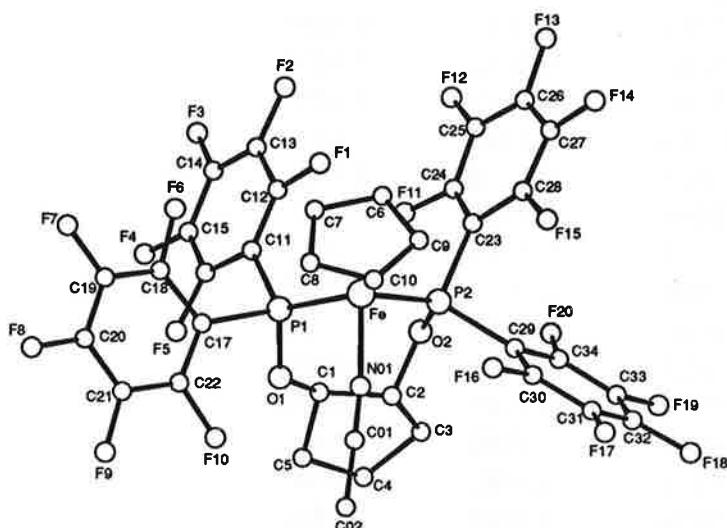
## Coordonnées des atomes d'hydrogène:

	x/a	y/b	z/c
H(1)	0.4451	0.3177	0.9391
H(2)	0.7301	0.1272	0.9095
H(31)	0.7486	0.2130	1.0404
H(32)	0.6161	0.3515	1.0351
H(41)	0.5910	0.1263	1.1330
H(42)	0.4675	0.2748	1.1506
H(51)	0.4963	0.0746	1.0351
H(52)	0.3543	0.2109	1.0731
H(6)	0.7989	0.2935	0.5387
H(7)	0.6681	0.5245	0.6012
H(8)	0.3925	0.5705	0.6469
H(9)	0.3560	0.3689	0.6171
H(10)	0.6060	0.1969	0.5503
H(111)	0.5372	0.4988	0.8341
H(112)	0.3979	0.5632	0.7882
H(113)	0.4077	0.4267	0.8573

**7.2 Résumé des données cristallographiques, mesure d'intensité et raffinement de la structure du complexe  $[CpL^*Fe(NCCH_3)]^+[PF_6]^-$  (27)**

Formule brute	Fe(C <sub>36</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>20</sub> ) (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) (PF <sub>6</sub> )
Poids moléculaire	1223.4
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	11.893 (5)
b (Å)	16.213 (8)
c (Å)	23.402 (8)
α (°)	90
β (°)	91.09 (1)
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	4512 (3)
Z	4
F <sub>000</sub>	2440
Dx (gr.cm <sup>-3</sup> )	1.80
μ (Mo(Kα)) (mm <sup>-1</sup> )	0.582
((sinθ)/λ)max (Å <sup>-1</sup> )	0.50
Température (°K)	298
Nombre de réflexions mesurées	4978
Nombre de réflexions observables	2862
Nombre de réflexions non observables	1976
Affinement par moindres carrés	Full matrix
Nombre de variables	656
Fonction de poids	ω=1
‘Shift/error’	moyen: 0.028

Résidus (delta F) (eÅ <sup>-3</sup> )	-1.25, +1.21
S	6.77
R, ωR	0.010, 0.010



#### Longueurs de liaisons (Angstroms):

Fe-P(1)	2.182(5)	C(16)-F(5)	1.33(2)
Fe-P(2)	2.183(6)	C(17)-C(18)	1.41(3)
Fe-C(6)	2.10(2)	C(17)-C(22)	1.38(3)
Fe-C(7)	2.10(2)	C(18)-C(19)	1.36(3)
Fe-C(8)	2.10(2)	C(18)-F(6)	1.34(2)
Fe-C(9)	2.13(2)	C(19)-C(20)	1.36(3)
Fe-C(10)	2.10(2)	C(19)-F(7)	1.33(2)
Fe-C(11)	1.92(2)	C(20)-C(21)	1.36(3)
P(1)-O(1)	1.60(1)	C(20)-F(8)	1.31(3)
P(1)-C(11)	1.87(2)	C(21)-C(22)	1.36(3)
P(1)-C(17)	1.82(2)	C(21)-F(9)	1.33(2)
P(2)-O(2)	1.62(1)	C(22)-F(10)	1.36(2)
P(2)-C(23)	1.83(2)	C(23)-C(24)	1.34(3)
P(2)-C(29)	1.84(2)	C(23)-C(28)	1.43(3)
O(1)-C(1)	1.44(2)	C(24)-C(25)	1.37(3)
O(2)-C(2)	1.44(2)	C(24)-F(11)	1.36(2)
C(1)-C(2)	1.51(2)	C(25)-C(26)	1.37(4)
C(1)-C(5)	1.48(3)	C(25)-F(12)	1.31(3)
C(2)-C(3)	1.52(3)	C(26)-C(27)	1.38(4)
C(3)-C(4)	1.56(3)	C(26)-F(13)	1.36(2)
C(4)-C(5)	1.52(3)	C(27)-C(28)	1.39(3)
C(6)-C(7)	1.43(3)	C(27)-F(14)	1.32(3)
C(6)-C(10)	1.41(3)	C(28)-F(15)	1.35(2)
C(7)-C(8)	1.41(3)	C(29)-C(30)	1.39(3)
C(8)-C(9)	1.39(3)	C(29)-C(34)	1.40(3)

C(9)-C(10)	1.43(3)	C(30)-C(31)	1.40(3)
C(11)-C(12)	1.35(3)	C(30)-F(16)	1.33(3)
C(11)-C(16)	1.41(3)	C(31)-C(32)	1.32(4)
C(12)-C(13)	1.44(3)	C(31)-F(17)	1.32(3)
C(12)-F(1)	1.33(2)	C(32)-C(33)	1.40(4)
C(13)-C(14)	1.35(4)	C(32)-F(18)	1.36(3)
C(13)-F(2)	1.35(3)	C(33)-C(34)	1.38(3)
C(14)-C(15)	1.35(4)	C(33)-F(19)	1.35(3)
C(14)-F(3)	1.34(3)	C(34)-F(20)	1.34(3)
C(15)-C(16)	1.37(3)	N(01)-C(01)	1.16(3)
C(15)-F(4)	1.33(3)	C(01)-C(02)	1.47(3)

## Angles de liaisons (degrés):

P(1)-Fe-P(2)	6.7(2)	(17)-C(18)-F(6)	19(2)
P(1)-Fe-N(01)	8.7(5)	(19)-C(18)-F(6)	17(2)
P(2)-Fe-N(01)	4.0(5)	(18)-C(19)-C(20)	21(2)
Fe-P(1)-O(1)	15.6(5)	(18)-C(19)-F(7)	20(2)
Fe-P(1)-C(11)	26.1(6)	(20)-C(19)-F(7)	18(2)
Fe-P(1)-C(17)	11.9(6)	(19)-C(20)-C(21)	18(2)
O(1)-P(1)-C(11)	01.1(8)	(19)-C(20)-F(8)	23(2)
O(1)-P(1)-C(17)	6.6(7)	(21)-C(20)-F(8)	19(2)
C(11)-P(1)-C(17)	00.8(8)	(20)-C(21)-C(22)	20(2)
Fe-P(2)-O(2)	17.8(5)	(20)-C(21)-F(9)	21(2)
Fe-P(2)-C(23)	16.4(6)	(22)-C(21)-F(9)	19(2)
Fe-P(2)-C(29)	21.0(6)	(17)-C(22)-C(21)	25(2)
O(2)-P(2)-C(23)	6.3(7)	(17)-C(22)-F(10)	18(2)
O(2)-P(2)-C(29)	00.4(7)	(21)-C(22)-F(10)	17(2)
C(23)-P(2)-C(29)	00.8(8)	(2)-C(23)-C(24)	28(1)
P(1)-O(1)-C(1)	26(1)	(2)-C(23)-C(28)	19(1)
P(2)-O(2)-C(2)	20(1)	(24)-C(23)-C(28)	14(2)
O(1)-C(1)-C(2)	13(1)	(23)-C(24)-C(25)	27(2)
O(1)-C(1)-C(5)	11(2)	(23)-C(24)-F(11)	19(2)
C(2)-C(1)-C(5)	05(1)	(25)-C(24)-F(11)	14(2)
O(2)-C(2)-C(1)	12(1)	(24)-C(25)-C(26)	17(2)
O(2)-C(2)-C(3)	09(1)	(24)-C(25)-F(12)	21(2)
C(1)-C(2)-C(3)	05(1)	(26)-C(25)-F(12)	22(2)
C(2)-C(3)-C(4)	02(2)	(25)-C(26)-C(27)	23(2)
C(3)-C(4)-C(5)	09(2)	(25)-C(26)-F(13)	19(2)
C(1)-C(5)-C(4)	03(2)	(27)-C(26)-F(13)	18(2)
C(7)-C(6)-C(10)	07(2)	(26)-C(27)-C(28)	16(2)
C(6)-C(7)-C(8)	09(2)	(26)-C(27)-F(14)	22(2)
C(7)-C(8)-C(9)	07(2)	(28)-C(27)-F(14)	22(2)
C(8)-C(9)-C(10)	09(2)	(23)-C(28)-C(27)	24(2)
C(6)-C(10)-C(9)	07(2)	(23)-C(28)-F(15)	21(2)
P(1)-C(11)-C(12)	23(1)	(27)-C(28)-F(15)	16(2)
P(1)-C(11)-C(16)	19(1)	(2)-C(29)-C(30)	26(1)

C(12)-C(11)-C(16)	18(2)	(2)-C(29)-C(34)	18(1)
C(11)-C(12)-C(13)	20(2)	(30)-C(29)-C(34)	16(2)
C(11)-C(12)-F(1)	23(2)	(29)-C(30)-C(31)	23(2)
C(13)-C(12)-F(1)	16(2)	(29)-C(30)-F(16)	19(2)
C(12)-C(13)-C(14)	20(2)	(31)-C(30)-F(16)	18(2)
C(12)-C(13)-F(2)	17(2)	(30)-C(31)-C(32)	20(2)
C(14)-C(13)-F(2)	23(2)	(30)-C(31)-F(17)	18(2)
C(13)-C(14)-C(15)	19(2)	(32)-C(31)-F(17)	22(2)
C(13)-C(14)-F(3)	20(2)	(31)-C(32)-C(33)	20(3)
C(15)-C(14)-F(3)	21(2)	(31)-C(32)-F(18)	20(2)
C(14)-C(15)-C(16)	23(2)	(33)-C(32)-F(18)	20(2)
C(14)-C(15)-F(4)	19(2)	(32)-C(33)-C(34)	21(2)
C(16)-C(15)-F(4)	18(2)	(32)-C(33)-F(19)	20(2)
C(11)-C(16)-C(15)	20(2)	(34)-C(33)-F(19)	20(2)
C(11)-C(16)-F(5)	22(2)	(29)-C(34)-C(33)	21(2)
C(15)-C(16)-F(5)	19(2)	(29)-C(34)-F(20)	23(2)
P(1)-C(17)-C(18)	21(1)	(33)-C(34)-F(20)	16(2)
P(1)-C(17)-C(22)	26(1)	e-N(01)-C(01)	71(2)
C(18)-C(17)-C(22)	12(2)	(01)-C(01)-C(02)	77(2)
C(17)-C(18)-C(19)	24(2)		

## Angles de dièdres (degrés):

P(2)-Fe-P(1)-O(1)	59.2(6)	Fe-P(2)-C(23)-C(28)	83(1)
P(2)-Fe-P(1)-C(11)	-68.7(8)	O(2)-P(2)-C(23)-C(24)	33(2)
P(2)-Fe-P(1)-C(17)	168.4(6)	O(2)-P(2)-C(23)-C(28)	-152(1)
N(01)-Fe-P(1)-O(1)	-34.7(7)	C(29)-P(2)-C(23)-C(24)	135(2)
N(01)-Fe-P(1)-C(11)	-162.5(9)	C(29)-P(2)-C(23)-C(28)	-50(2)
N(01)-Fe-P(1)-C(17)	74.6(8)	Fe-P(2)-C(29)-C(30)	-7(2)
P(1)-Fe-P(2)-O(2)	-14.1(5)	Fe-P(2)-C(29)-C(34)	171(1)
P(1)-Fe-P(2)-C(23)	99.5(7)	O(2)-P(2)-C(29)-C(30)	-139(2)
P(1)-Fe-P(2)-C(29)	-137.7(7)	O(2)-P(2)-C(29)-C(34)	39(2)
N(01)-Fe-P(2)-O(2)	75.1(7)	C(23)-P(2)-C(29)-C(30)	123(2)
N(01)-Fe-P(2)-C(23)	-171.3(8)	C(23)-P(2)-C(29)-C(34)	-59(2)
N(01)-Fe-P(2)-C(29)	-48.5(9)	P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	67(2)
Fe-P(1)-O(1)-C(1)	-79(1)	P(1)-O(1)-C(1)-C(5)	-174(1)
C(11)-P(1)-O(1)-C(1)	61(2)	P(2)-O(2)-C(2)-C(1)	105(1)
C(17)-P(1)-O(1)-C(1)	163(1)	P(2)-O(2)-C(2)-C(3)	-140(1)
Fe-P(1)-C(11)-C(12)	-6(2)	O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-79(2)
Fe-P(1)-C(11)-C(16)	169(1)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	163(2)
O(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-140(2)	C(5)-C(1)-C(2)-O(2)	159(1)
O(1)-P(1)-C(11)-C(16)	35(2)	C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	41(2)
C(17)-P(1)-C(11)-C(12)	121(2)	O(1)-C(1)-C(5)-C(4)	-158(2)
C(17)-P(1)-C(11)-C(16)	-64(2)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-35(2)
Fe-P(1)-C(17)-C(18)	90(1)	O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-149(2)
Fe-P(1)-C(17)-C(22)	-85(2)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-30(2)
O(1)-P(1)-C(17)-C(18)	-149(1)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	9(2)

O(1)-P(1)-C(17)-C(22)	36(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	15(2)
C(11)-P(1)-C(17)-C(18)	-46(2)	C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	0(2)
C(11)-P(1)-C(17)-C(22)	139(2)	C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	-1(2)
Fe-P(2)-O(2)-C(2)	-57(1)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2(2)
C(23)-P(2)-O(2)-C(2)	179(1)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-3(2)
C(29)-P(2)-O(2)-C(2)	76(1)	C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	3(2)
Fe-P(2)-C(23)-C(24)	-92(2)		

## Coordonnées des atomes autres que hydrogène:

	x/a	y/b	z/c
Fe	0.8334(2)	0.1871(2)	0.5809(1)
P(1)	1.0151(4)	0.1909(3)	0.5952(2)
P(2)	0.8187(4)	0.3064(3)	0.5381(2)
O(1)	1.061(1)	0.2668(8)	0.6324(5)
O(2)	0.925(1)	0.3685(7)	0.5423(5)
C(1)	1.077(1)	0.350(1)	0.6125(9)
C(2)	0.968(1)	0.393(1)	0.5975(7)
C(3)	1.000(2)	0.484(1)	0.5955(9)
C(4)	1.099(2)	0.489(1)	0.640(1)
C(5)	1.132(2)	0.402(1)	0.657(1)
C(6)	0.772(2)	0.117(1)	0.5114(7)
C(7)	0.845(2)	0.068(1)	0.5465(8)
C(8)	0.800(2)	0.064(1)	0.6019(8)
C(9)	0.699(2)	0.106(1)	0.601(1)
C(10)	0.682(2)	0.142(1)	0.5455(8)
C(11)	1.124(2)	0.184(1)	0.5388(8)
C(12)	1.099(2)	0.169(1)	0.4836(8)
C(13)	1.185(2)	0.169(1)	0.441(1)
C(14)	1.292(2)	0.188(2)	0.457(1)
C(15)	1.317(2)	0.204(2)	0.512(1)
C(16)	1.237(1)	0.202(1)	0.5539(8)
C(17)	1.063(1)	0.110(1)	0.6440(8)
C(18)	1.094(2)	0.031(1)	0.6238(8)
C(19)	1.123(2)	-0.033(1)	0.6584(8)
C(20)	1.126(2)	-0.024(1)	0.716(1)
C(21)	1.099(2)	0.051(1)	0.7384(8)
C(22)	1.065(2)	0.114(1)	0.7030(8)
C(23)	0.809(2)	0.304(1)	0.4599(7)
C(24)	0.893(2)	0.310(1)	0.4228(9)
C(25)	0.885(2)	0.300(1)	0.365(1)
C(26)	0.780(2)	0.289(1)	0.3414(9)
C(27)	0.685(2)	0.283(1)	0.3742(9)
C(28)	0.701(2)	0.290(1)	0.4331(8)
C(29)	0.703(2)	0.378(1)	0.5546(8)
C(30)	0.612(2)	0.361(1)	0.5891(8)

C(31)	0.528(2)	0.419(2)	0.6004(9)
C(32)	0.535(2)	0.494(2)	0.579(1)
C(33)	0.625(2)	0.515(1)	0.544(1)
C(34)	0.708(2)	0.458(1)	0.5320(9)
N(01)	0.815(1)	0.233(1)	0.6557(7)
C(01)	0.803(2)	0.249(1)	0.703(1)
C(02)	0.785(3)	0.266(2)	0.7642(9)
F(1)	0.996(1)	0.1497(7)	0.4649(4)
F(2)	1.153(1)	0.153(1)	0.3869(5)
F(3)	1.371(1)	0.192(1)	0.4169(7)
F(4)	1.422(1)	0.220(1)	0.5280(8)
F(5)	1.2687(9)	0.2149(9)	0.6081(5)
F(6)	1.0965(9)	0.0176(6)	0.5673(4)
F(7)	1.152(1)	-0.1050(7)	0.6363(5)
F(8)	1.153(1)	-0.0842(8)	0.7510(6)
F(9)	1.101(1)	0.0646(8)	0.7946(5)
F(10)	1.037(1)	0.1863(7)	0.7280(4)
F(11)	0.9996(9)	0.3191(7)	0.4434(5)
F(12)	0.975(1)	0.3039(9)	0.3330(5)
F(13)	0.769(1)	0.2757(9)	0.2842(5)
F(14)	0.585(1)	0.2671(9)	0.3511(6)
F(15)	0.6079(8)	0.2828(7)	0.4646(4)
F(16)	0.6029(9)	0.2868(8)	0.6130(5)
F(17)	0.443(1)	0.396(1)	0.6322(6)
F(18)	0.452(1)	0.550(1)	0.5880(7)
F(19)	0.632(1)	0.5919(8)	0.5223(6)
F(20)	0.786(1)	0.4824(7)	0.4954(5)
P(01)	0.7499(7)	0.5081(4)	0.7283(3)
F(01)	0.668(2)	0.567(1)	0.755(1)
F(02)	0.771(2)	0.464(1)	0.7882(8)
F(04)	0.750(3)	0.551(2)	0.668(1)
F(05)	0.845(3)	0.565(2)	0.744(2)
F(06)	0.870(3)	0.460(2)	0.721(1)
F(03)	0.640(3)	0.444(2)	0.719(2)
F(07)	0.729(3)	0.433(2)	0.694(1)
F(08)	0.828(6)	0.554(4)	0.686(3)
F(09)	0.612(7)	0.522(6)	0.712(4)
F(010)	0.809(5)	0.436(3)	0.698(2)
F(011)	0.805(4)	0.581(3)	0.768(2)
F(012)	0.663(5)	0.457(4)	0.771(3)
F(013)	0.672(8)	0.552(4)	0.678(3)
C(101)	0.418(3)	-0.034(2)	0.590(1)
C(102)	0.398(3)	0.082(2)	0.692(1)
C(103)	0.45(1)	-0.044(9)	0.641(7)
C(104)	0.455(7)	-0.003(5)	0.658(4)
C(105)	0.471(5)	-0.027(3)	0.563(2)
C(106)	0.413(3)	0.011(3)	0.586(2)
C(107)	0.404(4)	-0.077(3)	0.684(2)
C(108)	0.407(4)	0.069(3)	0.660(2)

C(109)	0.400(4)	0.027(3)	0.694(2)
--------	----------	----------	----------

Coordonnées des atomes d'hydrogène:

---

	x/a	y/b	z/c
H(1)	1.1584	0.3429	0.5927
H(2)	0.8959	0.3975	0.6253
H(31)	0.9296	0.5231	0.6085
H(32)	1.0260	0.5023	0.5530
H(41)	1.0732	0.5235	0.6772
H(42)	1.1705	0.5196	0.6204
H(51)	1.1002	0.3870	0.6992
H(52)	1.2227	0.3940	0.6570
H(6)	0.7845	0.1328	0.4666
H(8)	0.8370	0.0322	0.6388
H(9)	0.6413	0.1120	0.6362
H(10)	0.6119	0.1817	0.5320

## 8. Références

- [1] Blaschke, G.; Kraft, H. P.; Fickentscher, K.; Köhler, F. *Arzneim.-Forsch./Drug. Res.* **1979**, *29*, 10, 1640.
- [2] Arien, E. J. *Eur. J. Chim. Pharmacol.* **1984**, *26*, 663.
- [3] Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *43*, 5239.
- [4] Pour des revues, voir: a) *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ed., Ojima, I.; VCH: New-York, 1993. b) *Asymmetric Catalysis*; Ed., Bosnich, B; Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 1986. c) Noyori, R.; Kitamura, M. dans *Modern Synthetic Methods*; Ed., Scheffold, R; Springer Verlag: Berlin, 1989; Vol. 5, chap. 2, p. 115-. d) Pfalz, A. *ibid*, chap. 3, p. 199-. e) *Asymmetric Synthesis*; Ed., Morrison, J. D.; Academic Press, Inc.: New York, 1985. f) *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 739-1140. g) Noyori, R. *Science* **1990**, *248*, 1194. h) Ojima, I.; Clos, N.; Bastos, C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901. i) Brunner, H. *Synthesis* **1988**, 645. Pour l'importance de la catalyse asymétrique dans l'industrie, voir: j) Kagan, H. B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, *5*, 846. Voir aussi réf. 4g).
- [5] Kagan, H. B.; Dang, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [6] Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
- [7] Brunner, H; Zettlmeier W. *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH: Weinheim, 1993, Vol. II.
- [8] Crabtree, R. H. *The organometallic Chemistry of the transition Metals*, John Wiley & Sons: New York, 1988, p. 71.
- [9] *ibid*, p. 195.
- [10] a) Burg, A. B.; Street, G. B. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1532. b) Burg, A. B.; Street, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3522.
- [11] a) Morse, J. G.; Morse, K. W. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 565. b) Zack, N. R.; Morse, K. W.; Morse, J. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3131. c) Gallup, D. L.; Morse, J. G. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1340. d) Gallup, D. L.; Morse, J. G. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3438.
- [12] King, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 243.
- [13] Phillips, I. G.; Ball, R. G.; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4038.

- [14] Ernst, M. F.; Roddick, D. M. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1624.
- [15] Ernst, M. F.; Roddick, D. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1586.
- [16] Koola, J. D.; Roddick, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1450.
- [17] Brookhart, M.; Chandler, W. A.; Pfister, A. C.; Santini, C. C.; White, P. S. *Organometallics* **1992**, *11*, 1263.
- [18] a) Kündig, E. P.; Simmons, D. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1320. b) Kündig, E. P. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1855.
- [19] a) Cunningham, A. F., Jr.; Kündig, E. P. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1823. b) Kündig, E. P.; Dupré, C.; Bourdin, B.; Cunningham, A. F., Jr.; Pons, D. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 421. c) Dupré, C.; Thèse No 2564, 1992, Université de Genève.
- [20] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons: New York, 1988.
- [21] Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, 1987, p. 37-38.
- [22] *ibid*, chap. 12 et 15, p. 619 et p. 739.
- [23] Van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobek, C. F. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1973.
- [24] Van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobek, C. F. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343.
- [25] Jolly, R. S.; Luedtke, G.; Sheehan, D.; Livinghouse, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4965.
- [26] a) Trost, B. M., Nanninga, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1293. b) Trost, B. M.; Matelich, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9007.
- [27] Billig, E.; Abatjoglou, A. G.; Bryant, D. R. U. S. Patents 4,668,651 (1987) et 4,769,498 (1988).
- [28] Cuny G. D.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066.
- [29] Baker, M. J.; Pringle, P. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1292.
- [30] Nugent, W. A.; Rajanbabu, T. V.; Burk, M. J. *Science* **1993**, *259*, 479.
- [31] a) Sawamura, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857. b) Corey, E. J.; Loh, T.-P.; Roper, T. D.; Azimiora, M. D.; Noe, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8290. c) Hawkins, J. M.; Loren, S.; Nambu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1657. d)

- Ishihara, K.; Gao, Q.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10412. e)
- Corey, E. J.; Matsumura, Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6289.
- [32] Hayashi, T.; Tanaka, M.; Ogata I. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *3*, 295 et références citées dedans.
- [33] Concernant les avantages de molécules à symétrie C<sub>2</sub>: Whitesell, J. K. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581.
- [34] Allen, D. L.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Skinner, J. F.; Bashkin, J.; Grebenick, P. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.
- [35] Mahmood, T.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3830.
- [36] a) Dakternieks, D.; Röschenthaler, G.-V.; Schmutzler, R. *J. Fluor. Chem.* **1978**, *11*, 387. b) Dakternieks, D.; Röschenthaler, G.-V.; Schmutzler, R. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 507.
- [37] a) Fild, M.; Glemser, O.; Hollenberg, I. *Z. Naturforschung* **1966**, *21B*, 920. b) Ali, R.; Dillon, K. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2593.
- [38] Enders, D.; Nakai, S. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1833.
- [39] White, J. D.; Kang, M.-C.; Sheldon, B. G. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4539.
- [40] a) Seemayer, R.; Schneider, M. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 49 et réf. citées dedans. b) Bisht, K. S.; Parmar, V. S.; Crout, D. H. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 957.
- [41] Carnell, A. J.; Iacazio, G.; Roberts, S. M.; Willetts, A. J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 331.
- [42] vendue par Fluka AG, CH-9470 Buchs, Suisse et Mitsubishi Int. GmbH, D-4000 Düsseldorf, Allemagne.
- [43] a) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953. b) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [44] Strohmeier, W.; Müller, F.-J. *J. Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812.
- [45] Bartik, T.; Himmller, T.; Schulte. H.-G., Seevogel, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 29.
- [46] Davis, R.; Kane-Maguire, L. A. P. dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., Pergamon Press: Oxford, 1982, Vol. 3 p. 953.

- [47] Strohmeier, W.; Hellmann, H. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2859.
- [48] Jaouen, G.; Dabard, R. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C36.
- [49] Kündig, E. P.; Amurrio, D.; Bernardinelli, G.; Chowdhury, R. *Organometallics* **1993**, *12*, 4275.
- [50] Brown, D. A.; Kenneth Glass, W.; Kreddan, K. M.; Cunningham, D.; McArdle, P. A.; Higgins, T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 91.
- [51] a) Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons: Londres, 1976, p. 161. b) *ibid*, p. 86.
- [52] Pindur, U.; Lutz, G.; Otto, C. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741.
- [53] Oppolzer, W. dans *Comprehensive Organic Synthesis*; Ed., Trost, B. M., Fleming, I., Schreiber, S. L.; Pergamon Press: Oxford, 1991, Vol. 5, p. 315-.
- [54] Pour des revues, voir: a) Maruoka, K.; Yamamoto, H. dans réf. 4a), p. 413. b) Narasaka, K. *Synthesis* **1991**, 1. c) Deloux, L.; Srebnik, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763. d) Kagan, H. B.; Riant, O. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007.
- [55] a) Hollis, T. K.; Odenkirk, W.; Robinson, N. P.; Whelan, J.; Bosnich, B. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5415. b) Faller, J. W.; Smart, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1189. c) Faller, J. W.; Ma, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1579. d) Bonnesen, P. V.; Puckett, C. L.; Honeychuck, R. V.; Hersh, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6070. e) Olson, A. S.; Seitz, W. J.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5299. f) Saha, A. K.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3833. g) Seitz, W. J.; Saha, A. K.; Hossain, M. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2604. h) Colombo, L.; Ulgheri, F.; Prati, L. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6435. i) Bach, T.; Fox, D. N. A.; Reetz, M. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1634. j) Hong, Y.; Kuntz, B. A.; Collins, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 964. k) Erker, G.; Schamberger, J.; Zeijden, A. A. H.; Dehnicke, S.; Krüger, C.; Goddard, R.; Nolte, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 107. l) Togni, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 3106. m) Togni, A.; Rist, G.; Rihs, G.; Schweiger, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1908.
- [56] Hollis, T. K.; Robinson, N. P.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5464.
- [57] a) Fernández, J. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1989**, *8*, 207. b) Garner, C. M.; Méndez, N. Q.; Kowalczyk, J. J.; Fernández, J. M.; Emerson, K.; Larsen, R. D.;

- Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5146. c) Dalton, D. M.; Fernández, J. M.; Emerson, K.; Larsen, R. D.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9198. d) Dalton, D. M.; Garner, C. M.; Fernández, J. M.; Gladysz, J. A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6823. e) Saura-Llamas, I.; Dalton, D. M.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 683. f) Méndez, N. Q.; Seyler, J. W.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2323. g) Wang, Y.; Agbossou, F.; Dalton, D. M.; Liu, Y.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 2699.
- [58] Beck, W.; Sünkel, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [59] a) Reger, D. L.; Coleman, C. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 153 et réf. citées dedans. b) Foxman, B. M.; Klemarczyk, P. T.; Liptrot, R. E.; Rosenblum, M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 253 et réf. citées dedans.
- [60] Mattson, B. M.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3186.
- [61] Schmidt, E. K. G.; Thiel, C. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 373.
- [62] Concernant les riques d'épimération de complexes dont la chiralité est portée par le centre métallique, voir: a) réf. [55b)]. b) Davies, S. G.; Metzler, M. R.; Yanada, K.; Yanada, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 658. Concernant des complexes chiraux dont la chiralité est portée par le métal configurationnellement stables, voir réf. [57].
- [63] Piper, T. S.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- [64] King, R. B. *Organometallic Synthesis*; : New York, 1965, Vol. 1, p. 114.
- [65] a) King, R. B.; Bisnette, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15. b) King, R. B. *Organometallic Syntheses*; Academic Press: New York, 1965, Vol. 1. c) King, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 417.
- [66] Ellis, J. E.; Flom, E. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263.
- [67] Roger, C.; Tudoret, M.-J.; Guerchais, V.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 347.
- [68] Plotkin, J. S.; Shore, S. G. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 284.
- [69] Ohishi, T.; Shiotani, Y.; Yamashita, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 250.
- [70] O'Connor, E. J.; Kobayashi, M.; Floss, H. G.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4837.

- [71] a) Flood, T. C.; Miles, D. L. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 33. b) Attig, T. G.; Teller, R. G.; Wu, S.-M.; Bau, R.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 619. c) Rogers, W. N.; Baird, M. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, C65. d) De Luca, N.; Wojcicki, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 359.
- [72] Bryndza, H. E.; Fong, L. K.; Paciello, R. A.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444.
- [73] Riley, P. E.; Capszew, C. E.; Pettit, R.; Davis, R. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 408.
- [74] Cutler, A.; Ehntholt, D.; Giering, W. P.; Lennon, P.; Raghu, S.; Rosan, A.; Rosenblum, M.; Tancrede, J.; Wells, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3495.
- [75] a) Shambayati, S.; Schreiber, S. L. dans *Comprehensive Organic Synthesis*; Ed., Trost, B. M., Fleming, I., Schreiber, S. L.; Pergamon Press: Oxford, 1991, Vol. 1, p. 283 et références citées dedans. b) Shambayati, S.; Crowe, W. E.; Schreiber, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 256. c) Huang, Y.-H.; Gladysz, J. A. *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 298. d) Denmark, S. E.; Almstead, N. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3133.
- [76] Brunner, H.; Wachter, J.; Bernal, I.; Creswick, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 861.
- [77] Brookhart, M.; Studabaker, W. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411.
- [78] Brookhart, M.; Timmers, D.; Tucker, J. R.; Williams, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6721.
- [79] Brookhart, M.; Tucker, J. R.; Husk, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 258.
- [80] a) Davison, A.; Krusell, W. C.; Michaelson, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, C7. b) Flood, T. C.; Disanti, F. J.; Miles, D. L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1910.
- [81] a) Hegedus, L. S. *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules*, University Science Books: Mill Valley, 1994, chap. 5 p. 146. b) Davies, S. G. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 13. c) Blackburn, B. K.; Davies, S. G.; Sutton, K. H.; Whittaker, M. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 147. d) Liebeskind, L. S.; Welker, M. E.; Fengle, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6328.
- [82] Ojima, I.; Kwon, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5617.
- [83] Shreeve, J. M. *Inorganic Synthesis*, Wiley & sons: New York, 1986, Vol. 24, p. 170.

- [84] a) Bernhard, R. J.; Wilmoth, M. A.; Weers, J. J.; Labrush, D. M.; Eyman, D. P.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 883. b) Davies, S. G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, C5. c) Blumer, D. J.; Barnett, K. W.; Brown, T. L. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 71. e) Koelle, U. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53. d) Shvo, Y.; Hazum, E. *J. C. S., Chem. Commun.* **1975**, 829.
- [85] a) réf. 21, p. 361. b) Su, S. R.; Wojcicki, A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 231. c) Brunner, H.; Hammer, B.; Bernal, I.; Draux, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1595. d) Flood, T. C.; Campbell, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2853.
- [86] Concernant les processus compétitifs d'addition nucléophile sur le ligand Cp ou CO de complexes Cp-métal carbonyle voir: a) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: New York, 1982, Vol. 8, p. 1030. b) Davies, S. G.; Green, M. L. H.; Mingos, D. M. P. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047. c) Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 207. d) Treichel, P. M.; Shubkin, R. L. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1328. e) Busetto, L.; Angelici, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 391.
- [87] a) Concernant le premier exemple de réaction de Diels-Alder asymétrique à partir d'un diénophile chiral, voir: Walborsky, H. M.; Barash, L.; Davis, T. C. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4778. Pour des revues, voir: b) Paquette, L. A. *Asymmetric Synthesis*; Morrison, J. D., Ed.; Academic Press: New York, 1984; Vol. 3B, p. 455. c) Oppolzer, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 876. d) Helmchen, G.; Karge, R.; Weetman, J. *Modern Synthetic Methods* 1986; Sheffold, R., Ed.; Springer Verlag: New York, 1986; Vol. 4, p. 262.
- [88] Davies, S. G.; Walker, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 609.
- [89] Hashimoto, S.; Komeshima, N.; Koga, K. *J. Chem. soc., Chem. Commun.* **1979**, 437.
- [90] Concernant les acides de Lewis chiraux de chiralité portée par un ligand chiral de type alcool ou aminoalcool, voir a) Kelly, T. R.; Whiting, A.; Chandrakumar, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3510. b) Reetz, M. T.; Kyung, S.-H.; Bolm, C.; Zierke, T. *Chem. Ind.* **1986**, 824. c) Seebach, D.; Beck, A. K.; Imwinkelried, R.; Roggo, S.; Wonnacott, A. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954. d) Narasaka, K.; Iwasawa, N.; Inoue, M.; Yamada, T.; Nakashima, M.; Sugimori, J. *J. Am. Chem.*

*Soc.* **1989**, *111*, 5340. e) Kaufmann, D.; Boese, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 545. f) Ketter, A.; Glaesl, G.; Herrmann, R. *J. Chem. Res.* **1990**, 278. g) Rebiere, F.; Riant, O. Kagan, H. B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 199. h) Kobayashi, S.; Murakami, M.; Harada, T.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1991**, 1341. i) Narasaka, K.; Yamamoto, I. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5743. j) Bao, J.; Wulff, W. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814. k) Corey, E. J.; Roper, T. D.; Ishihara, K.; Sarakinos, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8399. l) Maruoka, K.; Murase, N.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2938. m) Ishihara, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1561. De type alkyle, voir: n) Hawkins, J. M.; Loren, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7794. Dérivé de diamines chirales, voir: o) Corey, E. J.; Imwinkelried, R.; Pikul, S.; Xiang, Y.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493. Dérivé d'α-amino acides, voir: p) Sartor, D.; Saffrich, J.; Helmchen, G. *Synlett* **1990**, 197. q) Takasu, M.; Yamamoto, H. *Synlett* **1990**, 194. r) Corey, E. J.; Loh, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966. s) Corey, E. J.; Loh, T.-P. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3979. t) Corey, E. J.; Guzman-Perez, A.; Loh, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3611. u) Marshall, J. A.; Xie, S. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2987. Concernant le catalyseur chiral CAB ('chiral acyloxyborane'), voir: v) Furuta, K.; Miwa, Y.; Iwanaga, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6254. w) Furuta, K.; Shimizu, S.; Miwa, Y.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481. x) Furuta, K.; Kanematsu, A.; Yamamoto, H.; Takaoka, S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7231. y) Ishihara, K.; Gao, Q.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6917.

[91] Corey, E. J.; Cywin, C. L. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7372.

[92] Pour des utilisations du catalyseur chiral CAB dans des réactions de type aldol, voir: a) Ishihara, K.; Maruyama, T.; Mouri, M.; Gao, Q.; Furuta, K.; Yamamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3483. Dans des réactions d'hétéro Diels-Alder, voir: b) Gao, Q.; Maruyama, T.; Mouri, M.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1951. Dans des réactions d'allylation d'aldéhydes de type Sakurai-Hosomi, voir: c) Ishihara, K.; Mouri, M.; Gao, Q.; Maruyama, T.; Furuta, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11490. Dans des réactions d'allylation d'aldéhydes avec des allylstannanes, voir: d) Marshall, J. A.; Tang, Y. *Synlett* **1992**, 653.

- [93] Itsuno, S.; Kamahori, K.; Watanabe, K.; Koizumi, T.; Ito, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 523.
- [94] Kobayashi, S.; Ishitani, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4083.
- [95] a) Evans, D. A.; Miller, S. J.; Lectka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460. b) Evans, D. A.; Lectka, T.; Miller, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7027.
- [96] Corey, E. J.; Imai, N.; Zhang, H.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728.
- [97] Khiar, N.; Fernández, I.; Alcudia, F. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 123.
- [98] Corey, E. J.; Weinshenker, N. M.; Schaaf, T. K.; Huber, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5675.
- [99] Mellor, J. M.; Webb, C. F. *J. C. S. Perkin II* **1974**, *17*.
- [100] Concernant la sélectivité endo de diénophiles méthyle substitués, voir réf. [111].
- [101] Paquette, L. A.; Doecke, C. W.; Kearney, F. R.; Drake, A. F.; Mason, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7228.
- [102] Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801.
- [103] Durig, V. R.; Qiu, J.; Dehoff, B.; Littler, J. S. *Spectrochim. Acta* **1986**, *42A*, 89.
- [104] Corey, E. J.; Loh, T.-P.; Sarshar, S.; Azimiora, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6945.
- [105] Seeman, J. I. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83.
- [106] Shriver, D. F.: Drezdon, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986.
- [107] Roebuck, A.; Adkins, H. *Organic Syntheses Collective*, John Wiley & Sons: New York, 1955, Vol. 3, p. 217.
- [108] a) Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed., Longman Scientific & Technical: New York, 1989, p. 464. b) *ibid*, p. 1122.
- [109] Gilman, H.; Cartledge, F. K. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.
- [110] Dilling, W. L.; Kroening, R. D.; Little, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 928.
- [111] Kokube, Y.; Fueno, T.; Furukawa, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6548.
- [112] Chow, Y. L.; Bakker, B. H. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2268.
- [113] Dowd, P.; Weber, W. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4774.
- [114] Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

[115]  $(C_6F_5)_2MgBr$  peut être aussi préparé à partir de  $C_6F_5Br$  et  $EtMgBr$ : Respass, W. L.; Tamborski, C. J. *Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 619.





