

Table des matières

ABREVIATIONS	1
AVANT-PROPOS	3
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....	5
A. PROPRIETES ET UTILISATION DES PHOSPHAMETALLOCENES	5
<i>A.1. Propriétés du phosphore à l'état d'hybridation sp^2</i>	<i>6</i>
<i>A.2. Coordination du ligand phospholyle.....</i>	<i>8</i>
A.2.1. Coordination η^5	8
A.2.2. Coordination η^1	8
A.2.3. Coordination d'autres orbitales des phosphoferrocènes	9
<i>A.3. Intérêt des phosphamétallocènes</i>	<i>10</i>
A.3.1. Autres composés à phosphore sp^2	10
A.3.2. Phosphamétallocènes	12
B. SYNTHESE ET ELABORATION DES PHOSPHAMETALLOCENES.....	15
<i>B.1. Précurseurs.....</i>	<i>15</i>
B.1.1. Synthèse des phospholes	15
B.1.2. Anions phospholures.....	16
<i>B.2. Synthèse des phosphamétallocènes.....</i>	<i>20</i>
B.2.1. Obtention du ligand phospholyle dans la sphère de coordination d'un métal de transition	20
B.2.2. Synthèse de phosphamétallocènes à partir de phospholures.....	21
<i>B.3. Réactivité fondamentale des phosphamétallocènes.....</i>	<i>24</i>
B.3.1. Vis-à-vis des bases et nucléophiles	24
B.3.2. Vis-à-vis des électrophiles	25
<i>B.4. Elaboration plus poussée des phosphamétallocènes</i>	<i>27</i>
B.4.1. Obtention de phosphamétallocènes énantiopurs, résolution de la chiralité plane	27
B.4.2. Méthodes d'élaboration de ligands multidentés à base de phosphamétallocènes	29
C. PRESENTATION DU SUJET	30
<i>C.1. Ligands énantiopurs à base de phosphamétallocènes.....</i>	<i>31</i>
<i>C.2. Phosphamétallocènes bifonctionnels et applications en synthèse.....</i>	<i>32</i>
D. REFERENCES.....	33

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE PHOSPHAMETALLOCÈNES ESTER DE (-)-MENTHYLE, NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS 41

A. NOUVELLES SYNTHÈSES DE PHOSPHAMETALLOCÈNES 2-(CARBOXY-(-)-MENTHYLE)	41
A.1. Introduction	41
A.2. Optimisation de la synthèse des 2-(carboxy-(-)-menthyl)- phosphoferrocènes	43
A.3. Transmétallation des phospholures au cuivre (I)	45
A.3.1. Synthèse d'un phospharuthénocène	46
A.3.2. Synthèse de dérivés de sels de phosphacobaltocéniums	47
B. CATALYSE ENANTIOSELECTIVE : LIGANDS 2-METHYLPHOSPHINE-PHOSPHARUTHENOCÈNE	51
B.1. Introduction	52
B.1.1. Cation phospharuthénocène-2-méthylum	52
B.1.2. Etude précédente en hydrogénation asymétrique	54
B.2. Synthèse des ligands à pont substitué	55
B.2.1. Ligand à pont monométhylé	56
B.2.2. Ligand à pont diméthylé	57
B.3. Hydrogénation asymétrique d' α -énamides	60
C. TENTATIVE DE SYNTHÈSE D'UN PHOSPHAMETALLOCÈNE 2-MÉTALLE	61
D. CONCLUSION	63
E. RÉFÉRENCES	65

CHAPITRE III : LIGANDS CÉTONE-BIS(HETEROMETALLOCÈNE) ENANTIOPURS..... 67

A. INTRODUCTION	67
B. LIGANDS CÉTONE-BIS(PHOSPHAMETALLOCÈNE)	69
B.1. Stratégie de synthèse	70
B.2. Phospholures 2-(2'-acyl-phosphamétallocène)	72
B.2.1. Synthèse	72
B.2.2. Conformation de la structure cétone phosphamétallocène-phospholure	73
B.3. Coordination de la cétone-phosphamétallocène-phospholure aux métaux de transition	75
B.3.1. Coordination directe à des précurseurs de phosphamétallocènes	75
B.3.2. Synthèse sélective « template » de ligands cétone-bis(phosphamétallocène) chélatants	80
B.4. Complexes du ligand cétone-bis(phosphamétallocène)	82
B.4.1. Coordination du ligand cétone-bis(phosphamétallocène)	82
B.4.2. Comparaison structurale des complexes	86
B.5. Tests en catalyse énantiosélective	89
B.5.1. Hydrogénation du méthyl-N-acétylcinnamate (MAC)	89
B.5.2. Acide de Lewis à un site de coordination	90
B.5.3. Hydroamination au palladium	93
C. LIGANDS CÉTONE-BIS(HETERORUTHENOCÈNE) PN ET NN	93
C.1. Synthèse	94
C.1.1. Premières études	94
C.1.2. Ligand PN et NN énantion purs	96
C.2. Test en catalyse énantiosélective	98
C.2.1. Alkylation allylique	98

C.2.2. Réaction de Kinugasa	99
D. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	102
E. REFERENCES	104
CHAPITRE IV : PHOSPHAMETALLOCENES 2,5-BIFONCTIONNELS.....	107
A. INTRODUCTION : BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT L'OBTENTION DE LIGANDS PHOSPHOLYLES 2,5-BIFONCTIONNELS	107
A.1. Cyclisation d'alcynes fonctionnels	108
A.2. Substitutions électrophiles aromatiques	109
A.3. Anions phospholures substitués 2,5-diacyle et 2,5-dicarboxy.....	110
B. 2,5-SILYL-PHOSPHOLURES COMME PRECURSEURS DE 2,5-ACYL-PHOSPHOLURES.....	110
B.1. Bibliographie	111
B.2. Résultats	114
B.2.1. Expérience préliminaire : étude en RMN à température variable.....	114
B.2.2. Synthèse d'un 2,5-diacyl-phosphaferrocène	115
B.3. Etude DFT du mécanisme d'échange silyle/acyle en position 2 d'un phospholure	116
B.3.1. Méthode de modélisation.....	117
B.3.2. Réorganisation du phosphole	118
B.3.3. Désilylation	119
B.3.4. Mécanisme possible de l'échange.....	121
C. PHOSPHAMETALLOCENES 2,5-DIESTER ET 2,2',5,5'-TETRAESTER	122
C.1. Bibliographie.....	122
C.2. Synthèse de 2,2',5,5'-tetraester-1,1'-diphosphaferrocènes	123
C.3. Synthèse de 2,5-diester-phosphamétallocènes (M = Ru, Fe).....	125
C.3.1. Synthèse de 2,5-diester-phosphamétallocènes comportant un coligand Cp*	125
C.3.2. Synthèse d'un 2,5-diester-phosphaferrocène comportant un coligand Cp.....	126
C.4. Réactivité des 2,5-diester-phosphamétallocènes.....	127
C.4.1. Réactivité en milieux basique : réaction d'un 2,5-diester-phospharuthénocène avec KOH.....	127
C.4.2. Réactivité en milieu acide : hydrolyse des 2,5-di(carboxyméthyl)-phosphamétallocènes	129
C.4.3. Obtention de 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétallocènes.....	130
C.4.4. Réduction des 2,5-di(carboxyméthyl)-phosphamétallocènes	131
D. ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE <i>TRIS</i> (PHOSPHA-FERROCENE).....	131
D.1. Synthèse de structures bis(2'-acyl-phospholure)	133
D.1.1. Synthèse	133
D.1.2. Conformation des dianions bis(2'-acyl-phospholure).....	134
D.2. Réactivité des structures bis(phospholure) avec [FeCp*Cl.TMEDA].....	135
D.2.1. Bibliographie	135
D.2.2. Synthèse de <i>tris</i> (phosphaferrocène), rôle du phosphamétallocène central	136
E. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	142
F. REFERENCES	145

CHAPITRE V : MACROCYCLES A BASE DE PHOSPHAMETALLOCENES.....	149
A. INTRODUCTION.....	149
A.1. <i>Macrocycles</i>	149
A.2. <i>Macrocycles phosphorés</i>	150
A.3. <i>Cible</i>	153
B. MACROCYCLE <i>TETRAKIS</i> (PHOSPHOLYLE) : ANALYSE RETROSYNTHETIQUE	154
B.1. <i>Voie « 2+2 »</i>	154
B.2. <i>Voies « 3+1 »</i>	154
B.2.1. Fermeture d'un macrocycle à partir d'un <i>tris</i> (phosphamétallocène).....	155
B.2.2. Fermeture d'un macrocycle à partir d'un 2,5- <i>bis</i> (2'-acyl-phospholure)- phosphamétallocène	156
C. OBTENTION DE MACROCYCLES A 14 CHAINONS	157
C.1. <i>Synthèse de phosphamétallocène-bis(phospholure) adaptés à la préparation de macrocycles à phosphores sp^2</i>	157
C.1.1. Substituants 5',5''-hydrogène	157
C.1.2. Substituants 5',5''-TBS.....	158
C.2. <i>Fermeture du macrocycle</i>	159
C.3. <i>Réactivité élémentaire des 1-acyl-phospholes macrocycliques</i>	162
D. OBTENTION DE MACROCYCLES A 16 CHAINONS	163
D.1. <i>Réarrangement des macrocycles silylés à 14 chainons en macrocycles à 16 chainons</i>	163
D.1.1. Macrocycle <i>tris</i> (phospholyle).....	163
D.1.2. Macrocycles <i>tétrakis</i> (phospholyle)	164
D.2. <i>Mécanisme du réarrangement</i>	166
D.3. <i>Coordination</i>	167
E. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	171
F. RÉFÉRENCES	173
CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE	175
A. PRECURSEURS	176
B. CHAPITRE II.....	177
C. CHAPITRE III.....	181
D. CHAPITRE IV	190
E. CHAPITRE V.....	201
F. PROTOCOLES CATALYTIQUES :	205
G. RÉFÉRENCES	207
ANNEXE 1 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	209
A. CHAPITRE II.....	209
A.1. <i>II-6a+II-6b</i>	209
A.2. <i>(R_{Mc})-II-6b</i>	215
A.3. <i>(R_{Mc})-II-9</i>	219
A.4. <i>(R_{Mc})-II-28</i>	224
A.5. <i>II-35</i>	229
B. CHAPITRE III.....	232
B.1. <i>(R_{Mo}R_{Mc})-III-23</i>	232

B.2. ($R_{Mc}R_{Mc}$)-III-24	237
B.3. rac- III-25	242
B.4. rac-III-32	246
B.5. ($R_{Rc}R_{Fc}$)-III-33.....	250
B.6. ($S_{Mc}S_{Mc}$)-III-36.....	255
B.7. méso-III-47.....	259
B.8. ($R_{Mc}R_{Mc}$)-III-51	262
C. CHAPITRE IV	265
C.1. IV-39	265
C.2. IV-47	268
C.3. IV-48	271
C.4. IV-51	275
C.5. IV-67	277
C.6. Rac-IV-68	282
D. CHAPITRE V	288
D.1. V-25.....	288
D.2. V-29a.....	297
D.3. V-30.....	301
ANNEXE 2 : GEOMETRIES OPTIMISEES.....	305

Abréviations

18C6	18 crown 6 : 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane
acac	acétylacétonate
BOX	<i>bis</i> (oxazoline)
BSA	N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide
Bu	<i>n</i> -butyle
CCM	chromatographie sur couche mince
COD	cycloocta-1,5-diène
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle
Cp ^{ttt}	1,2,4-tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadiényle
DCM	dichlorométhane
<i>de</i>	excès diastéréoisomérique
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DME	éthylène glycol diméthyléther
DMPLi	3,4-diméthylphospholure de lithium (DMPK : de potassium)
<i>ee</i>	excès énantiomérique
éther	sauf mention contraire, diéthyléther
Et	éthyle
Fc	ferrocényle
GC	chromatographie en phase gazeuse
HOMO	plus haute orbitale doublement occupée
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyle
IR	spectroscopie infra rouge
LDA	lithium diisopropylamide
LUMO	plus basse orbitale vacante
Mc	métallocène
Me	méthyle
Ment	(-)-menthyle
Mes	2,4,6-triméthylphényle
Mes*	2,4,6-tri(<i>tert</i> -butyl)phényle
MsO	méthanesulfonyle
MS	spectrométrie de masse

Ph	phényle
DMPLi	1-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium
ppm	parties par million
R_{Mc} et S_{Mc}	configurations absolues de la chiralité plane des métallocènes. ¹
RMN	résonance magnétique nucléaire
SOMO	orbitale occupée par un électron
TA	température ambiante
TBS	(<i>tert</i> -butyl)diméthylsilyle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
TFA	acide trifluoroacétique
TfOH	acide trifluorométhanesulfonique
THF	tétrahydrofurane
TiPS	tri(<i>iso</i> -propyle)silyle
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine
TMS	triméthylsilyle
TS	état de transition
ve	électrons de valences

Avant-propos

"J'avoue avec sincérité que ces reproches peuvent être fondés ; je crois aussi qu'il me serait possible d'y répondre, et même sans excéder la longueur d'une préface. Mais on doit sentir que pour qu'il fût nécessaire de répondre à tout, il faudrait que l'ouvrage ne pût répondre à rien ; et que si j'en avais jugé ainsi, j'aurais supprimé à la fois la préface et le livre."

C. de Laclos, *Les liaisons dangereuses*, préface.

Cette thèse traite essentiellement de l'élaboration de ligands multidentés et de macrocycles à base d'anions phospholures et de phosphamétalloènes du groupe VIII. Notre approche se concentrant sur l'exploration du potentiel de ces composés en synthèse de ligands, nous avons privilégié l'emploi des phosphamétalloènes les plus stables et versatiles en chimie d'élaboration (ferrocènes et ruthénocènes).

La chimie de coordination et les capacités en catalyse des nouveaux ligands ont été explorées de façon succincte, pour valider, en première approche, les capacités des nouvelles structures obtenues. Il faut souligner que ce travail ne vise pas spécialement à démontrer le potentiel des phosphamétalloènes en catalyse (ce qui, comme on le verra, est déjà fait) ni à optimiser des systèmes catalytiques grâce à l'emploi de ce type de ligands, mais à développer des voies d'élaboration originales pour la construction de nouvelles structures.

En effet, les méthodes fondamentales d'élaboration sont encore peu nombreuses dans la littérature, ce qui limite les ligands envisageables. La recherche de telles méthodes est menée dans notre équipe depuis déjà quelques années et ce travail s'inscrit donc dans la continuité de celui d'autres collaborateurs – notamment Jürgen Klankermayer, Nicolas Seeboth et Marek Stankevič – dont certains résultats fondamentaux concernant la réactivité des phosphamétalloènes du groupe VIII seront largement exploités dans la recherche et l'utilisation de briques élémentaires pour la synthèse de ligands.

Nous avons ici fait le choix de pousser le plus loin possible la stratégie de synthèse de phosphamétalloènes reposant sur l'obtention de phospholures élaborés, en les fonctionnalisant notamment avec des groupements comportant déjà des phosphamétalloènes, pour générer des structures *multi*(phosphamétalloène).

L'exposé est divisé en cinq chapitres principaux :

Le premier présente la bibliographie concernant l'utilisation et la synthèse des phosphamétallocènes.

Le second décrit les développements que ce travail a apportés aux méthodes fondamentales d'obtention et d'élaboration de phosphamétallocènes énantipurs. Il donne également une illustration des possibilités offertes par ces méthodes dans une étude catalytique.

Le troisième traite de la synthèse, de la chimie de coordination et de la mise en œuvre en catalyse asymétrique de ligands *bis*(hétérométallocène) énantipurs comportant un pont cétone.

Le quatrième porte sur l'obtention de phosphamétallocènes 2,5-bifonctionnels comportant des groupements esters et acyles. Il décrit notamment la synthèse de *tris*(phosphaferrocène).

Le cinquième se penche sur la synthèse de structures macrocycliques incorporant trois ou quatre atomes de phosphores sp^2 , à partir de phosphamétallocènes bifonctionnels.

Chapitre I

Bibliographie

A. Propriétés et utilisation des phosphamétalloènes

En chimie de coordination, l'utilisation d'un atome d'azote hybridé sp^2 s'est avéré d'un intérêt majeur, générant des familles de ligands incontournables : bipyridines, porphyrines, oxazolines, *etc.* La combinaison des propriétés fournies par ces systèmes (LUMO assez basse en énergie, rigidité configurationnelle résultant de la liaison C=N double) rend ces ligands très utiles dans plusieurs domaines comme, par exemple, en catalyse acide de Lewis (Schéma I-1),² ou en photochimie ($Ru(Bipy)_3$,³ chlorophylle, *etc.*). L'azote sp^2 est de plus particulièrement utilisé pour élaborer des ligands chiraux. De nombreuses structures multidentates comportant des atomes d'azote sp^2 sont en effet aisément accessibles à partir du « pool chiral », notamment les imines (salens chiraux)⁴⁻⁶ et les oxazolines (BOX,^{7,8} PyBOX,⁹ PHOX,¹⁰ *etc.*). Ces ligands sont très largement utilisés en catalyse asymétrique et peuvent être employés dans des transformations extrêmement sophistiquées :

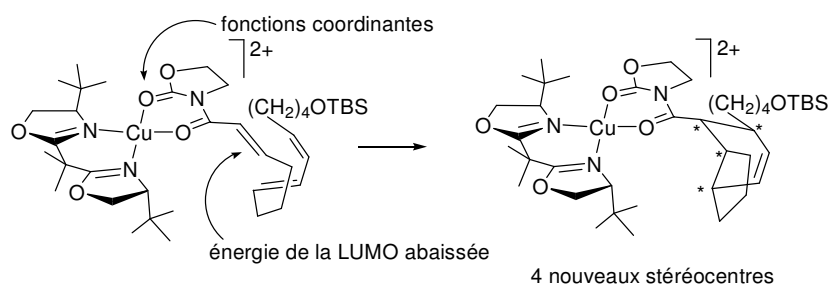


Schéma I-1 : Exemple de catalyse acide de Lewis par un complexe BOX-cuivre(II)²

Le phosphore est par contre nettement moins répandu à l'état d'hybridation sp^2 , bien qu'il soit omniprésent en chimie de coordination à l'état d'hybridation sp^3 , grâce à sa paire libre diffuse et polarisable, particulièrement bien adaptée à la coordination de métaux de transition mous. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Elle s'intéresse à la synthèse, au développement et aux applications

de nouvelles entités à phosphore sp^2 , éventuellement chirales, et à leur incorporation dans de nouvelles structures simples de ligands, chélatantes et macrocycliques.

A.1. Propriétés du phosphore à l'état d'hybridation sp^2

Jusqu'aux années 60, la loi admise sous le nom de « règle de la double liaison »^{11,12} indiquait que seuls les éléments de la seconde période pouvaient former de véritables liaisons multiples. Cette règle fut mise en défaut en 1961 par la synthèse du premier phosphaalcyne¹³ (instable à température ambiante). Suivront de nombreux composés stables des éléments du groupe principal et de transition notamment, en ce qui concerne le phosphore, les premier(e)s phosphinine¹⁴ (1966), iminophosphine¹⁵ (1973), phosphaalcène^{16,17} (1976), phosphaalcyne¹⁸ (1981) et diphosphène¹⁹ (1983) stables.

Le phosphore étant en troisième période, ses dérivés sp^2 ne sont pas soumis aux règles de Woodward-Hoffman et peuvent donc dimériser spontanément par cycloaddition [2+2]. Ils sont polarisés^a et la liaison π P=C est plus faible (45 kcal.mol⁻¹) qu'une liaison π C=C (65 kcal.mol⁻¹).^b Pour éviter l'oligomérisation, ils doivent donc être stabilisés cinétiquement ou thermodynamiquement, par exemple par encombrement important, ou par délocalisation :

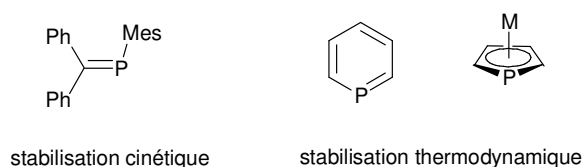


Figure I-1

Les orbitales 3s et 3p étant plus diffuses que les orbitales 2s et 2p, le phosphore comporte une paire libre plus diffuse que l'azote, c'est-à-dire d'un volume et d'une extension spatiale plus importante. De plus, la moins bonne hybridation entre les orbitales 3s et 3p qu'entre les orbitales 2s et 2p, qui résulte d'un moins bon recouvrement spatial,²² implique que la paire libre du phosphore a un plus fort caractère s que son homologue azotée. Elle est donc plus sphérique²³ (moins directionnelle) et les liaisons autour du phosphore ont un plus fort caractère p, ce qui diminue les angles entre ces liaisons par rapport aux composés azotés. Pour les espèces sp^3 , ce fort caractère s de la paire libre est à l'origine de la plus grande barrière d'inversion des phosphines (environ 30 kcal.mol⁻¹)²⁴ par rapport aux amines (6-10 kcal.mol⁻¹), car l'hybridation p de la paire libre dans l'état de transition est difficile à atteindre. Ceci est également à l'origine du fait que contrairement aux pyrroles, aromatiques et plans, les phospholes comportent un phosphore sp^3 pyramidal et sont peu aromatiques,^c la délocalisation de la paire libre n'apportant pas un gain énergétique suffisant pour compenser la réhybridation sp^2 du phosphore dans la conformation plane.²⁸

^a Cette polarisation $P(\delta^+)-C(\delta^-)$ est relativement faible. Le carbone a une plus grande électronégativité σ que le phosphore, mais l'électronégativité π est inversée.²⁰ Cela entraîne certains parallèles entre les propriétés du phosphore sp^2 et du carbone sp^2 , ayant amené parfois l'utilisation du terme « carbon copy »²¹ pour désigner le phosphore sp^2 .

^b La formation d'une liaison σ P-C (70 kcal.mol⁻¹) par oligomérisation est donc encore plus favorable que pour les doubles liaisons carbonées (énergie de la liaison C-C : 83 kcal.mol⁻¹).

^c Environ 40 % de l'aromaticité du benzène,²⁵ cette légère aromaticité étant d'ailleurs due à une interaction du système diénique avec la liaison σ P-R et non avec la paire libre.²⁶ Mais contrairement aux phosphines, les phospholes s'inversent à température ambiante ($\Delta G^\ddagger = 16$ kcal.mol⁻¹),²⁷ l'état de transition de l'inversion étant aromatique.

Pour les espèces à l'état d'hybridation sp^2 les comparaisons sont similaires. Un simple calcul DFT (B3LYP/6-31G*) permet de comparer des séries de composés sp^2 à base d'alcènes et cyclopentadiénures contenant des atomes de carbone, d'azote et de phosphore. On note la diminution des angles intracycliques autour de l'hétéroatome :

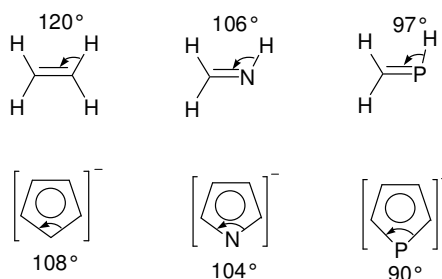


Figure I-2

La forme générale d'un anion phospholure (et d'un ligand phospholyle) est donc légèrement différente de celle d'un cyclopentadiénure ou d'un pyrrolure. L'angle autour du phosphore est plus petit et les liaisons autour de celui-ci plus longues (distance P-C = 1.75 Å contre C-C = 1.45 Å dans le cyclopentadiénure et C-N = 1.36 Å dans le pyrrolure), le phosphore « sort » donc légèrement de la circonférence moyenne du cycle. La comparaison des spécificités des paires libres est apparentée à celle décrite plus haut pour les espèces sp^3 :

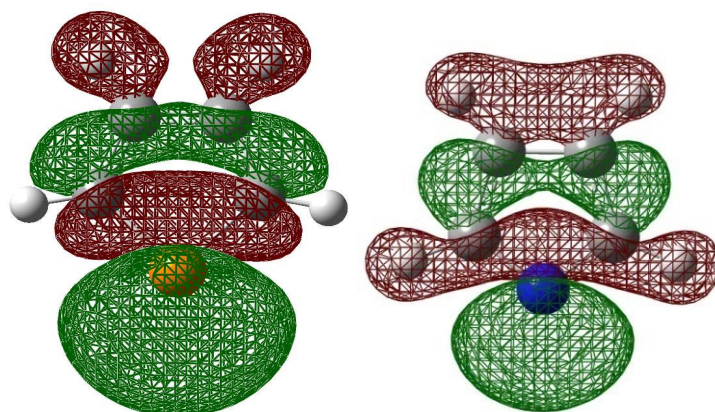


Figure I-3 : représentation de l'orbitale (HOMO -2) correspondant à la paire libre du phospholure (à gauche) et du pyrrolure (à droite), calculés au niveau B3LYP/6-31G*. On note que la paire libre du phospholure est plus étendue et plus sphérique (3s 64 %, 3p 36 %) que celle du pyrrolure (2s 33 %, 2p 67 %).

Le fort caractère s de la paire libre du phosphore sp^2 a également pour conséquence d'abaisser son énergie par rapport à celle de l'azote sp^2 ,²⁹ ce qui donne un plus faible caractère σ -donneur aux ligands. Les orbitales π^* sont également plus basses en énergie, ce qui augmente le caractère π -accepteur. On aura donc un intérêt accru à utiliser le phosphore hybridé sp^2 comme donneur dans des structures multidentées, puisqu'il possède une paire libre encore moins directionnelle et moins σ -donneuse que celle de l'azote sp^2 .

A.2. Coordination du ligand phospholyle

L'anion phospholure donne lieu au ligand phospholyle, formellement anionique, pouvant donner jusqu'à huit électrons. La coordination η^5 via 6 électrons π est à la base des phosphamétallocènes, mais la présence d'une deuxième paire d'électrons non liante sur le phosphore permet une chimie de coordination ; ceci rend la chimie des phospholyles potentiellement plus riche que celle de leurs analogues carbonés, les cyclopentadiényles.

A.2.1. Coordination η^5

En 2003, il était connu des complexes η^5 -phospholyle avec 35 éléments.³⁰ Il est ainsi décrit des complexes η^5 de métaux alcalins et alcalino-terreux, de transition, d'éléments du bloc principal, de lanthanides et d'actinides.³¹⁻³³ Vis-à-vis d'un élément coordonné η^5 , le phospholyle se comporte en première approximation comme un cyclopentadiényle, mais il est légèrement moins π -donneur³⁴ et plus π -accepteur.^{35,36} Ainsi le remplacement d'un cyclopentadiényle par un phospholyle augmente le potentiel d'oxydation du métallocène considéré (par exemple $\Delta E_{ox} = +185$ mV pour un ferrocène³⁵ et $\Delta E_{ox} = +290$ mV pour un cobaltocène³⁶).

Tout comme dans la classe des métallocènes carbonés, il existe des phosphamétallocènes comportant 15, 16, 17, 18, 19 ou 20 électrons de valence. Cependant, la présence d'un atome de phosphore dans le cycle induit la possibilité d'une ou deux coordinations η^1 aux métaux de transition (Schéma I-2). Nous verrons en partie B de ce chapitre qu'une des clefs de la synthèse des phosphamétallocènes est donc le contrôle de la compétition entre ces deux modes de coordination (η^5 et η^1), notamment pour les espèces formellement excédentaires sous la forme métallocène (19, 20 ve) où la coordination η^1 permet de valider le décompte des 18 ve (par exemple dans I-7, Schéma I-2).

A.2.2. Coordination η^1

Un complexe de η^5 -phospholyle comporte encore une paire libre (formellement sp^2) pouvant se coordiner à un second centre métallique. Axée essentiellement dans le plan du cycle phospholyle, son caractère sphérique marqué permet au centre métallique coordonné η^1 de s'éloigner parfois notablement de ce plan.^{23,37} Cette paire libre est basse en énergie : dans un phosphaférocène, par exemple, elle est principalement représentée par l'orbitale HOMO-7, qui se trouve 2.37 eV en dessous de la HOMO.³⁸ Des calculs CDA (charge decomposition analysis) ont confirmé que les phosphaférocènes sont des ligands peu σ -donneurs et assez bons π -accepteurs.^{39,40} La chimie de coordination des phosphamétallocènes et leurs applications en catalyse ont été surtout étudiées en série phosphacymantrène, phosphaférocène et phospharuthénocène, qui sont des ligands stables et versatiles dans cette gamme de propriétés électroniques. Il est ainsi décrit, par exemple, leurs complexes à des centres de Mo (0),⁴¹⁻⁴⁵ W(0),⁴⁶⁻⁴⁹ Fe (0),⁵⁰⁻⁵² Mn (I),⁵³ Re (I),^{53,54} Co (I),⁵⁵ Rh(I),^{38,56-58} Ir (I),⁵⁸ Ni (II)⁵⁵ et (0),⁵⁹ Pd (II) et (0),^{38,59-64} Pt (II),^{38,55} Ru (II),⁶⁵ Cu (I),⁴⁰ Ag (I),^{55,66} Au (I).⁴⁰

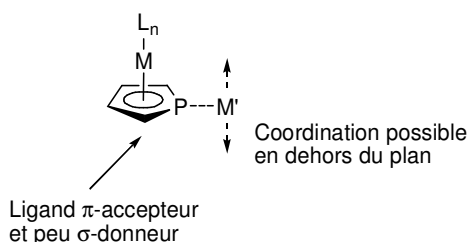


Figure I-4

Le ligand phospholyle peut également se coordonner de façon uniquement η^1 par une ou deux paires d'électrons localisées sur le phosphore. Dans ce dernier cas, il s'agit de composés de type dimères pontés^{67,68} comme **I-2** ou **I-8** (Schéma I-2, voir aussi Schéma I-23 p. 22). Ces composés η^1 peuvent manifester une stabilité cinétique ou thermodynamique, étant souvent précurseurs ou produits d'évolution de composés η^5 . La synthèse du tétraphénylphosphacymantrène **I-3** par Abel⁶⁹ illustre l'évolution possible entre ces différents modes de coordination, via la perte successive de ligands CO sur le manganèse. L'oxydation du complexe *bis*(η^1 -W(CO)₅)⁷⁰ **I-4**, qui provoque le passage d'un tungstène en η^5 , et le phosphanickelocène **I-6** (excédentaire, 20 électrons de valence) qui conduit au complexe η^1 **I-7** à 18 électrons lorsqu'il est traité par PMe₃,⁷¹ sont d'autres exemples significatifs.

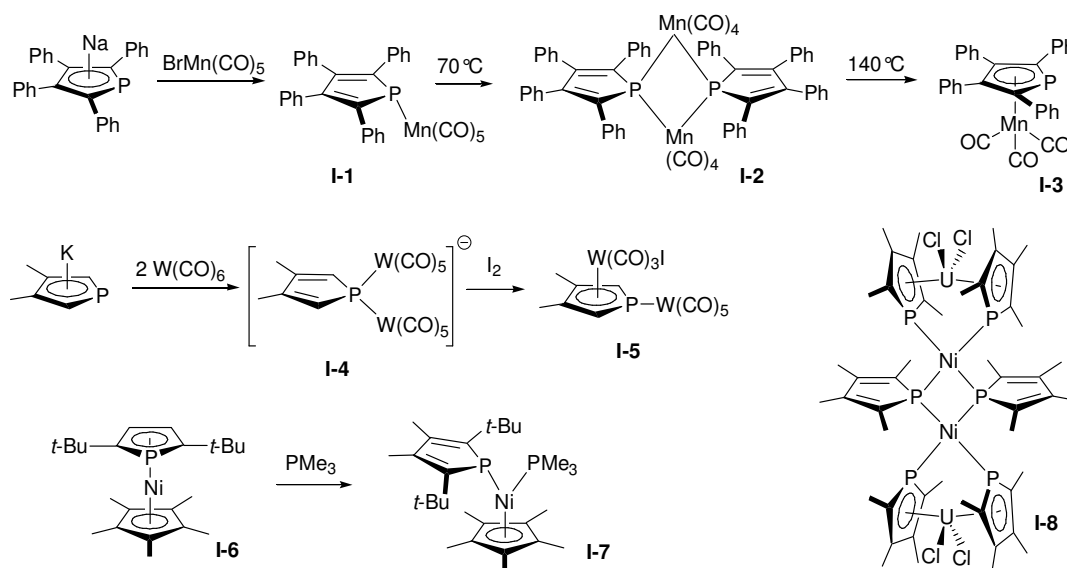
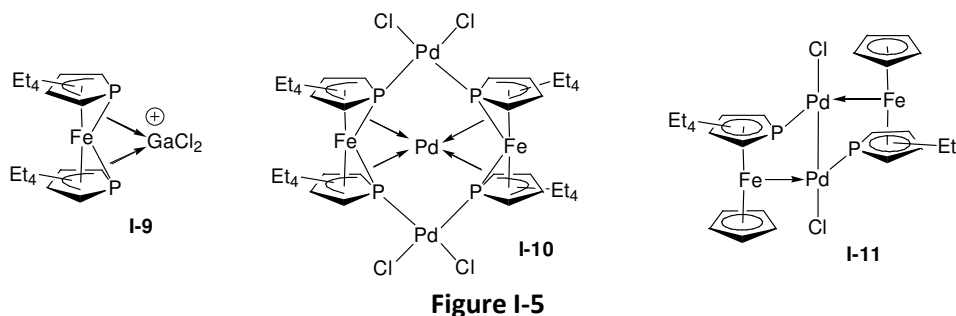


Schéma I-2

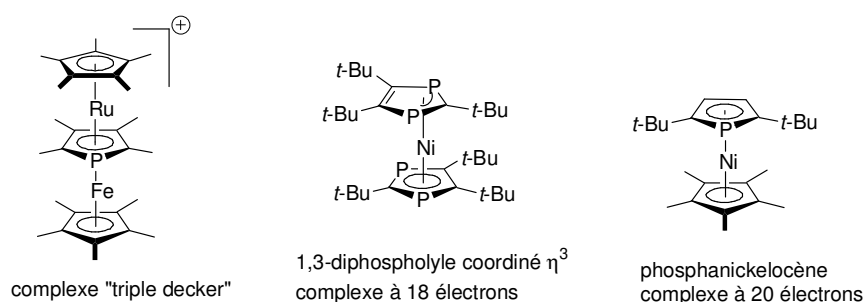
A.2.3. Coordination d'autres orbitales des phosphoferrocènes

L'analyse orbitale des phosphamétalloènes^{23,72,73} montre que la liaison métal-phosphore est souvent plus haute en énergie que le doublet non liant du phosphore ; étant spatialement proche de la paire libre, cette orbitale M-P est susceptible de jouer un rôle dans la chimie de coordination des phosphamétalloènes.⁶⁴ La DFT^{40,74} indique effectivement que certains complexes chélatants de 1,1'-diphosphaferrrocène comme **I-9**⁷⁴ (Figure I-5) impliquent essentiellement une coordination via les liaisons P-Fe. Ceci suggère que la coordination de forts électrophiles peut diminuer la stabilité générale du squelette phosphamétalloène. De plus, une coordination complémentaire via les paires

libres est possible, observée par exemple dans **I-10**.⁶³ Le complexe dimérique de monophosphaferrocène **I-11** a lui été rationalisé par une interaction du palladium avec une orbitale non liante du fer.⁶¹



Enfin, les phospholyles peuvent être coordonnés η^5 - η^5 , ce qui donne des complexes « triple decker ». ^{75,76} Excepté le cas de l'état solide des phospholures de métaux alcalins, ^{38,77} ce mode de coordination est rare. Il est également notable que le mode de coordination η^3 n'a jamais été observé avec les ligands monophospholyles, mais est accessible au 1,3-diphospholyles avec des métaux du groupe 10. ^{78,79} L'ajout d'un second phosphore dans le cycle en fait un ligand à champs plus fort, favorisant une forme η^3 à 18 ve. ⁷¹



A.3. Intérêt des phosphamétalloènes^a

A.3.1. Autres composés à phosphore sp^2

Si leur caractère π -accepteur élevé est l'un des intérêts majeurs des ligands à phosphore sp^2 , il peut dans certains cas poser des problèmes quant à la stabilité de ces espèces : le phosphore peut être notablement électrophile, car le phosphore offre un site pauvre en électrons bien défini sur la périphérie d'un cycle. On prendra deux exemples de cette réactivité vis-à-vis des nucléophiles (Schéma I-3) : les phosphinines, qui forment des anions délocalisés,⁸¹ et les sels de phosphacobaltocéniums, où le centre de cobalt (III) est formellement réduit en cobalt (I) par une réaction redox interne, avec formation d'une espèce neutre.⁸²

^a Une description exhaustive des utilisations des espèces à phosphore sp^2 , et même des phosphamétalloènes, est au-delà des objectifs de cette introduction. Pour une vision plus complète, on pourra consulter les revues suivantes.^{31-33,80} On se contentera ici de donner quelques exemples marquants pour montrer le rôle déjà important et le potentiel des phosphamétalloènes dans ce domaine.

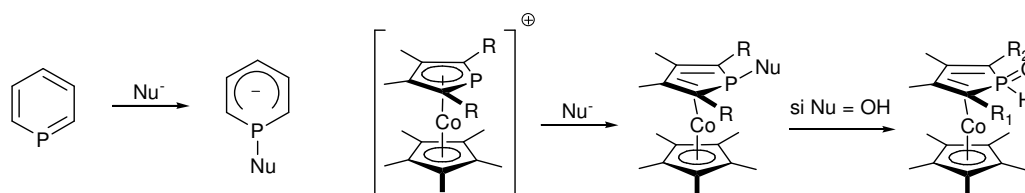


Schéma I-3

Le caractère électrophile des phosphinines a été mis à profit par exemple pour stabiliser des métaux à des degrés d'oxydation bas^{33,83-85} (Schéma I-4) ou des nanoparticules,^{81,86,87} mais en règle générale cette électrophilicité limite leur utilisation en catalyse sous la forme phosphinine proprement dite.^{33,81} En effet, lorsqu'elles sont coordonnées à un métal à un degré d'oxydation relativement haut (comme Pd (II) ou Pt (II)), les phosphinines subissent une attaque électrophile sur le phosphore, même de traces d'eau présentes dans le solvant⁸⁸ (tout comme les sels de phosphacobaltocéniums, qui forment alors des complexes η^4 d'oxyde de phosphore, Schéma I-3). Elles sont donc souvent utilisées comme sources de ligands anioniques^{89,90} ou polycycliques^{91,92} à phosphore sp^3 :

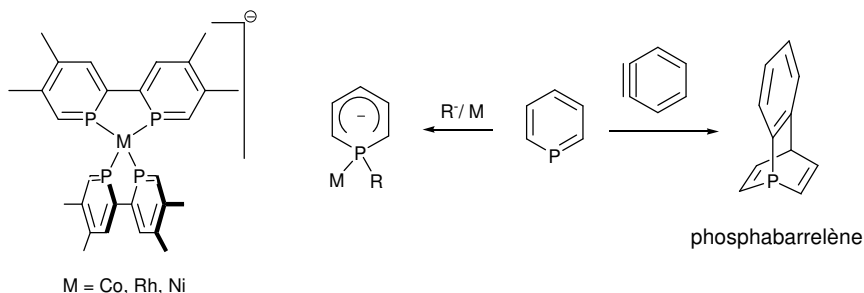


Schéma I-4 : Exemples d'utilisations des phosphinines

Les phosphaalcènes sont souvent stabilisés par un encombrement important.^a En catalyse, les résultats les plus notables ont été obtenus par une structure bidente rigide : 1,2-diaryl-3,4-diphosphinidène cyclobutène (DPCB, Figure I-7).⁹⁷

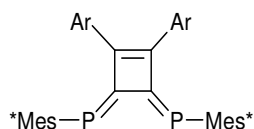


Figure I-7 : Ligand DPCB

Ce type de ligand (ou proligand) s'est montré actif, complexé au palladium, en polymérisation de l'éthylène,⁹⁸ amination et alkylation d'alcools allyliques,⁹⁹ hydroamination de diènes,¹⁰⁰ déprotection d'éthers allyliques (avec une très bonne sélectivité chimique),¹⁰¹ amination de bromures d'aryles¹⁰² et en couplage de Stille.¹⁰³ Complexé au platine (II), le DPCB a également montré son efficacité en formation d'éthers d'énols silylés à partir de cétones.¹⁰⁴ Notons que les phosphaalcènes sont

^a Une autre méthode consiste à les substituer par un groupement π -donneur, comme une amine, conduisant aux phosphaalcènes à polarité inversée.⁹³⁻⁹⁶ Cependant, on réduit ainsi notablement leurs capacités acceptrices.

également des produits de départ pour la synthèse de polymères phosphorés¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ et sont incorporés dans des composés π -conjugués potentiellement intéressants en électronique moléculaire.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

A.3.2. Phosphamétalloènes

Si l'encombrement des phosphaalènes et la forte électrophilicité des phosphinines peuvent être mis à profit, ils restreignent le champ d'application de ces espèces en tant que ligands. La stabilisation du phosphore sp^2 dans un cycle à cinq chaînons (phospholyle) offre donc un certain nombre d'avantages : les phosphamétalloènes peuvent être très stables, peu encombrés et souvent chiraux. Plus généralement, ils offrent de larges possibilités de modulations stériques et électroniques.

Les ligands phospholyles, disponibles avec un schéma de substitution varié et en complexes η^5 avec de très nombreux fragments, présentent un atome de phosphore sp^2 aux propriétés électroniques hautement modulables, tout comme l'encombrement stérique des différentes zones de l'espace autour de celui-ci :

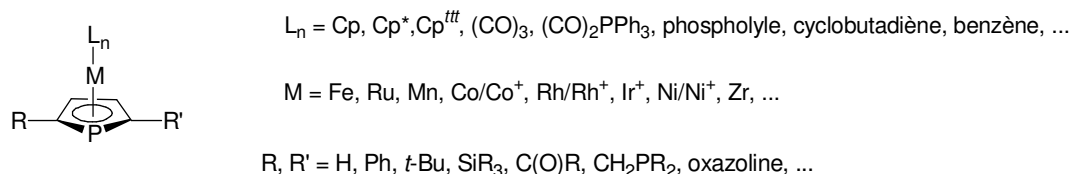


Figure I-8

Or la modularité est cruciale pour optimiser un système catalytique, notamment énantiosélectif, où une faible modification du ligand peut améliorer très nettement l'excès énantiomérique. Cette modularité est donc systématiquement recherchée dans l'industrie, pour permettre une fine optimisation et éventuellement pour contourner des problèmes de brevets.

a) Applications des phosphamétalloènes en coordination et catalyse non asymétrique

Les phosphamétalloènes peuvent être utilisés simplement comme des métalloènes perturbés. Ainsi des dichloro-1,1'-diphosphazirconocènes sont actifs en polymérisation du propène¹¹¹, de l'éthylène¹¹² et en copolymérisation éthylène/hexène.¹¹³ Cependant la coordination du phosphore aux cocatalyseurs de type MAO semble réduire leur activité.¹¹¹

Ils ont également montrés des capacités en organocatalyse, comme base de Lewis : des phosphaférocènes¹¹⁴ et dichloro-1,1'-diphosphazirconocènes¹¹⁵ sont actifs en ouverture d'époxydes en présence de TMSCl. Mais c'est comme ligands pour des métaux de transition qu'ils trouvent le plus d'applications. En dehors de la catalyse asymétrique (traitée section suivante), on peut citer l'utilisations de phosphacymantrènes en hydroformylation¹¹⁶ ou de diphosphaférocènes en couplage de Suzuki⁵⁹ et borylation de Miyaura.⁶¹

Une autre application potentielle serait l'obtention de ligands redox actifs.^{117,118} Les métalloènes carbonés sont déjà employé dans ce domaine : on peut par exemple contrôler l'activité en catalyse de ligands cobaltocène-phosphines,¹¹⁹ salen-férocènes,¹²⁰ ou d'un catalyseur de métathèse comportant des substituants ferrocényles¹²¹ en modifiant l'état d'oxydation des métalloènes. Or, la liaison directe entre l'atome donneur et le métal central dans un phosphamétalloène permet

d'imaginer un contrôle bien plus important des propriétés du phosphore.^{36,71} Il a récemment été obtenu dans notre équipe⁸² un sel de diphosphacobaltocénium **I-12** dont les capacités coordinantes sont modulables en fonction du pH, qui modifie l'état d'hybridation du phosphore :

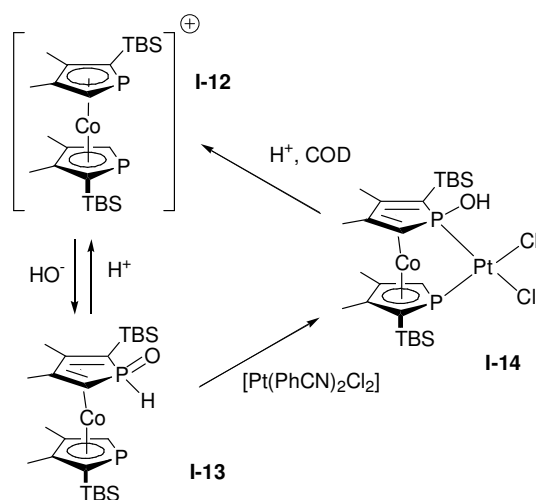


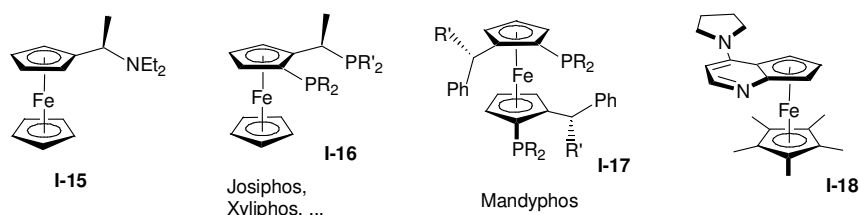
Schéma I-5

En milieu acide, le ligand existe sous forme de sel de diphosphacobaltocénium et comporte deux phosphores sp^2 aux paires libres parallèles et peu donneuses ; il est donc peu apte à la coordination. L'addition d'un ion hydroxyde donne lieu à une forme de base conjuguée, neutre et chélatante, qui se coordine rapidement au platine (II). L'ajout d'acide forme une molécule d'eau, régénère le sel de diphosphacobaltocénium et libère le platine, qui peut être piégé par un ligand faible tel que le 1,5-COD.

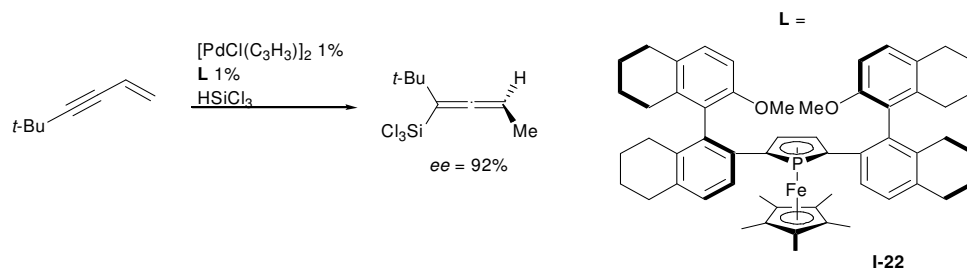
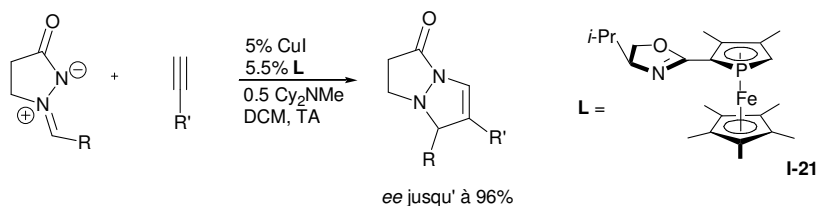
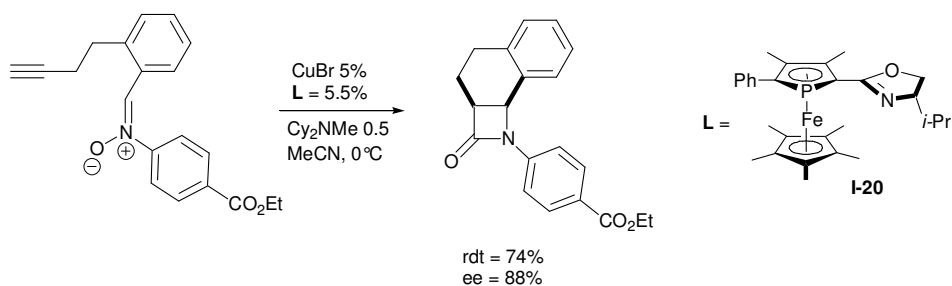
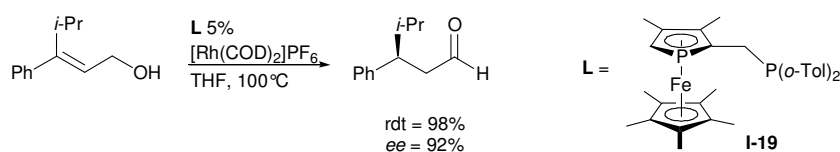
b) Phosphamétallocènes énantioselectifs

Le fait qu'un phosphamétallocène puisse apporter à la fois la source de phosphore sp^2 et la source de chiralité (chiralité plane) est un avantage majeur dans la synthèse de ligands chiraux. Et effectivement, dans la littérature, la catalyse asymétrique avec des ligands à phosphore(s) sp^2 est presque exclusivement cantonnée aux phosphamétallocènes. A notre connaissance, il existe quelques rares exemples de systèmes catalytiques à base de phosphinines comportant des substituants énantioselectifs^{122,123} et un exemple de phosphaalcène énantioselectif¹²⁴ (non testé en catalyse).

Les ligands et organocatalyseurs comportant un motif ferrocène à chiralité plane ont connus de nombreux succès en catalyse asymétrique,¹²⁵ notamment les ligands ferrocène-phosphine dérivés de l'amine d'Ugi **I-15**^{126,127} de type Josiphos,¹²⁸ Xyliphos, etc. (**I-16**) ou Mandyphos (**I-17**)¹²⁹ (Figure I-9). Ils sont utilisés dans l'industrie,¹³⁰⁻¹³⁵ éventuellement pour des synthèses à grande échelle comme celle du Metolachlor¹³⁰ (>10000 t/an) obtenu via une étape d'hydrogénation asymétrique catalysée par un complexe d'iridium de Xyliphos. Quant à l'organocatalyse, Fu a développé des analogues à chiralité plane de DMAP de type **I-18**, bases de Lewis très versatiles en catalyse asymétrique.¹³⁶⁻¹⁴⁰



Introduits il y a seulement une dizaine d'années, quasi-simultanément par Ganter¹⁴¹ puis Fu,¹⁴² les ligands phosphamétallocènes énantio-purs offrent déjà des performances de référence en isomérisation des alcools allyliques (Schéma I-6),^{57,143} en formation de β -lactames par la réaction de Kinugasa (Schéma I-7),¹⁴⁴ en cycloaddition dipolaires (Schéma I-8)¹⁴⁵ et en hydrosilylation des énynes (Schéma I-9).¹⁴⁶



Des phosphamétallocènes énantiopurs ont également été utilisés en hydrogénation des α -énamides au rhodium,^{56,147,148} en alkylation des acétates 1,3- diphenylallyles au palladium,^{42,149-151} et en addition d'organozinciques sur les cétones conjuguées, catalysée au cuivre (I).¹⁵²

B. Synthèse et élaboration des phosphamétallocènes

B.1. Précurseurs

B.1.1. Synthèse des phospholes

La synthèse des phospholes est très bien traitée dans de multiples revues¹⁵³⁻¹⁵⁷ et il n'en sera exposé ici qu'un résumé très concis. La synthèse faisant intervenir les adduits de McCormack¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ de type **I-23** suivie d'une déshydrohalogénéation donne accès à divers phospholes peu substitués à partir de diènes. Le 1-phényl-3,4-diméthyl-phosphole **I-24** a ainsi été préparé à l'échelle de 30 kg dans l'industrie. Comme dans la plupart des réactions de cyclisation, l'encombrement joue un rôle déterminant et la synthèse est très sensible à la nature des groupements présents sur le diène et sur le phosphore.¹⁵³ Dans les cas où la réaction de McCormack est difficile, l'utilisation d'un cation chorophosphénium $[(i\text{-Pr}_2\text{N})(\text{Cl})\text{P}]^+$ comme source de phosphore s'est avérée payante.¹⁶¹

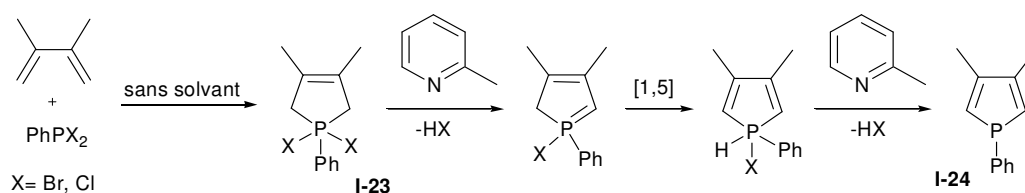


Schéma I-10

Les métallacycles de zirconium¹⁶² ou de titane^{163,164} permettent d'obtenir des phospholes substitués en position 2 et 5, éventuellement dissymétriques,¹⁶⁵ à partir d'alcynes (Schéma I-11). Les chlorophosphines peuvent être utilisées pour effectuer la transmétallation, mais les dérivés bromés donnent de meilleurs résultats.^{166,167} L'iodolyse de ces métallacycles permet, via une synthèse plus longue, l'obtention de phospholes très encombrés non accessibles par la transmétallation directe zirconium-phosphore. (Schéma I-11).¹⁶⁸

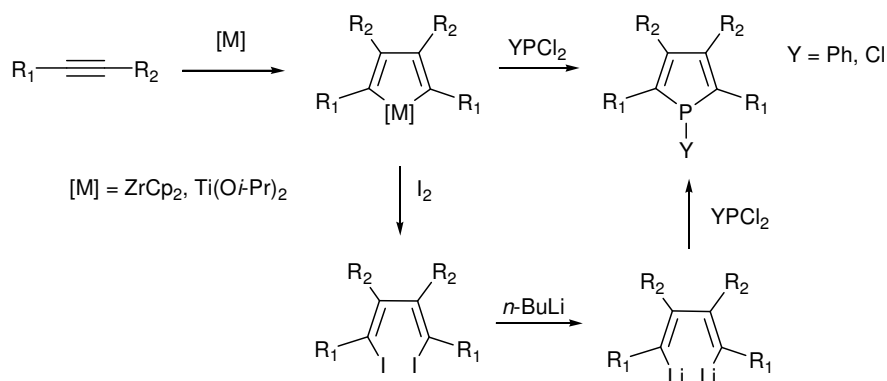


Schéma I-11

Cette méthode a été largement utilisée pour obtenir des phospholes 2,5-disubstitués. Dans le cas des zirconacycles, le coût du ZrCp_2Cl_2 et la grande quantité de solvant nécessaire limitent la quantité de produit accessible ; les protocoles à base de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ sont moins onéreux et permettent l'utilisation d'alcynes terminaux.¹⁶³ Ce passage par la formation d'un métallacycle est la démarche de choix pour obtenir des phospholes 2,5-disilylées^{58,169} et de multiples phospholes 2,5-diaryle hautement élaborés pour l'électronique moléculaire.¹⁷⁰⁻¹⁷⁴

Enfin, les 1,3-dialcynes servent également de précurseurs de phospholes. La méthode, décrite par Märkl,¹⁷⁵ est utilisée notamment pour synthétiser le 1-phényl-2,5-di(*tert*-butyl)phosphole¹⁷⁶ ou des phospholes symétriques comportant des groupements énantio-purs.^{146,177} Les rendements varient de corrects à bons suivant le catalyseur utilisé (base, acide, sel) et l'encombrement des substituants en positions 2 et 5.

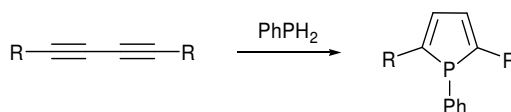


Schéma I-12

D'autres méthodes plus originales d'obtention de phospholes, comme l'expansion du cycle phosphirène^{178,179} ne sont pas détaillées ici.

B.1.2. Anions phospholures

Contrairement aux phospholes, les anions phospholures sont aromatiques, ce qui apporte un avantage thermodynamique à leur formation. On décrit ici l'obtention de phospholures comportant des contre-ions alcalins, qui sont de très bons précurseurs de phosphamétallocènes (on verra cependant que le ligand phospholyle peut également être formé directement dans la sphère de coordination d'un métal de transition, § B.2.1).

De multiples calculs confirment le caractère aromatique des anions phospholures (entre 90 et 100 % de l'aromaticité d'un cyclopentadiénure).^{25,180-183} Ce sont des nucléophiles peu basiques^a sensibles à l'air et à l'humidité qui présentent une très bonne stabilité thermique, et chimique vis-à-vis des nucléophiles. Leur HOMO est une orbitale π_p localisée principalement sur le phosphore, ce qui fait de ce dernier le site d'attaque des électrophiles.^b A de rares exceptions près,^c ces anions sont obtenus à partir de phospholes, par les méthodes qui suivent. Ils peuvent être isolés sous forme solide et stockés en boîte à gants sur de longues périodes.

a) Synthèse d'anions phospholures par clivage alcalin de la liaison PR de phospholes

La coupure par un métal alcalin de la liaison P-R exocyclique d'un phosphole conduit à l'anion phospholure. On peut ainsi couper des liaisons P-Ph,¹⁸⁶ P-Me, P-Cl, P-Br,^{187,188} P-P¹⁸⁹ ou P-CH₂-CH₂-P¹⁹⁰ :

^a Leur pK_a est estimé à 9 dans le DMSO.¹⁸⁴

^b Un contrôle de charge favoriserait l'attaque sur les carbones en α du phosphore. Expérimentalement, il n'a jamais été observé.

^c Comme le couplage d'un phosphore silylé avec un diyne dans la sphère de coordination d'un métal alcalino-terreux.¹⁸⁵

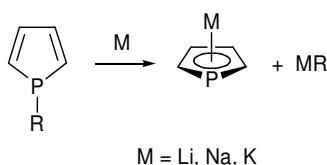


Schéma I-13

A partir de 1,1'-biphospholes, on n'obtient aucun coproduit (sels) ce qui en fait une méthode de choix pour obtenir des phospholures purs. Quand on coupe une liaison P-Ph, le phényllithium généré en quantité stœchiométrique peut être détruit *in situ* par ajout de chlorure de *tert*-butyle.¹⁹¹

b) Synthèse d'anions phospholures par fragmentation *retro-Michael*

Traité par une base forte comme le LDA, un phosphole substitué en position 1 par un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ conduit au phospholure par fragmentation (rétro-Michael).^{192,193} On note que les phospholures peuvent donc jouer le rôle de groupement partant, propriété qui nous intéressera par la suite. Cette méthode est en fait plutôt une protection des phospholures permettant leur purification (par exemple par chromatographie).^a

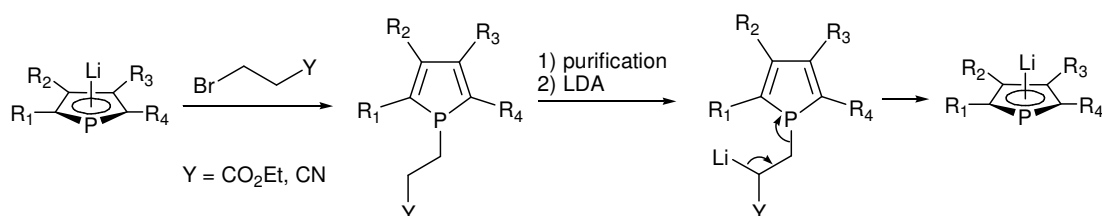


Schéma I-14

c) Fonctionnalisation d'anions phospholures via les phospholes-2H

Comme le phosphore d'un phosphole est pyramidal, la liaison σ exocyclique réagit de manière stabilisante avec le système π diénique pour générer un système π à six électrons. Le substituant sur le phosphore peut donc subir des réarrangements sigmatropiques [1,5], ce qui conduit aux phospholes-2H (et éventuellement -3H).¹⁹⁴

^a Les phospholes ainsi générés, comme la plupart des phospholes, peuvent être eux-mêmes protégés par sulfuration, ce qui permet une purification par chromatographie sur gel de silice.

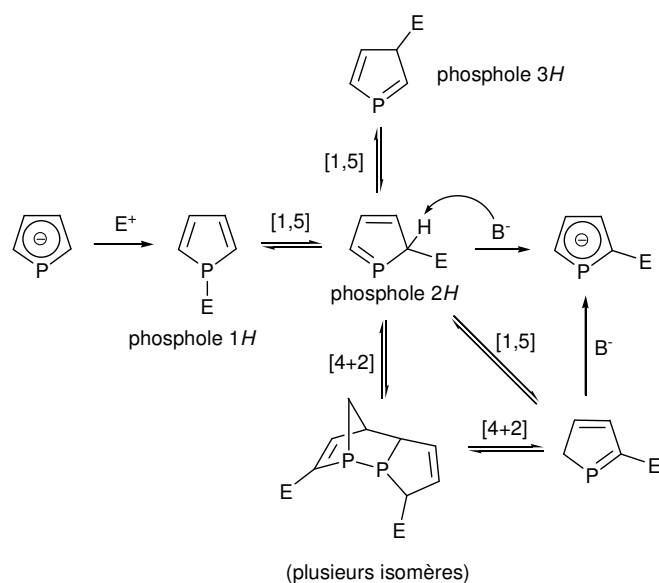


Schéma I-15

En général trop peu encombrés pour être stables^a (une double liaison P=C non stabilisée a une forte propension à l'oligomérisation, cf. § A.1), les phospholes-2H réagissent avec eux-mêmes pour former des cyclodimères ou avec un diénophile^b présent en solution. Cette réactivité est telle que les phospholes-3H ne sont que rarement¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ impliqués, ces derniers étant d'ailleurs plus hauts en énergie.^{200,201} Le phosphole-2H intermédiaire et ses cyclodimères sont sensibles aux bases, leur déprotonation conduisant au phospholure 2-fonctionnel (Schéma I-15).

La facilité de la migration sigmatropique dépend de la capacité du substituant à supporter une valence plus élevée dans l'état de transition. Ainsi les acyles,²⁰² silyles^{67,70} et le proton²⁰³ migrent à basse température ; les esters vers 50°C^{204,205} ; les alcynes, vinyles et cyanyles vers 80°C²⁰⁶ ; les aryles entre 110 et 160 °C^{204,207} ; enfin les groupements alkyles, amines, alkoxy, hydroxy et thioxy ne migrent pas (à une température inférieure à celle de dégradation du phosphole).¹⁹⁴ Cette migration [1,5] est rendue plus difficile par l'encombrement des positions 2 et 5.¹⁷⁶

Cette méthode en trois étapes : réaction avec un électrophile - sigmatropie [1,5] - déprotonation, qui permet de fonctionnaliser les carbones en positions 2 et/ou 5 des phospholures, est très versatile et *a priori* assez prévisible. On peut néanmoins rencontrer les deux complications suivantes :

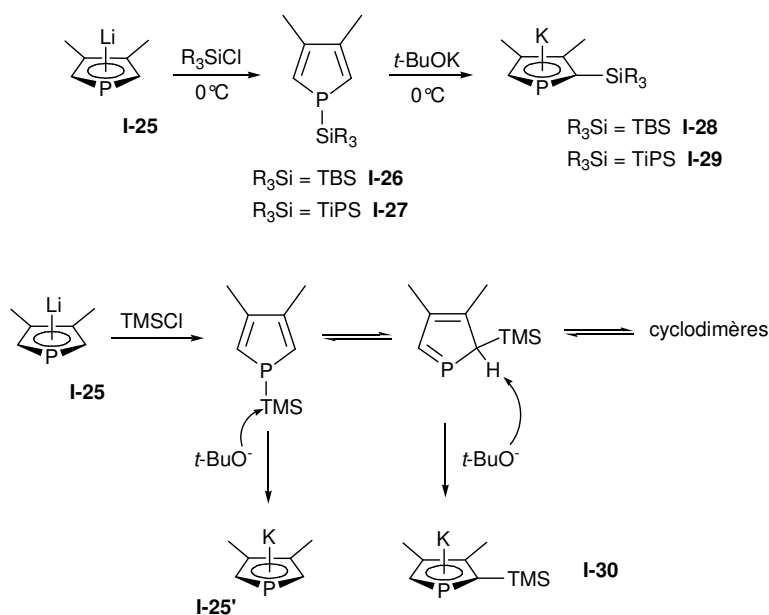
i. Attaque S_N2 de la base sur le substituant du phosphore, cas des groupements silyles

La barrière d'activation de la migration [1,5] des groupements silyles autour du phosphore est assez faible (14.2 kcal.mol⁻¹).¹⁹⁴ Expérimentalement, celui-ci a lieu rapidement à 0°C. Les groupements silyles encombrés semblent cependant défavoriser thermodynamiquement les cyclodimères de phosphole-2H : l'addition de TMSCl sur le DMPLi **I-25** conduit à un mélange de 1-silyl-phosphole et de cyclodimères, mais des chlorosilanes plus encombrés (TBSCl, TiPSCl) conduisent uniquement au 1-silyl-phosphole. Avec ces groupements silyles encombrés, l'ajout de *tert*-butylate de potassium donne alors proprement le 2-silyl-phospholure, l'obtention de l'anion aromatique étant alors la force motrice de la réaction, qui pousse la migration [1,5] (Schéma I-16).⁶⁷

^a Il existe un contre exemple¹⁹⁵

^b Par exemple un alcyne, ce qui forme un phosphanorbornadiène.¹⁹⁶

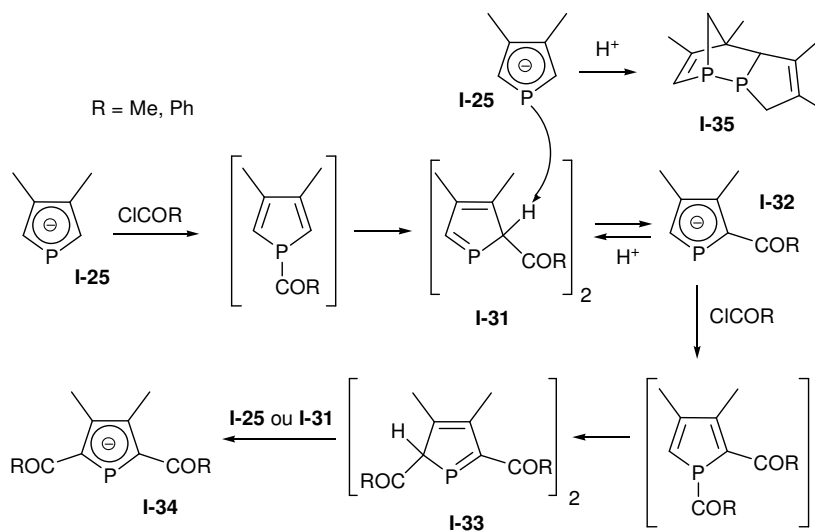
Dans le cas du TMS, le *tert*-butylate est suffisamment nucléophile pour provoquer la désilylation (plus de 50 %) par attaque S_N2 sur le silicium, parallèlement à la déprotonation souhaitée.²⁰⁸ Ceci conduit à un mélange de 2-silyl-phospholure **I-30** et de phospholure **I-25** de départ.^a



Cette réactivité nucléophile du *tert*-butylate, en général peu impliquée dans les autres cas, peut cependant être une source de coproduits avec d'autres groupements, comme les esters.

ii. Intervention du phospholure parent en tant que base

La déprotonation du phosphole-2*H* fonctionnel par le phospholure parent devient un problème si la sigmatropie est facile (rapide à la température à laquelle on additionne l'électrophile) et si le phospholure d'arrivée est nettement moins basique que celui de départ. C'est typiquement le cas quand l'électrophile est un chlorure d'acyle²⁰² :



^a L'utilisation d'une base peu nucléophile (LiHMDS) dans des conditions apolaires (hexane) nous a récemment donné des résultats prometteurs pour éviter cette désilylation.

Par réaction de **I-25** avec un chlorure d'acyle, on obtient un mélange de phospholures mono- et di-acylés **I-32** et **I-34** et de cyclodimères issus de la protonation des phospholures **I-25** et **I-32**. Des pistes plutôt contradictoires ont été proposées pour pallier ce problème^a :

- L'ajout de l'acyle à froid,^{209,210} pour empêcher la sigmatropie ; ou au contraire à chaud,²¹¹ pour consommer rapidement le phospholure en solution.
- L'utilisation du phospholure de départ comme base,^{211,212} ce qui nécessite d'en utiliser au moins deux équivalents (pour une mono-acylation).

Les rendements restent cependant modérés, surtout pour effectuer une double acylation (30 %²¹⁰). Cette fonctionnalisation des phospholures par les acyles a été un enjeu important ce travail ; une approche efficace sera proposée au chapitre IV.

B.2. Synthèse des phosphamétallocènes

En toute rigueur, le terme « métallocène » désigne un complexe sandwich comportant un métal et deux ligands cycliques à cinq chaînons. La chimie de certains complexes η^5 -phospholyles étant fortement apparentée à celle des phosphamétallocènes, ce terme les englobe parfois dans ce manuscrit. C'est le cas par exemple des phosphacymantrènes ou des phosphatitanocènes(IV), mais de nombreux autres fragments métalliques forment des complexes η^5 -phospholyles très stables qui n'entrent pas non plus strictement dans cette nomenclature : $\text{Co}(\text{CO})_2$, Co-cyclobutadiène, *etc.*

B.2.1. Obtention du ligand phospholyle dans la sphère de coordination d'un métal de transition

La thermolyse du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole **I-24** (reflux du xylène) en présence de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ conduit au phosphacymantrène **I-36** (80 %).²¹³ Avec $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$, à 160°C,^b on obtient un mélange de **I-37** (21 %) et de **I-38** (13 %).^{214,215} En effet, à cette température, la migration sigmatropique du phényle est possible. Une pression externe de CO (3 bars), ralentissant la formation du métallocène, permet d'augmenter le rendement en **I-38** (45 %).^{214,216}

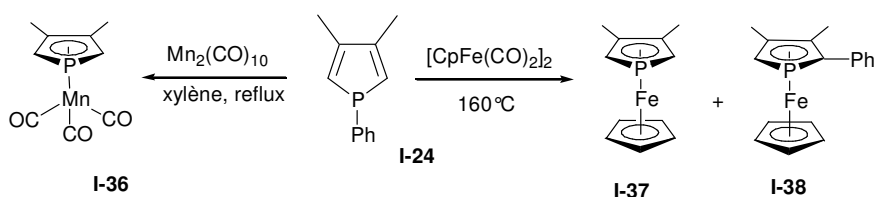


Schéma I-18

La thermolyse de biphospholes a également permis d'obtenir des complexes η^5 -phospholyles.^{176,217-219} Enfin, Niecke^{220,221} a montré qu'on pouvait obtenir un phospholyle par réorganisation du di(*bis*(triméthylsilyl)méthylène)-phosphorane **I-39** avec deux ligands carbonyles, dans la sphère de coordination du fer :

^a Les difficultés rencontrées avec le groupement TMS peuvent également provenir de ce phénomène. L'addition du TMSCl à -78°C est bénéfique.

^b A plus basse température, on obtient un produit cinétique η^1 .²¹⁴

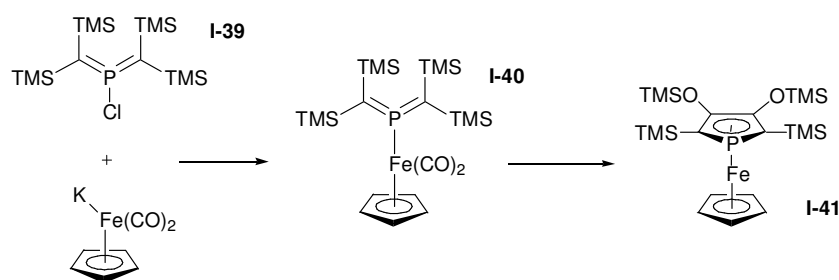


Schéma I-19

B.2.2. Synthèse de phosphamétallocènes à partir de phospholures

Les espèces de fer (II) sont caractéristiques du cas idéal de formation de complexes η^5 -phospholyles à partir de phospholures. La synthèse de phosphaferrrocènes comportant des deuxièmes cycles Cp, ^{222,223} Cp*, ¹⁵² etc. et de diphosphaferrrocènes ²²⁴ ne pose que peu de problèmes particuliers, si ce n'est parfois une faible réactivité du phospholure (cf. chapitre IV)

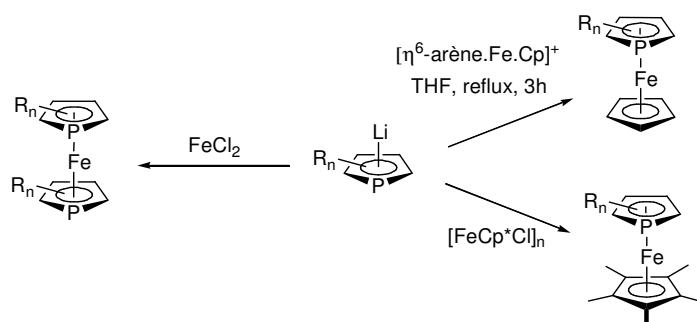


Schéma I-20

De nombreux autres précurseurs métalliques, et particulièrement ceux contenant des centres métalliques durs, peuvent donner simplement des complexes η^5 -phospholyles de cette façon, les deux principaux obstacles étant les suivants :

a) Inconvénients liés à l'oxydation du phospholure

La première chose à éviter est l'oxydation du phospholure en biphosphole (Schéma I-21), ce qui a fréquemment lieu avec des métaux à l'état d'oxydation (III) ^{176,225} ou (IV). ²²⁶

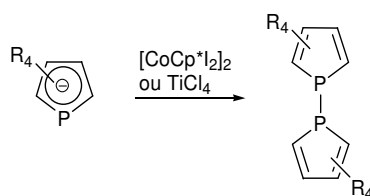


Schéma I-21

Pour contourner ce problème d'oxydation du phospholure, des transmétalements de ce dernier ont donné de bons résultats (au plomb ^{225,227} (Schéma I-24), à l'étain ^{226,228} ou au thallium ²²⁸). Mais au-delà des cas où le métal (Co (III), Rh (III), Ru (III), Ti (IV), ...) oxyde clairement le phospholure en donnant uniquement le biphosphole correspondant, ce phénomène est souvent accusé d'être à l'origine

d'une baisse du rendement de la synthèse des phosphamétallocènes avec les centres métalliques moins oxydant, comme le fer (II), et on ne compte plus les « additifs » ajoutés aux phospholures dans l'intention de moduler leurs propriétés oxydoréductrices et améliorer ainsi les synthèses : MgCl_2 ,²²⁹ AlCl_3 ,²³⁰ ZnX_2 ,²³¹ SnCl_4 , BF_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , SbX_3 ...²³² Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV.

Une autre méthode, lorsque la forme réduite du précurseur métallique est apte à former le phosphamétallocène souhaité (et que celui-ci n'est pas sensible aux réducteurs), est d'ajouter dans le milieu un réducteur apte à couper le biphosphole, comme le lithium²³³ :

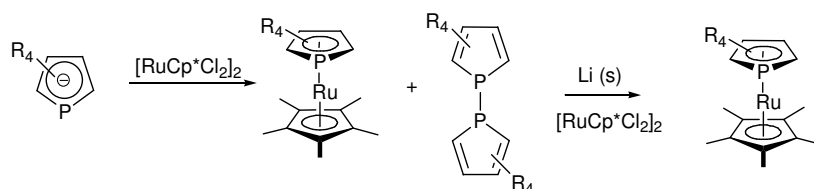


Schéma I-22

b) Inconvénients liés à la coordination η^1 du phospholure

Une autre limitation peut provenir de la formation de complexes η^1 -phospholyle, favorisée avec les métaux mous ou conduisant à des phosphamétallocènes excédentaires en électrons. On obtient alors des dimères pontés μ^2 - η^1 , caractérisés par cristallographie dans les cas du ruthénium (II)⁶⁷ et du nickel (II)⁶⁸ (Schéma I-23) et fortement suspectés dans le cas du cobalt (III).⁸² Il semble que le dimère (toujours à 18 ve) soit un produit cinétique dans le cas du ruthénium (II) (phosphamétallocènes à 18 ve) et thermodynamique dans le cas du cobalt (II) et du nickel (II) (phosphamétallocènes à 19 et 20 ve).

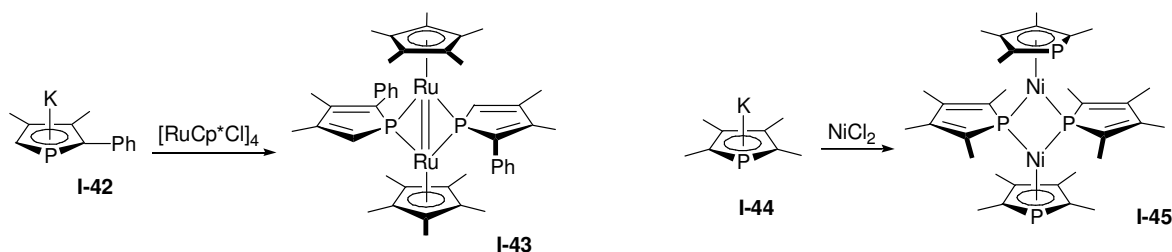


Schéma I-23

Une façon de favoriser la coordination η^5 du phospholyle est alors d'augmenter l'encombrement autour du phosphore et/ou de l'autre ligand Cp du métal pour défavoriser ces dimères.^a Ainsi le 2,5-di(*tert*-butyl)phospholure **I-46**, ou son équivalent synthétique : le 1,1'-diphosphaplombocène **I-47** (qui permet d'éviter l'oxydation décrite ci-dessus), sont des précurseurs versatiles de phosphamétallocènes de métaux de transition tardifs à 18, 19 et 20 ve^{36,71,225,227,234} :

^a Dans le cas du cobalt, ces dimères ont vraisemblablement une géométrie « papillon », défavorisée par l'encombrement de l'un ou l'autre des cycles.⁸²

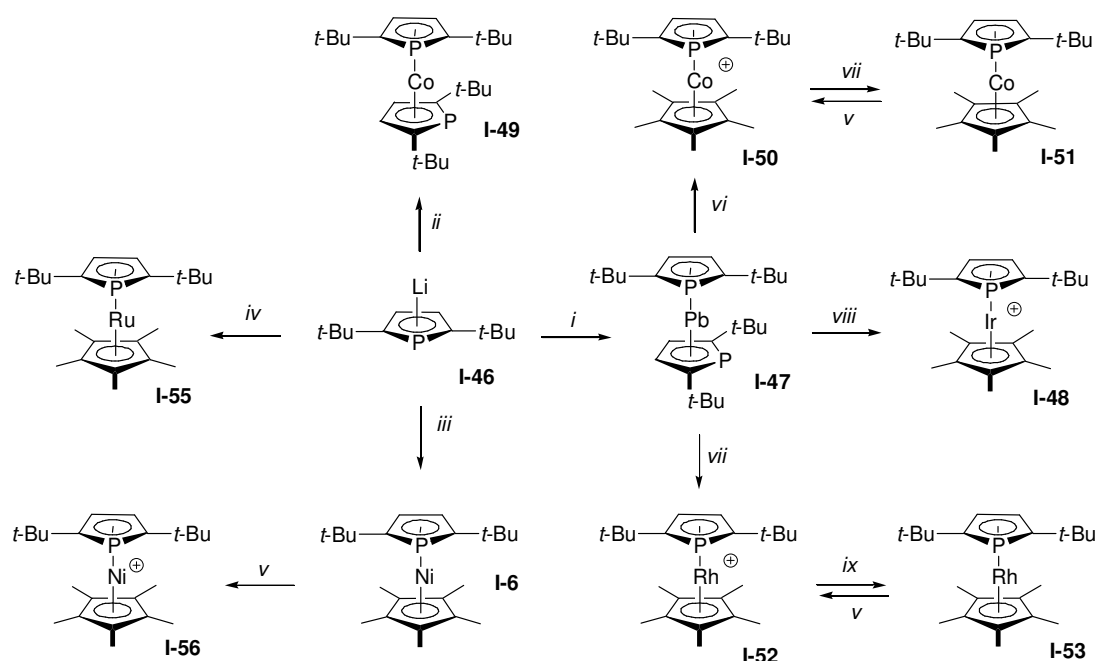


Schéma I-24 : i) $PbCl_2$ (0.5eq); ii) $[Co(acac)_2]$ (0.5eq); iii) $[NiCp^*(acac)]$; iv) $[RuCp^*Cl]_4$ (0.25eq); v) $AgBF_4$; vi) $[CoCp^*I_2]_2$; vii) Mg ; viii) $[IrCp^*Cl_2]_2$; ix) $[CoCp^*_2]$

Cependant, une coordination ultérieure (du phosphamétallocène) est alors également gênée. Encombrer le coligand cyclopentadiényle permet de réduire l'encombrement autour du phosphore, stratégie employée avec succès pour la synthèse de phosphacobaltocènes⁸² (Schéma I-25).

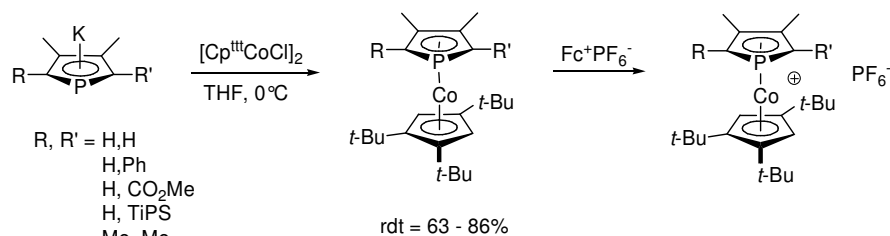
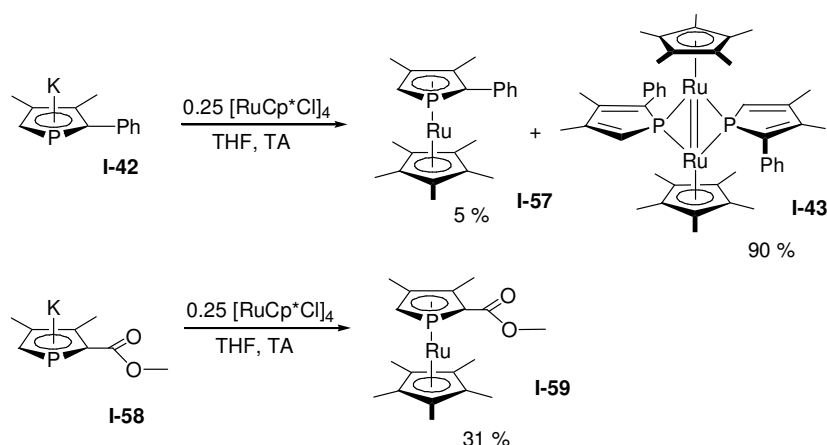


Schéma I-25

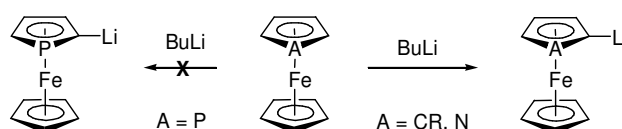
La coordination η^5 peut également être favorisée par des effets électroniques induits par les substituants du cycle phospholye. Il a ainsi été montré qu'un groupement ester favorise la coordination η^5 dans le cas du ruthénium.²⁰⁵ Il est proposé que l'ester réduit la densité de la HOMO sur le phosphore,³⁸ ce qui défavorise cinétiquement l'attaque du phosphore sur le métal, et donc le mode de coordination η^1 :



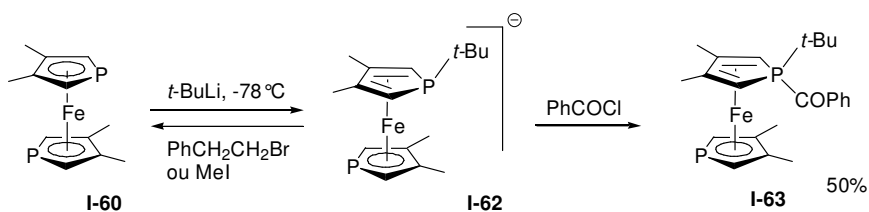
B.3. Réactivité fondamentale des phosphamétallocènes

B.3.1. Vis-à-vis des bases et nucléophiles

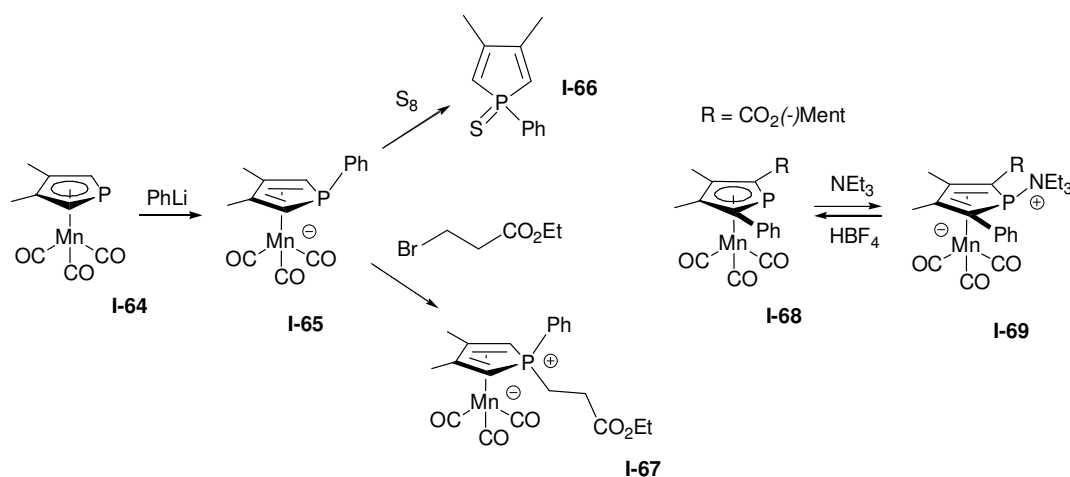
La principale singularité de la chimie d'élaboration des phosphamétallocènes par rapport à celle des métallocènes carbonés et azamétallocènes est l'actuelle impossibilité de la déprotonation du cycle phospholyle par une base forte comme le BuLi. Or c'est probablement la méthode la plus répandue de fonctionnalisation des métallocènes et azamétallocènes.



Les phosphamétallocènes comportent en effet une LUMO dont le coefficient le plus important est sur le phosphore, qui est de plus chargé positivement (environ +0.6 e,⁴⁰ du fait de l'électronégativité supérieure du carbone²³⁵). La réaction du *n*-BuLi, du *t*-BuLi, ou du PhLi^{236,237} avec un phosphaférocène se traduit donc par une attaque nucléophile sur le phosphore. Cette addition d'une base peut être partiellement réversible, ou conduire à des espèces à phosphore quaternarisé, selon la nature de l'électrophile ajouté ensuite (Schéma I-28) ; mais c'est en général une source de dégradation du phosphamétallocène.



Les phosphacymantrènes réagissent également avec le *n*-BuLi et le PhLi.^{238,239} L'ajout de soufre permet même de décoordiner totalement le phosphole (Schéma I-29). Contrairement aux phosphaférocènes, les phosphacymantrènes, nettement plus électrophiles, réagissent avec des nucléophiles plus faibles comme NaOEt, LiNEt₂, NaCN,²³⁸ ou NEt₃.³⁸

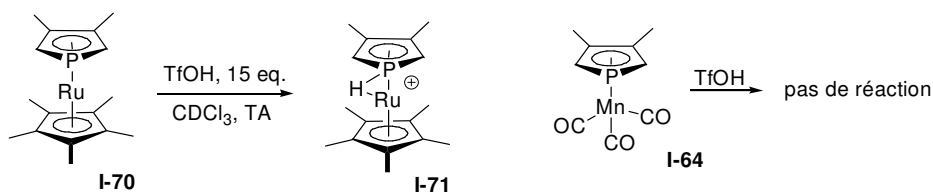


Enfin, les sels de phosphacobaltocéniums, très électrophiles (ils sont chargés positivement et comportent un cobalt (III)), réagissent au niveau du phosphore avec des traces d'eau (Schéma I-3, p.11), un alcoolate, un alkylolithien, ou un ion fluorure.⁸² L'ajout d'acide ou de TMSCl régénère le sel de phosphacobaltocénium, sauf avec les alkylolithiens.

On note une fois de plus la grande gamme de réactivité accessible aux phosphamétallocènes. Ces additions nucléophiles sont souvent réversibles, ce qui permet d'imaginer des applications en organocatalyse. On montrera au chapitre IV que le caractère électrophile des phosphamétallocènes peut être notablement augmenté par des substituants électroattracteurs sur le cycle phospholyle.

B.3.2. Vis-à-vis des électrophiles

La protonation des ferrocènes s'est avérée difficile à interpréter et a le plus souvent été admise comme une protonation du métal ; l'étude la plus récente suggère qu'il s'agit d'une interaction agostique entre le cycle cyclopentadiényle et le métal.²⁴⁰ Une étude théorique et expérimentale récente,²⁴¹ complétant des résultats plus anciens sur les phosphaférocènes,²⁴²⁻²⁴⁴ indique que la protonation du phospharuthénocènes **I-70** conduit également à une espèce agostique **I-71** (Schéma I-30). En RMN ¹H, le proton additionnel sort dans la zone classique des hydrures (-5.82 ppm) et est faiblement couplé avec le phosphore (¹J_{PH} = 10.5 Hz), lui-même déplacé à champ fort en RMN ³¹P (-142.9 ppm, contre -22.2 ppm pour **I-70**). Appuyées par des calculs DFT, ces observations peuvent être interprétées comme une protonation de la liaison P-Ru. Dans les mêmes conditions, un phosphacymantrène classique comme **I-64**, moins riche en électrons, n'est pas protoné.²³⁸



Vis-à-vis d'un certain nombre de substitutions électrophiles aromatiques, les phosphamétallocènes se comportent comme leurs analogues carbonés. Il est ainsi reporté des formylation de Vilsmeier^{147,229,245} (Schéma I-31), acylations de Friedel et Crafts,^{246,247} carboxylations,²⁴⁸ acétoacétylations²⁴⁹ (Schéma I-32) et trifluoroacétylations.¹⁵¹

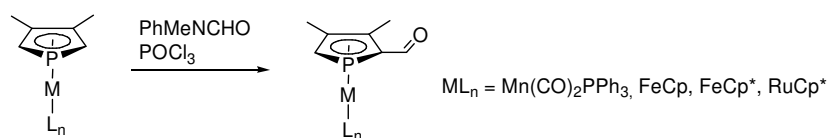


Schéma I-31

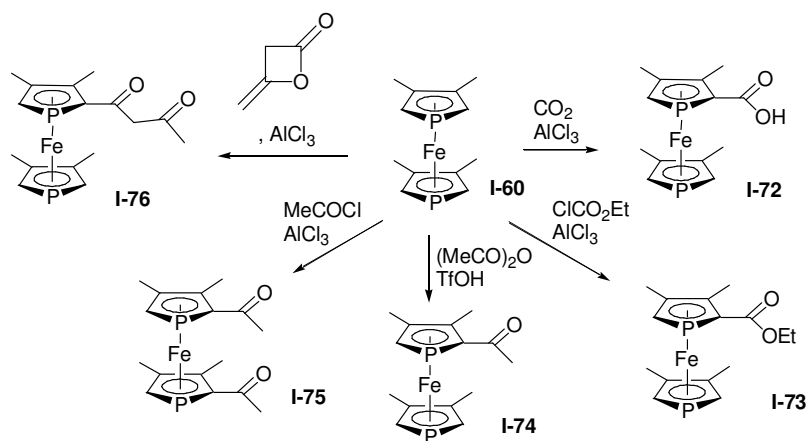


Schéma I-32

Les phosphamétallocènes semblent plus réactifs que leurs analogues carbonés vis-à-vis des substitutions électrophiles^{151,250} et plusieurs éléments indiquent que le phosphore est le premier lieu d'interaction avec l'électrophile :

- Ces substitutions sont toujours sélectives en α du phosphore (quand cette position est libre).
- Avec un mono-phosphaferrocène, potentiellement substituable sur le coligand Cp, l'acylation se fait sélectivement sur le phospholyle (Schéma I-33).^{246,247}
- L'alkylation de Friedel et Crafts n'est pas possible. Un électrophile de type halogénoalcane, comme $PhCH_2Br$,²⁵⁰ dégrade le phosphamétallocène en quaternarisant le phosphore (Schéma I-34). Les électrophiles efficaces semblent donc être ceux capables de migrer sur un phosphore par sigmatropie [1,5] (ce qu'un alkyle ne fait pas, voir § B.1.2.c).
- Une récente étude DFT, corroborée par la mise en évidence expérimentale d'une double 2,5-acylation d'un phospharuthénocène,²⁴¹ appuie cette hypothèse (cf. chapitre IV, partie A).

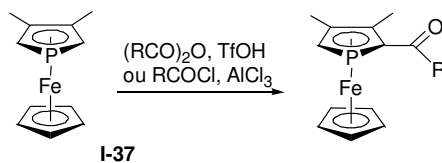


Schéma I-33

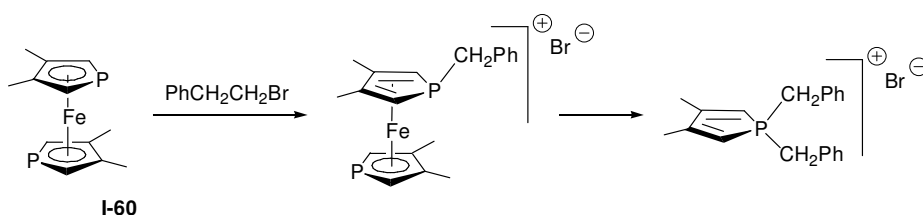


Schéma I-34

B.4. Elaboration plus poussée des phosphamétallocènes

B.4.1. Obtention de phosphamétallocènes énantiopurs, résolution de la chiralité plane

Les protocoles idéaux permettant d'obtenir des phosphamétallocènes énantiopurs, c'est à dire la coordination sélective d'une face d'un phospholure prochiral à un fragment métallique ou la désymétrisation asymétrique d'un phosphamétallocène bifonctionnel, n'ont pas été réalisés avec succès jusqu'ici. La séparation d'énantiomères est donc systématiquement employée pour obtenir des phosphamétallocènes énantiopurs, la principale méthode étant la formation de paires de diastéréoisomères.

La première résolution d'un phosphamétallocène chiral, décrite par Ganter,¹⁴¹ est celle de l'aldéhyde **I-77**, par condensation avec le *(R,R)*-1,2-bis(*N*-méthylamino)cyclohexane suivie d'une chromatographie. La séparation est aisée en raison de la grande différence de vitesse d'élution des diastéréoisomères ; l'hydrolyse acide fournit ensuite l'aldéhyde énantiopur (Schéma I-35). Fu a synthétisé des ligands phosphaférocène-oxazoline de type **I-80**¹⁵¹ (séparés également par chromatographie, Schéma I-36), qu'il a directement utilisés comme ligands en catalyse (*cf.* § A.3.2.b); leur hydrolyse en acides énantiopurs correspondants, possible avec des ferrocène-oxazolines,²⁵¹ n'a pas été décrite. La méthode de Carmichael (Schéma I-37),^{56,205} qui passe par un phospholure comportant un groupement ester de (-)-menthyle en position 2, donne aussi des phosphamétallocènes à chiralité plane résolue ; l'avantage de la méthode est que les diastéréoisomères peuvent être séparés par cristallisation. Ces derniers ont été transformés en énantiomères porteurs de groupements 2-méthanol ou 2-carboxyle, qui ont entre autre donné accès à des ligands phosphamétallocène-2-méthylphosphine (*cf.* chapitre II, partie B). Notons que Fu avait déjà obtenu des ligands phosphaférocène-2-méthylphosphine très similaires, mais *via* la résolution d'un phosphaférocène-2-méthanol par HPLC chirale.^{142,147}

Ogasawara a développé quelques anions phospholures symétriques comportant deux groupements chiraux identiques,^{146,150,177} qui donnent accès à des phosphaférocènes énantiopurs, mais sans chiralité plane (Schéma I-38).

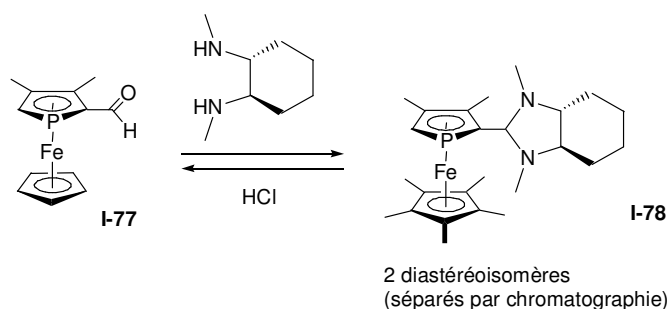


Schéma I-35

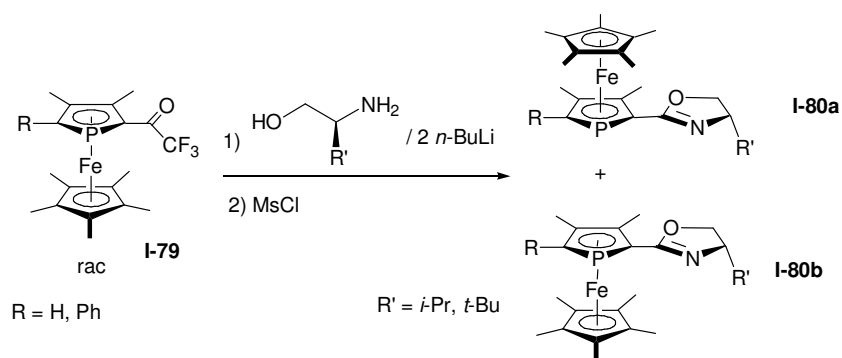


Schéma I-36

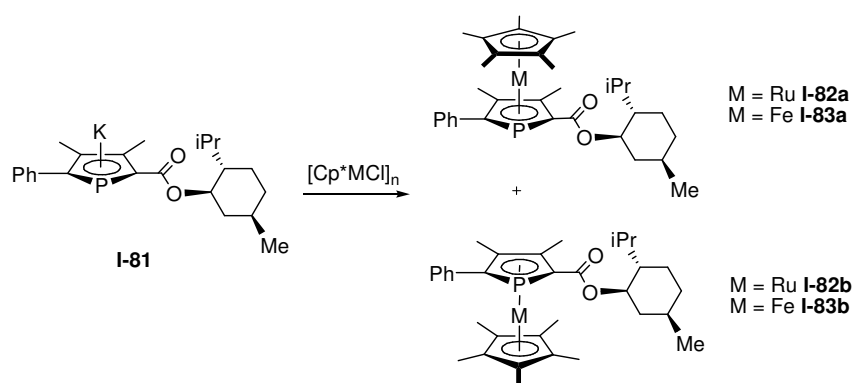


Schéma I-37

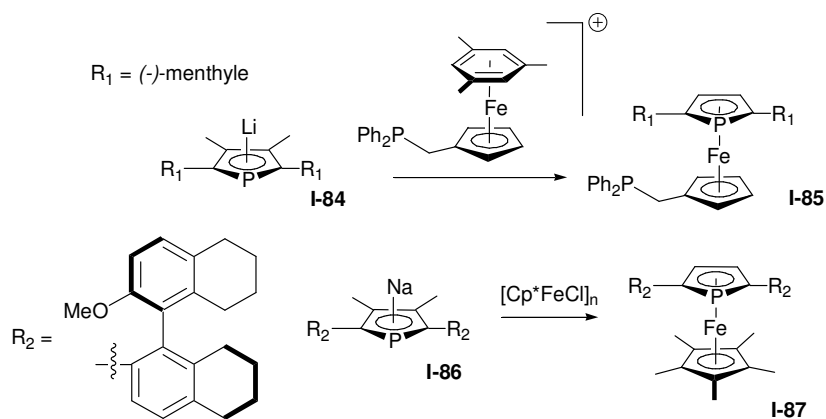
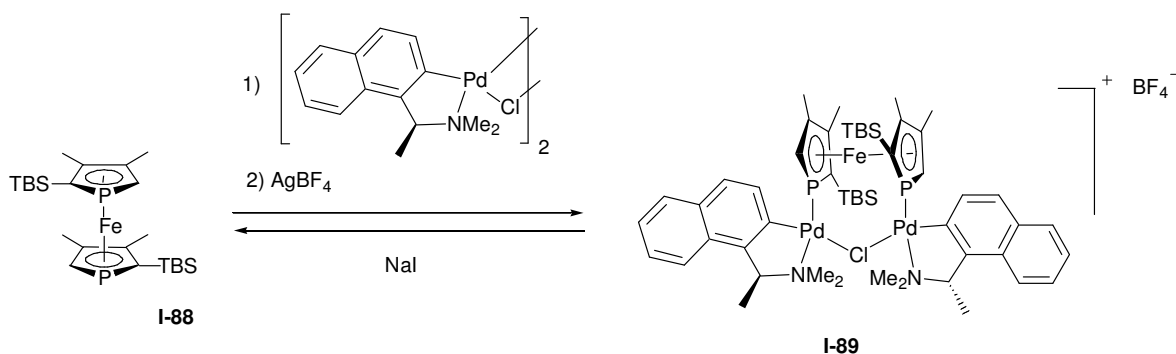


Schéma I-38

Enfin, en série 1,1'-diphosphaferrocène, un ligand comportant une fonction 2-carboxyle a été résolu par cristallisation de son carboxylate avec des contre-ions énantio-purs^{252,253} et le 1,1'-diphosphaferrocène **I-88** par cristallisation de son complexe de palladium diastéropur **I-89** (Schéma I-39).¹⁹¹

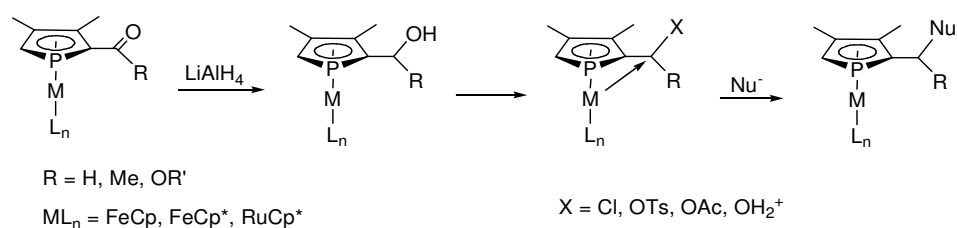


B.4.2. Méthodes d'élaboration de ligands multidentés à base de phosphamétallocènes

Pour finir, on présente ici deux briques élémentaires très utilisées pour fonctionnaliser le noyau phospholyle d'un phosphamétallocène dans l'optique de construire des ligands multidentés (souvent énantio-purs). On notera qu'elles reposent sur l'existence de méthodes de synthèse et de résolution efficaces de phosphamétallocènes comportant une fonction carbonylée (voir ci-dessus).

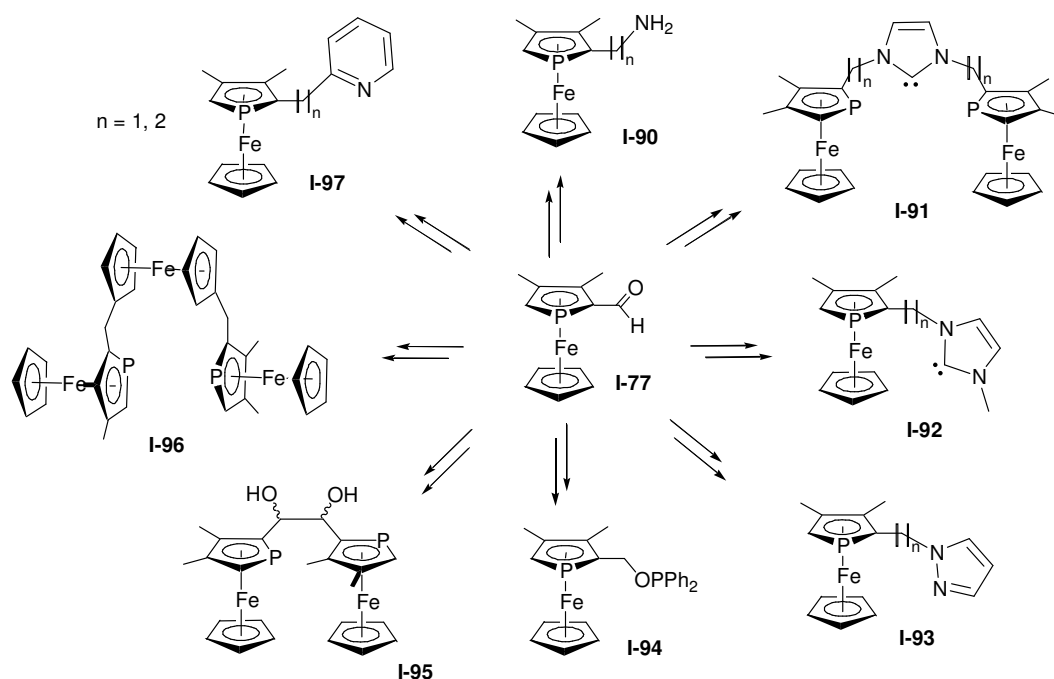
a) Activation des 2-(hydroxyméthyl)-phosphamétallocènes

La synthèse de nombreux ligands ferrocène-phosphine commerciaux repose sur l'élaboration du cation formel α -méthylum-métallocène, stabilisé par l'interaction des orbitales d_{xz} du métal avec le carbone adjacent au cycle.²⁵⁴ En série phosphamétallocène, cette activation de l'alcool en α en groupement partant a été réalisée par chloration,¹⁴⁷ tosylation¹⁴³, acylation⁴⁴ ou simple protonation.^{56,254} Avec un phospharuthénocène, on peut même isoler et conserver le carbocation correspondant⁵⁶ (cf. chapitre II). Ces alcools sont obtenus aisément par réduction de fonctions carbonylées (acyle, ester) et cette méthode donne notamment accès aux ligands phosphamétallocène-phosphine.^{56,57,143}

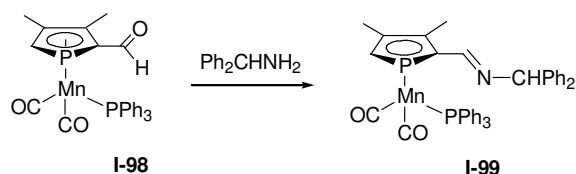


b) Elaboration à partir de 2-formyl-phosphamétallocènes

Ganter a développé diverses méthodes de synthèse de ligands multidentés à partir de l'aldéhyde **I-77**, accessible aisément par formylation de Vilsmeier¹⁴¹ et pouvant être obtenu sous forme énantio-pure (Schéma I-36). Après une éventuelle homologation de la chaîne latérale *via* une réaction de Wittig,⁴¹ **I-77** donne accès à des phosphoferrocène-carbène,²⁵⁵ pyrazole,¹⁴⁹ phosphite,²⁵⁶ amine,²⁵⁶ pyridine,⁶² ou cyclopentadiénure⁴² (qui permet de former le *tris*(métallocène) **I-96**). Il peut également être oxydé pour donner le diol-*bis*(phosphamétallocène) **I-95**.⁴³



Mathey a résolu par la méthode de Ganter (Schéma I-35) le phosphacymantrène modifié **I-98** (le remplacement d'un ligand CO par une phosphine enrichit en électron le phosphacymantrène, qui autrement ne permet pas la formylation de Vilsmeier), dont il a formé l'imine.²⁵⁷



C. Présentation du sujet

Pour que les phosphamétalloènes puissent exprimer tout leur potentiel en chimie organométallique et en catalyse, de nombreuses méthodes de fonctionnalisation sont nécessaires. Or cette chimie est encore relativement jeune et les méthodes d'élaboration des phosphamétalloènes sont assez peu nombreuses. Deux grands axes de synthèse de ligands originaux ont été choisis, dont le stade de développement était très différent, ce qui nous a amené à étudier des applications bien distinctes :

- La construction de ligands énantio-purs à base de phosphamétalloènes, sujet ayant déjà donné des résultats notables en catalyse (*vide supra*), avec l'objectif de développer des squelettes originaux à partir des briques élémentaires énantio-pures dont nous disposons (Figure I-10) et d'étudier leurs capacités en chimie de coordination et en catalyse asymétrique.

- L'obtention de phosphamétallocènes bifonctionnels, permettant d'envisager leur incorporation dans des structures plus étendues, dont très peu d'exemples^a étaient connus au début de ce projet. L'objectif était de développer un accès simple à de telles entités et d'explorer quelques premières applications en synthèse.

Ce travail est donc axé sur l'élaboration, c'est à dire le développement de la chimie « organique » des phosphamétallocènes, pour la construction de structures originales de ligands. Nous nous sommes donc concentrés essentiellement sur les phosphamétallocènes les plus simples et stables, c'est-à-dire ceux du groupe VIII (Fe et Ru).

C.1. Ligands énantiopurs à base de phosphamétallocènes

La méthode d'obtention de phosphamétallocènes énantiopurs développée dans notre équipe^{56,205} avait donné accès, surtout en version phospharuthénocène, à plusieurs briques élémentaires très versatiles pour la construction de ligands. Ces synthons énantiopurs avaient déjà permis l'accès à des ligands phosphamétallocène-phosphine, -oxazoline et *bis*(phosphamétallocène)³⁸ :

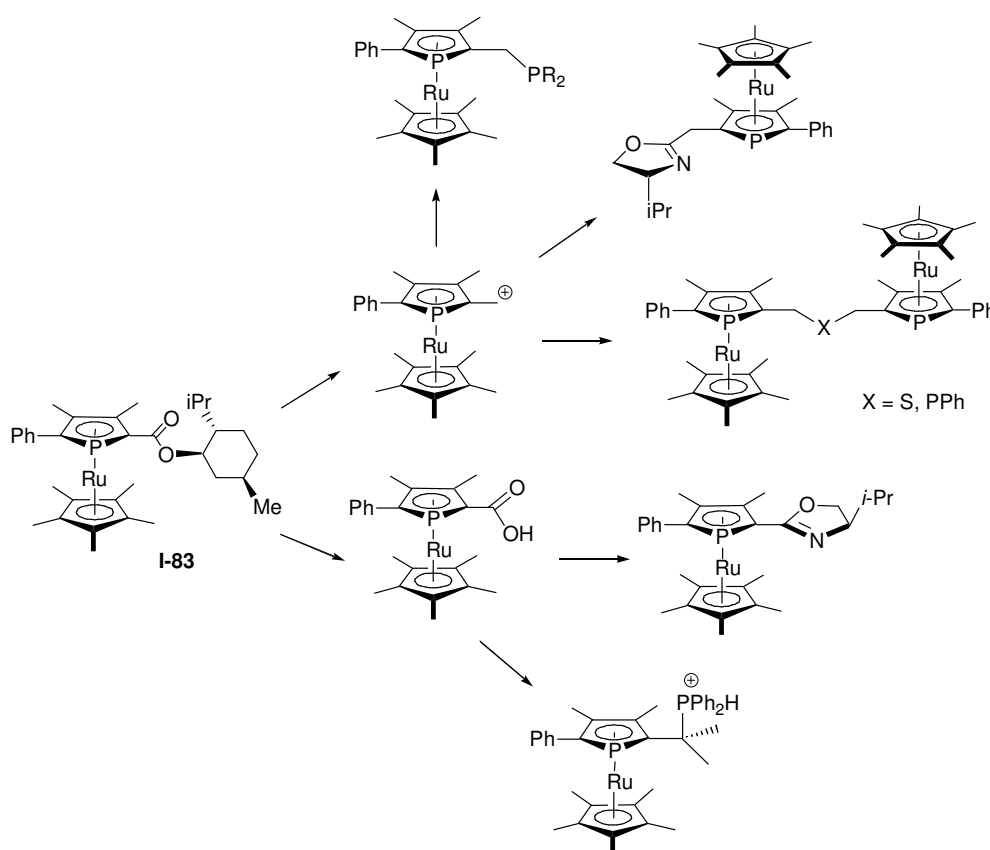


Figure I-10

Nous nous sommes proposé de continuer le développement et l'exploitation de ces briques élémentaires en synthèse de ligands multidentés, par exemple en les fonctionnalisant avec des

^a Voir introduction du chapitre IV.

groupements phosphamétallocène ou azamétallocène, et de continuer l'exploration leurs capacités en catalyse asymétrique. Ceci constitue les chapitre II et III de ce document.

C.2. Phosphamétallocènes bifonctionnels et applications en synthèse

Pour prendre un exemple apparenté aux phosphamétallocènes, mais qu'on pourrait étendre à divers hétérocycles bifonctionnels, les phospholes 2,5-bifonctionnels montrent ces dernières années une importance grandissante car ils permettent l'obtention de macrocycles²⁵⁸ et de matériaux π -conjugués^{259,260} éventuellement polymériques²⁶¹ :

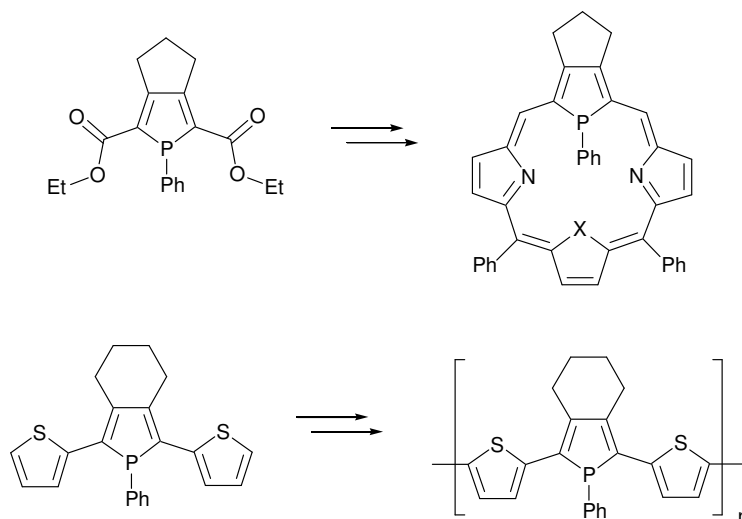


Figure I-11

Or, au-delà de leur intérêt en tant que source de chiralité, les propriétés électroniques des phosphamétallocènes sont potentiellement très intéressantes en tant que telles (ligands π -accepteurs, redox actifs, pH actifs, organocatalyseurs ...). L'obtention de phosphamétallocènes bifonctionnels pourrait permettre de contrôler assez profondément leurs propriétés électroniques, par ces deux fonctions, mais également de les incorporer dans des structures étendues comme des ligands tridentes, des macrocycles ou des oligomères. Cependant, si quelques tentatives sont décrites dans la littérature récente,^{45,231} ces structures bifonctionnels sont jusqu'ici restées à peu près inaccessibles pour deux principales raisons :

- La difficulté supposée d'une deuxième substitution électrophile sur le cycle phospholyle du phosphamétallocène (la substitution électrophile étant probablement la voie de fonctionnalisation des phosphamétallocènes la plus utilisée dans la littérature). Ceci s'est récemment montré injustifié, au moins pour les phospharuthénocènes.²⁴¹
- L'échec de la synthèse de phosphamétallocènes à partir des phospholures bifonctionnels comportant des groupements fonctionnels intéressants pour une élaboration ultérieure (esters, cétones), en raison de la désactivation importante des phospholures par ces fonctions électroattractrices.

La seconde partie de ce manuscrit (chapitre IV et V) expose l'exploration de la synthèse de phosphamétallocènes à partir de phospholures bifonctionnels (avec des précurseurs métalliques différents de ceux déjà testés) et présente l'étude des possibilités synthétiques ouvertes par ces composés, notamment en synthèse de macrocycles.

D. Références

- (1) Richer, J. *Compendium de Terminologie Chimique. Recommendations IUPAC.*; Tec et Doc, 1999.
- (2) Evans, D. A.; Johnson, J. S. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 786-787.
- (3) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 141-145.
- (4) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *Organic Syntheses, Vol 75* **1998**, 75, 1-11.
- (5) Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Letters* **1966**, 5239.
- (6) Jacobsen, E. N. In *Catalytic Asymmetric Synthesis, chapter 4.2*; Ojima, I., Ed.; VCH: New York, 1993.
- (7) Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 325-335.
- (8) Nishiyama, H.; Yamaguchi, S.; Park, S. B.; Itoh, K. *Tetrahedron-Asymmetry* **1993**, 4, 143-150.
- (9) Evans, D. A.; Murry, J. A.; Kozlowski, M. C. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 5814-5815.
- (10) Helmchen, G.; Pfaltz, A. *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 336-345.
- (11) Pitzer, K. S. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 2140-2145.
- (12) Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4493-4503.
- (13) Gier, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 1769.
- (14) Markl, G. *Angewandte Chemie-International Edition* **1966**, 5, 846.
- (15) Niecke, E.; Flick, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1973**, 12, 585-586.
- (16) Becker, G. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1976**, 423, 242-254.
- (17) Klebach, T. C.; Lourens, R.; Bickelhaupt, F. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 4886-4888.
- (18) Becker, G.; Gresser, G.; Uhl, W. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1981**, 36, 16-19.
- (19) Yoshifuji, M.; Shibayama, K.; Inamoto, N.; Matsushita, T.; Nishimoto, K. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 2495-2497.
- (20) Waluk, J.; Klein, H. P.; Ashe, A. J.; Michl, J. *Organometallics* **1989**, 8, 2804-2808.
- (21) Dillon, K. B.; Mathey, F.; Nixon, J. F. *Phosphorus: The Carbon Copy*; Wiley, 1998.
- (22) Schoeller, W. W.; Regitz, M.; Scherer, O. J. In *Multiple bond and low coordination in phosphorus chemistry*; Wiley: Chichester, UK, 1988.
- (23) Frison, G.; Mathey, F.; Sevin, A. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 5653-5659.
- (24) Horner, L.; Winkler, H. *Tetrahedron Letters* **1964**, 461-462.
- (25) Dransfeld, A.; Nyulaszi, L.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413-4420.
- (26) Mattmann, E.; Mathey, F.; Sevin, A.; Frison, G. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, 1208-1213.
- (27) Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 6205.
- (28) Nyulaszi, L. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229-1246.
- (29) Guimon, C.; Gonbeau, D.; Pfister Guillouzo, G.; Delauzon, G.; Mathey, F. *Chemical Physics Letters* **1984**, 104, 560-567.
- (30) Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, 1578-1604.
- (31) Mathey, F. *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 1-52.
- (32) Carmichael, D.; Mathey, F. In *New Aspects in Phosphorus Chemistry I*, 2002; Vol. 220.
- (33) Le Floch, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 627-681.
- (34) Poizat, O.; Sourisseau, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 213, 461-485.
- (35) Lemoine, P.; Gross, M.; Braunstein, P.; Mathey, F.; Deschamps, B.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1984**, 3, 1303-1307.
- (36) Burney, C.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Green, J. C.; Mathey, F.; Ricard, L. *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9, 2567-2573.

- (37) Carmichael, D.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Brown, J. M.; Claridge, T. D. W.; Odell, B. *Dalton Transactions* **2005**, 2173-2181.
- (38) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.
- (39) Rosa, P.; Sava, X.; Mézailles, N.; Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2002**, 177, 1529-1532.
- (40) Sava, X.; Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *New Journal of Chemistry* **2003**, 27, 1233-1239.
- (41) Ganter, C.; Brassat, L.; Ganter, B. *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, 130, 1771-1776.
- (42) Ganter, C.; Kaulen, C.; Englert, U. *Organometallics* **1999**, 18, 5444-5446.
- (43) Agustsson, S. O.; Hu, C. H.; Englert, U.; Marx, T.; Wesemann, L.; Ganter, C. *Organometallics* **2002**, 21, 2993-3000.
- (44) Brassat, L.; Ganter, B.; Ganter, C. *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, 2148-2153.
- (45) Loschen, R.; Loschen, C.; Frank, W.; Ganter, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 553-561.
- (46) Ginzburg, A. G.; Batsanov, A. S.; Stuchkov, Y. T. *Metallorg. Khim.* **1991**, 4, 854-859.
- (47) Zakrzewski, J.; Klys, A.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Tosik, A. *Organometallics* **1998**, 17, 5880-5886.
- (48) Sieron, L.; Tosik, A.; Bukowska-Strzyzewska, M. *Journal of Chemical Crystallography* **1998**, 28, 621-628.
- (49) Sieron, L.; Tosik, A. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2004**, 60, M1828-M1829.
- (50) Breque, A.; Mathey, F.; Santini, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 165, 129-137.
- (51) Sava, X.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 671, 120-125.
- (52) Fischer, J.; Mitschler, A.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1980**, 2522-2525.
- (53) Bitta, J.; Fassbender, S.; Reiss, G.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2005**, 24, 5176-5179.
- (54) Zakrzewski, J.; Klys, A.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Tosik, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 645, 268-273.
- (55) Sava, X. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2000**.
- (56) Carmichael, D.; Goldet, G.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Stankevici, M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, 5492-5502.
- (57) Tanaka, K.; Qiao, S.; Tobisu, M.; Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9870-9871.
- (58) Sava, X.; Mézailles, N.; Maigrot, N.; Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **1999**, 18, 4205-4215.
- (59) Sava, X.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **2000**, 19, 4899-4903.
- (60) Ogasawara, M.; Ge, Y. H.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 3943-3949.
- (61) Sava, X.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chemistry-a European Journal* **2001**, 7, 3159-3166.
- (62) Ganter, C.; Glinsbockel, C.; Ganter, B. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 1163-1168.
- (63) Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 684, 189-193.
- (64) Brunet, L.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, 33, 742-745.
- (65) Brunet, L.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Polyhedron* **1994**, 13, 2555-2561.
- (66) Atwood, D. A.; Cowley, A. H.; Dennis, S. M. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1527-1528.
- (67) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (68) Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 524, 293-297.

- (69) Abel, E. W.; Clark, N.; Towers, C. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1979**, 1552-1556.
- (70) Holand, S.; Mathey, F.; Fischer, J. *Polyhedron* **1986**, 5, 1413-1421.
- (71) Burney, C.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Green, J. C.; Mathey, F.; Ricard, L. *Chemistry-a European Journal* **2005**, 11, 5381-5390.
- (72) Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1983**, 2, 1008-1013.
- (73) Bruce, K. D. V.; Rocha, W. R. *Organometallics* **2004**, 23, 5308-5313.
- (74) Sava, X.; Melaimi, M.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *New Journal of Chemistry* **2002**, 26, 1378-1383.
- (75) Herberich, G. E.; Ganter, B. *Organometallics* **1997**, 16, 522-524.
- (76) Herberich, G. E.; Ganter, B. *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4, 100-103.
- (77) Nief, F.; Ricard, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 642, 208-211.
- (78) Cloke, F. G. N.; Flower, K. R.; Jones, C.; Matos, R. M.; Nixon, J. F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 487, C21-C23.
- (79) Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Suter, J. L.; Wilson, D. J. *Dalton Transactions* **2009**, 1164-1171.
- (80) Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 646, 15-20.
- (81) Mezailles, N.; Le Floch, P. *Current Organic Chemistry* **2006**, 10, 3-25.
- (82) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.
- (83) Rosa, P.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 1823.
- (84) Mezailles, N.; Rosa, P.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **2000**, 19, 2941-2943.
- (85) Choua, S.; Sidorenkova, H.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Rosa, P.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 12227-12234.
- (86) Moores, A.; Goettmann, F.; Sanchez, C.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2004**, 2842-2843.
- (87) Blug, M.; Piechaczyk, O.; Fustier, M.; Mezailles, N.; Le Floch, P. *Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 3258-3261.
- (88) Schmid, B.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Mathey, F. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 4693-4699.
- (89) Doux, M.; Thuery, P.; Blug, M.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Arliguie, T.; Mezailles, N. *Organometallics* **2007**, 26, 5643-5653.
- (90) Doux, M.; Mezailles, N.; Melaimi, M.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2002**, 1566-1567.
- (91) Breit, B.; Fuchs, E. *Chemical Communications* **2004**, 694-695.
- (92) Piechaczyk, O.; Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics* **2005**, 24, 1204-1213.
- (93) Weber, L. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2425-2441.
- (94) Weber, L.; Meyer, M.; Stammler, H. G.; Neumann, B. *Organometallics* **2003**, 22, 5063-5068.
- (95) Weber, L.; Krumberg, J.; Stammler, H. G.; Neumann, B. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2478-2482.
- (96) Rosa, P.; Gouverd, C.; Bernardinelli, G.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4883-4892.
- (97) Ozawa, F.; Yoshifuji, M. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7, 747-754.
- (98) Ikeda, S.; Ohhata, F.; Miyoshi, M.; Tanaka, R.; Minami, T.; Ozawa, F.; Yoshifuji, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 4512.
- (99) Ozawa, F.; Okamoto, H.; Kawagishi, S.; Yamamoto, S.; Minami, T.; Yoshifuji, M. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10968-10969.
- (100) Minami, T.; Okamoto, H.; Ikeda, S.; Tanaka, R.; Ozawa, F.; Yoshifuji, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 4501.
- (101) Murakami, H.; Minami, T.; Ozawa, F. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 4482-4486.
- (102) Gajare, A. S.; Toyota, K.; Yoshifuji, M.; Ozawa, F. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 6504-6506.

- (103) Gajare, A. S.; Jensen, R. S.; Toyota, K.; Yoshifuji, M.; Ozawa, F. *Synlett* **2005**, 144-148.
- (104) Ozawa, F.; Yamamoto, S.; Kawagishi, S.; Hiraoka, M.; Ikeda, S.; Minami, T.; Ito, S.; Yoshifuji, M. *Chemistry Letters* **2001**, 972-973.
- (105) Tsang, C. W.; Yam, M.; Gates, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1480-1481.
- (106) Noonan, K. J. T.; Gates, D. P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7271-7274.
- (107) Noonan, K. J. T.; Gillon, B. H.; Cappello, V.; Gates, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12876.
- (108) Schafer, B.; Oberg, E.; Kritikos, M.; Ott, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 8228-8231.
- (109) Oberg, E.; Schafer, B.; Geng, X. L.; Pettersson, J.; Hu, Q.; Kritikos, M.; Rasmussen, T.; Ott, S. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 9265-9273.
- (110) Geng, X. L.; Ott, S. *Chemical Communications* **2009**, 7206-7208.
- (111) de Boer, E. J. M.; Gilmore, I. J.; Korndorffer, F. M.; Horton, A. D.; van der Linden, A.; Royan, B. W.; Ruisch, B. J.; Schoon, L.; Shaw, R. W. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1998**, *128*, 155-165.
- (112) Brown, S. J.; Gao, X. L.; Harrison, D. G.; Koch, L.; Spence, R. E. V.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5445-5447.
- (113) Bellemin-Laponnaz, S.; Lo, M. M. C.; Peterson, T. H.; Allen, J. M.; Fu, G. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 3453-3458.
- (114) Garrett, C. E.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4534-4535.
- (115) Wang, L. S.; Hollis, T. K. *Organic Letters* **2003**, *5*, 2543-2545.
- (116) Ahlers, W.; Mackewitz, T.; Roeper, M.; Mathey, F.; Ganter, C.; Breit, B.; BASF Ger Offen DE19 921 730, 2000.
- (117) Allgeier, A. M.; Mirkin, C. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 894-908.
- (118) Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. In *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 48, 1999; Vol. 48.
- (119) Lorkovic, I. M.; Duff, R. R.; Wrighton, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3617-3618.
- (120) Gregson, C. K. A.; Gibson, V. C.; Long, N. J.; Marshall, E. L.; Oxford, P. J.; White, A. J. P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7410-7411.
- (121) Sussner, M.; Plenio, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 6885-6888.
- (122) Breit, B. *Chemical Communications* **1996**, 2071-2072.
- (123) Muller, C.; Lopez, L. G.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 2017-2020.
- (124) Dugal-Tessier, J.; Dake, G. R.; Gates, D. P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 8064-8067.
- (125) Arrayas, R. G.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7674-7715.
- (126) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gökel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 5389- 5393.
- (127) Ferber, B.; Kagan, H. B. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 493-507.
- (128) Togni, A.; Breutel, C.; Schnyder, A.; Spindler, F.; Landert, H.; Tijani, A. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4062-4066.
- (129) Spindler, F.; Malan, C.; Lotz, M.; Kesselgruber, M.; Pittelkow, U.; Rivas-Nass, A.; Briel, O.; Blaser, H. U. *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, *15*, 2299-2306.
- (130) Blaser, H. U.; Brieden, W.; Pugin, B.; Spindler, F.; Studer, M.; Togni, A. *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 3-16.
- (131) McGarrity, J.; Spindler, F.; Fuchs, R.; Eyer, M.; Lonza AG, 1994.
- (132) Dobbs, D. A.; Vanhessche, K. P. M.; Brazi, E.; Rautenstrauch, V.; Lenoir, J. Y.; Genet, J. P.; Wiles, J.; Bergens, S. H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 1992-1995.

- (133) Boaz, N. W.; Large, S. E.; Ponasik, J. A.; Moore, M. K.; Barnette, T.; Nottingham, W. D. *Organic Process Research & Development* **2005**, 9, 472-478.
- (134) Houpis, I. N.; Patterson, L. E.; Alt, C. A.; Rizzo, J. R.; Zhang, T. Y.; Haurez, M. *Organic Letters* **2005**, 7, 1947-1950.
- (135) Herold, P.; Stutz, S.; Speedel Pharma AG: Czech Republic, 2002.
- (136) Fu, G. C. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 542-547.
- (137) Bappert, E.; Muller, P.; Fu, G. C. *Chemical Communications* **2006**, 2604-2606.
- (138) Wurzb, R. P.; Lee, E. C.; Ruble, J. C.; Fu, G. C. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, 349, 2345-2352.
- (139) Wiskur, S. L.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 6176-6177.
- (140) Lee, E. C.; Hodous, B. L.; Bergin, E.; Shih, C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 11586-11587.
- (141) Ganter, C.; Brassat, L.; Ganter, B. *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, 8, 2607-2611.
- (142) Qiao, S.; Hoic, D. A.; Fu, G. C. *Organometallics* **1998**, 17, 773-774.
- (143) Tanaka, K.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8177-8186.
- (144) Shintani, R.; Fu, G. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, 4082-4085.
- (145) Shintani, R.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 10778-10779.
- (146) Ogasawara, M.; Ito, A.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2006**, 25, 2715-2718.
- (147) Qiao, S.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 4168-4169.
- (148) Ganter, C. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3541-3548.
- (149) Willms, H.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2009**, 28, 3049-3058.
- (150) Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, 20, 3913-3917.
- (151) Shintani, R.; Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Organic Letters* **2000**, 2, 3695-3697.
- (152) Shintani, R.; Fu, G. C. *Organic Letters* **2002**, 4, 3699-3702.
- (153) Mathey, F. *Chemical Reviews* **1988**, 88, 429-453.
- (154) Mathey, F. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1994**, 87, 139-148.
- (155) Quin, L. D. *A Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley-Interscience, 2000.
- (156) Quin, L. D. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Pergamon ed.; Bird, C. W., Ed.; Pergamon Press, Elsevier Science, 1996; Vol. 2.
- (157) Quin, L. D. *Current Organic Chemistry* **2006**, 10, 43-78.
- (158) McCormack, W. B. US Pat. 2663737-38, 1953.
- (159) Mathey, F. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1969**, 269, 1066.
- (160) Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synthesis-Stuttgart* **1981**, 983-985.
- (161) Hydrio, J.; Gouygou, M.; Dallemer, F.; Balavoine, G. G. A.; Daran, J. C. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, 675-685.
- (162) Fagan, P. J.; Nugent, W. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880-9.
- (163) Yamaguchi, S.; Jin, R. Z.; Tamao, K.; Sato, F. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 10060-10062.
- (164) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Matsutani, Y.; Imahori, H. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, 5792-5795.
- (165) Hydrio, J.; Gouygou, M.; Dallemer, F.; Daran, J. C.; Balavoine, G. G. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 595, 261-267.
- (166) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Reau, R. *Chemistry-a European Journal* **2001**, 7, 4222-4236.
- (167) Mezailles, N.; Avarvari, N.; Bourissou, D.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **1998**, 17, 2677-2679.
- (168) Nief, F.; Turcitu, D.; Ricard, L. *Chemical Communications* **2002**, 1646-1647.
- (169) Visseaux, M.; Nief, F.; Ricard, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 647, 139-144.
- (170) Hay, C.; Fave, C.; Hissler, M.; Rault-Berthelot, J.; Reau, R. *Organic Letters* **2003**, 5, 3467-3470.
- (171) Hissler, M.; Lescop, C.; Reau, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 2482-2487.

- (172) Graule, S.; Rudolph, M.; Vanthuyne, N.; Autschbach, J.; Roussel, C.; Crassous, J.; Reau, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3183.
- (173) Fadhel, O.; Szieberth, D.; Deborde, V.; Lescop, C.; Nyulaszi, L.; Hissler, M.; Reau, R. *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15*, 4914-4924.
- (174) Matano, Y.; Fujita, M.; Saito, A.; Imahori, H. *Comptes Rendus Chimie*, Doi : 10.1016/j.crci.2010.03.017 **2010**.
- (175) Markl, G.; Potthast, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **1967**, *6*, 86.
- (176) Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1167-1168.
- (177) Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 1014-1019.
- (178) Marinetti, A.; Mathey, F. *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 5021-5024.
- (179) Ferao, A. E.; Deschamps, B.; Mathey, F. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1993**, *130*, 695-699.
- (180) Chesnut, D. B.; Quin, L. D. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9638-9643.
- (181) Schleyer, P. V.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H. J.; Hommes, N. J. R. v. E. *Journal Of The American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317.
- (182) Goldfuss, B.; Schleyer, P. V.; Hampel, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 1755.
- (183) Malar, E. J. P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694-8.
- (184) Sunderlin, L. S.; Panu, D.; Puranik, D. B.; Ashe, A. J.; Squires, R. R. *Organometallics* **1994**, *13*, 4732-4740.
- (185) Westerhausen, M.; Digeser, M. H.; Noth, H.; Ponikwar, W.; Seifert, T.; Polborn, K. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3207-3214.
- (186) Braye, E. H.; Caplier, I.; Saussez, R. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5523.
- (187) Douglas, T.; Theopold, K. H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1989**, *28*, 1367-1368.
- (188) Rosa, P.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **1999**, 537-538.
- (189) Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *475*, 25-30.
- (190) Charrier, C.; Mathey, F. *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 5025-5028.
- (191) Cabon, Y.; Carmichael, D.; Le Goff, X. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 370-373.
- (192) Deschamps, E.; Mathey, F. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 6829-6832.
- (193) Ferao, A. E.; Deschamps, B.; Mathey, F. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1993**, *130*, 695-699.
- (194) Mathey, F. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 954-960.
- (195) Zurmuhlen, F.; Regitz, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *332*, C1-C5.
- (196) Mathey, F.; Mercier, F.; Charrier, C.; Fischer, J.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4595-4597.
- (197) Charrier, C.; Bonnard, H.; Mathey, F. *Journal of Organic Chemistry* **1982**, *47*, 2376-2379.
- (198) Barluenga, J.; Lopez, F.; Palacios, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1986**, 1574-1575.
- (199) Clochard, M.; Grundy, J.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4511-4513.
- (200) Oziminski, W. P.; Dobrowolski, J. C. *Chemical Physics* **2005**, *313*, 123-132.
- (201) Bachrach, S. M.; Perriott, L. *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 3394-3397.
- (202) Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977-1979.
- (203) Charrier, C.; Bonnard, H.; Delauzon, G.; Mathey, F. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6871-6877.
- (204) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 98-100.
- (205) Carmichael, D.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2004**, 1144-1145.
- (206) Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1993**, *130*, 843-850.
- (207) Holand, S.; Maigrot, N.; Charrier, C.; Mathey, F. *Organometallics* **1998**, *17*, 2996-2999.

- (208) Carmichael, D.; Seebboth, N. *résultats non publiés* **2002**.
- (209) Grundy, J.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7716-7717.
- (210) Duan, Z.; Clochard, M.; Donnadiou, B.; Mathey, F.; Tham, F. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 3617-3620.
- (211) Toullec, P. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2002**.
- (212) Clochard, M.; Duffy, M. P.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 567-570.
- (213) Mathey, F. *Tetrahedron Letters* **1976**, 4155-4158.
- (214) Bitta, J.; Fassbender, S.; Reiss, G.; Ganter, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 2394-2397.
- (215) Mathey, F.; Mitschler, A.; Weiss, R. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3537-3538.
- (216) Mercier, F.; Holand, S.; Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *316*, 271-279.
- (217) Charrier, C.; Bonnard, H.; Mathey, F.; Neibecker, D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *231*, 361-367.
- (218) Holand, S.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *Organometallics* **1983**, *2*, 1234-1238.
- (219) Caffyn, A. J. M.; Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L. *Organometallics* **1997**, *16*, 2049-2054.
- (220) Metternich, H. J.; Niecke, E. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1991**, *30*, 312-313.
- (221) Niecke, E.; Schmidt, D. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1991**, 1659-1660.
- (222) Roberts, R. M. G.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *112*, 171-175.
- (223) Roberts, R. M. G.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *120*, 53-59.
- (224) Mathey, F.; Delauzon, G. *Organometallic Synthesis, Vol. 3*, **1986**.
- (225) Forissier, K.; Ricard, L.; Carmichael, D.; Mathey, F. *Organometallics* **2000**, *19*, 954-956.
- (226) Nief, F.; Mathey, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1988**, 770-771.
- (227) Forissier, K.; Ricard, L.; Carmichael, D.; Mathey, F. *Chemical Communications* **1999**, 1273-1274.
- (228) Schnitzler, V.; Frank, W.; Ganter, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 2610-2614.
- (229) Delauzon, G.; Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 994-1000.
- (230) De Lauzon, G.; Mathey, F. In *Organometallic syntheses*; Eisch, R. B. K. a. J. J., Ed. New York, 1986; Vol. 3.
- (231) Escobar, A.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1887-1891.
- (232) De Lauzon, G.; Mathey, F.; SNPE. EP0053987
- (233) Carmichael, D. *Résultats non publiés*.
- (234) Cabon, Y.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seebboth, N. *Organometallics* **2007**, *26*, 5468-5472.
- (235) Schoeller, W. W. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1985**, 334-335.
- (236) Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A.; Ricard, L. *Organometallics* **1982**, *1*, 312-316.
- (237) Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3252-3259.
- (238) Mathey, F.; Mitschler, A.; Weiss, R. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 5748-5735.
- (239) Deschamps, B.; Toullec, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *634*, 131-135.
- (240) Buhl, M.; Grigoleit, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 1516-1527.
- (241) Carmichael, D.; Le Floch, P.; Le Goff, X. F.; Piechaczyk, O.; Seebboth, N. *Chemistry-a European Journal, sous presse* **2010**.
- (242) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *119*, 171-176.
- (243) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *118*, 135-140.
- (244) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *119*, 1-5.

- (245) Deschamps, B.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **1999**, *18*, 5688-5690.
- (246) Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *139*, 77-87.
- (247) Roberts, R. M. G.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *112*, 167-170.
- (248) Klys, A.; Zakrzewski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *642*, 143-144.
- (249) Plazuk, D.; Klys, A.; Zakrzewski, J.; Rybarczyk-Pirek, A.; Olszak, T. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4448-4450.
- (250) de Lauzon, G.; Deschamps, B.; Mathey, F. *Nouveau Journal de Chimie* **1980**, *4*, 683.
- (251) Pickett, T. E.; Roca, F. X.; Richards, C. J. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 2592-2599.
- (252) Klys, A.; Nazarski, R. B.; Zakrzewski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *627*, 135-138.
- (253) Klys, A.; Zakrzewski, J.; Rybarczyk-Pirek, A.; Olszak, T. A. *Tetrahedron-Asymmetry* **2001**, *12*, 533-534.
- (254) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *155*, 197-201.
- (255) Willms, H.; Frank, W.; Ganter, C. *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 2719-2729.
- (256) Ganter, C.; Brassat, L.; Glinsbockel, C.; Ganter, B. *Organometallics* **1997**, *16*, 2862-2867.
- (257) Deschamps, B.; Mathey, F. *Heteroatom Chemistry* **2005**, *16*, 458-460.
- (258) Matano, Y.; Imahori, H. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1193-1204.
- (259) Su, H. C.; Fadhel, O.; Yang, C. J.; Cho, T. Y.; Fave, C.; Hissler, M.; Wu, C. C.; Reau, R. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 983-995.
- (260) Baumgartner, T.; Reau, R. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4681-4727.
- (261) Sebastian, M.; Hissler, M.; Fave, C.; Rault-Berthelot, J.; Odin, C.; Reau, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6152-6155.

Chapitre II

Synthèse et fonctionnalisation de phosphamétallocènes ester de (-)-menthyle, nouveaux développements

Ce chapitre décrit les avancées réalisées dans la synthèse de phosphamétallocènes énantio purs simples et l'étude des performances de ligands phospharuthénocène-phosphine en hydrogénation asymétrique d' α -énamides. Ces sujets ne sont pas spécifiques à cette thèse, ils sont étudiés dans notre équipe depuis plusieurs années^{1,2} et les progrès dans le développement de « briques élémentaires » pour la construction de ligands continuent parallèlement à leur exploitation. Ainsi, l'intérêt synthétique et/ou catalytique de molécules issues du travail d'autres membres de l'équipe a parfois été exploré. On sera donc amené dans ce chapitre à introduire une partie de la chimie récente de notre équipe, pour mettre ce travail dans son contexte.

On présente ici essentiellement des « développements » : montée en échelle, utilisation de métaux moins onéreux, exemple de synthèse possible avec les synthons développés au laboratoire, influence du schéma de substitution des ligands sur leurs performances en catalyse. Ceci nous permettra par ailleurs d'introduire les méthodes d'élaboration élémentaires utilisées ensuite.

Sauf mention contraire, tous les phosphamétallocènes à chiralité plane décrits dans les chapitres II et III sont obtenus sous forme énantio pure, car ils sont synthétisés à partir des dérivés ester de (-)-menthyle diastéréopurs décrits ci-dessous.

A. Nouvelles synthèses de phosphamétallocènes 2-(carboxy-(-)-menthyle)

A.1. Introduction

La méthode d'élaboration des phospholures *via* l'addition d'un électrophile suivie d'une sigmatropie [1-5] et d'une déprotonation (*cf.* chapitre I, B.1.2), permet facilement la synthèse de

phospholures 2,5-disubstitués comportant des substituants en positions 2 et en 5 différents. Ce type de phospholures engendre des phosphamétalloènes chiraux. La méthode de résolution des phosphamétalloènes mise au point au laboratoire¹ s'appuie sur le phospholure précurseur **I-81** comportant une fonction énantiopure (ester de (-)-menthyle). Il est synthétisé par la méthode décrite ci-dessus à l'échelle de la trentaine de grammes à partir du chloroformiate de (-)-menthyle et du phospholure parent **I-42** :

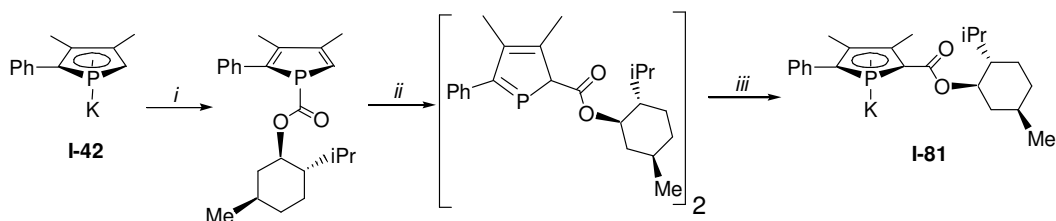


Schéma II-1 : i) $\text{ClCO}_2(-)\text{-menthyle}$, THF, 0°C; ii) Δ 60°C 3h ; iii) $t\text{-BuOK}$, 0°C

La synthèse et la séparation de phospharuthénocènes énantiopurs par cette méthode a été mise au point assez précisément par Nicolas Seeboth (Schéma II-2).^{1,3} On utilise comme précurseur métallique le tétramère de ruthénium (II) $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$.⁴ La dilution, un léger chauffage et une addition lente du demi-sandwich de ruthénium permettent de minimiser la formation de dimères cinétiques (cf. chapitre I, § B.2.2). Les deux diastéréoisomères formés ($de = 33\%$ en faveur de **I-82b**, R_{MC}) peuvent être séparés par chromatographie sur gel de silice ou par cristallisation. A grande échelle (**I-82a** et **I-82b** ont déjà été synthétisés et séparés à l'échelle de 25g),³ on utilise souvent ces deux méthodes en tandem : on récolte des fractions enrichies après une chromatographie rapide et on termine la séparation par cristallisation. Comme on le verra en partie B de ce chapitre, ces phospharuthénocènes ont permis une assez vaste chimie d'élaboration, donnant accès à divers ligands bidentes énantiopurs.^{2,3}

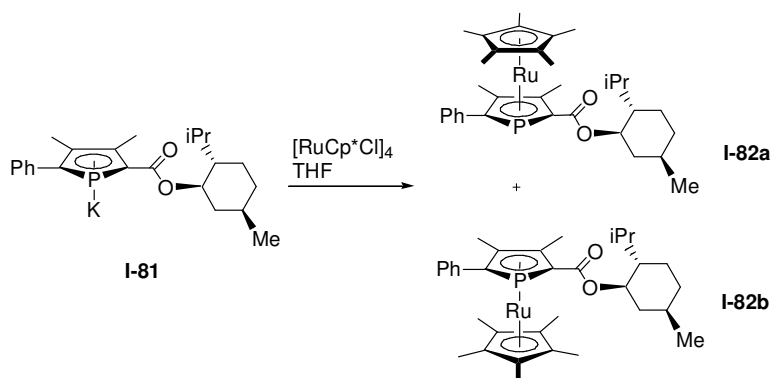


Schéma II-2

Au début de ce projet, cette méthode de résolution de phosphamétalloènes avait également été validée, à moindre échelle, pour les phosphoferrocènes,² phosphacymantrènes³ et sels de phosphacobaltocéniums.⁵ D'un point de vue synthétique, il s'agit d'une méthode « précoce » et évolutive : le groupement chiral est installé sur le phospholure et retiré directement après la formation et la séparation des diastéréoisomères de phosphamétalloène, en permettant de nombreuses fonctionnalisations (cf. partie B). De plus, comme il s'agit d'une méthode « chimique », aucune limitation d'échelle due à l'aspect énantiopure de la synthèse ne se pose (HPLC, etc.). Au contraire, plus l'échelle est élevée, plus la séparation par cristallisation des phosphamétalloènes diastéréoisomères est aisée. Le groupement ester de (-)-menthyle permet également, grâce à son

encombrement et ses propriétés électroattractives, de défavoriser la formation de dimères cinétiques dus à la coordination η^1 du phosphore lors de la synthèse des phospharuthénocènes¹ et phosphacobaltocènes.⁵

La mise au point et la montée en échelle des synthèses des dérivés de fer et de cobalt (peu onéreux et potentiellement redox actifs) nous a semblé pertinente à ce stade. Nos recherches se sont portées sur l'utilisation de précurseurs efficaces, accessibles simplement et manipulables à grande échelle.

A.2. Optimisation de la synthèse des 2-(carboxy-(-)-menthyl)-phosphaferrocènes

La synthèse de **I-83** développée précédemment au laboratoire² s'appuyait sur l'obtention *in situ* du demi-sandwich de fer oligomérique $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]_n$, par réaction de LiCp^* avec FeCl_2 , sur lequel on ajoutait le phospholure.^a

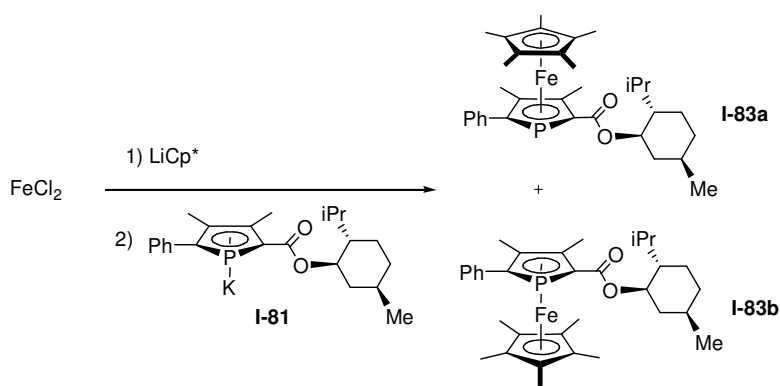


Schéma II-3

Le rapport diastéréoisomérique de cette synthèse ($de = 18\%$ en faveur de (S_{Mc}) -**I-83a**) est inversé par rapport au cas des phospharuthénocènes où l'isomère majoritaire est le R_{Mc} . C'est encore l'isomère majoritaire (ici le S_{Mc}) qui cristallise préférentiellement. Les inconvénients de cette synthèse de phospharuthénocènes par rapport aux phospharuthénocènes correspondants sont les suivants :

- Une sensibilité du produit à l'air et à la silice un peu plus importante, ce qui exclut une réelle purification par chromatographie (la filtration sur une petite colonne de silice est possible, mais doit être assez rapide). Or cette synthèse « one pot » à partir de FeCl_2 est naturellement moins propre.
- Le rapport diastéréoisomérique du produit brut est plus faible que dans le cas du ruthénium. La séparation des diastéréoisomères par cristallisation est donc moins facile. La difficulté de la cristallisation est augmentée par le fait qu'on ne peut dégrossir en grande partie la séparation par chromatographie comme dans le cas du phospharuthénocène **I-82** et par la présence de plus grandes quantités d'impuretés dans le produit brut.

^a Le choix du Cp^* n'est pas anodin. Il est plus encombrant que le Cp simple et donc augmente la discrimination entre les faces. Il a été montré qu'il pouvait améliorer fortement les excès énantiomériques en catalyse, par exemple en hydrogénation catalysée par des complexes de rhodium de ligands phosphamétallocène-phosphine.⁶

L'utilisation d'un précurseur de $[\text{FeCp}^*]^+$ isolable, purifiable et accessible à partir de FeCl_2 de pureté classique^a nous a donc semblée utile. Cela rendrait la réaction plus propre et contrôlée, permettant ainsi un suivi plus précis et une purification plus simple. Le complexe décrit par Jonas^{7,8} $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$, déjà utilisé pour former des ferrocènes,^{9,10} nous a donné de bons résultats. Il est obtenu facilement en quantité importante : sa synthèse⁷ à partir de FeCl_2 classique (Aldrich 98 %), a été reproduite à l'échelle de 37 g avec 63 % de rendement.

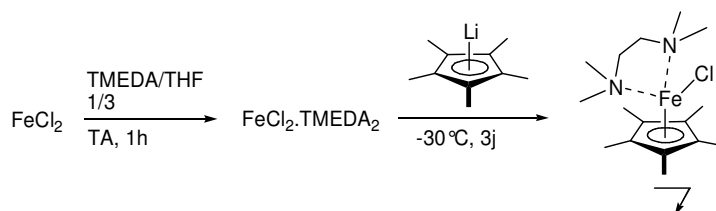


Schéma II-4

Ce produit, qui se présente sous la forme d'un solide vert-jaune, est sensible à l'air mais peut néanmoins se manipuler avec des techniques de Schlenk habituelles et se conserver en boîte à gants pendant de longues périodes. Il s'est avéré être un précurseur de phosphaférocènes très versatile et a été largement employé dans ce travail. Il permet notamment l'obtention de phosphaférocènes à partir de phospholures très désactivés (cf. chapitre IV), contrairement aux précurseurs de type $[\text{CpFe.arène}]^+$ souvent employés.

Le dérivé ester de (-)-menthyle **I-83** est obtenu à partir de ce précurseur à une échelle relativement élevée avec un bon rendement (13.5 g, 83 %, Schéma II-5). Le rapport diastéréoisomérique (15 % en faveur de (S_{Mc}) -**I-83a**) est proche de celui de la synthèse « one pot » (18 %, Schéma II-3). La purification de **I-83** est effectivement facilitée par l'emploi de ce précurseur isolé : après un rapide passage sur une petite colonne d'alumine (quelques centimètres), on obtient le mélange **I-83a** + **I-83b** sous la forme d'un solide rouge assez pur pour séparer aisément les diastéréoisomères par cristallisations successives. Notamment, deux premières recristallisations du produit brut permettent d'obtenir 2.5 g de (S_{Mc}) -**I-83a** pur.

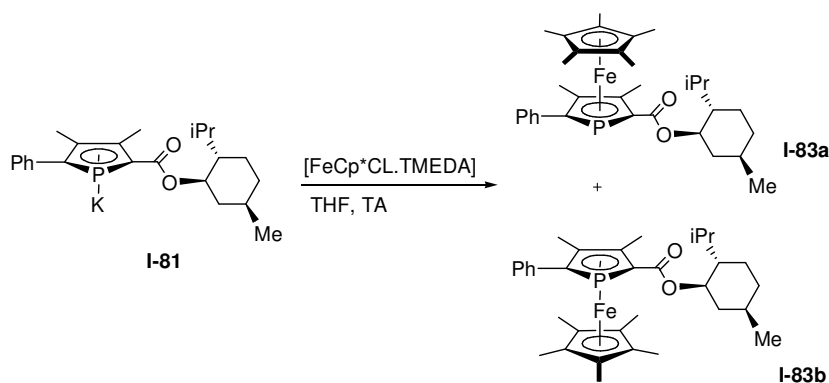


Schéma II-5

^a Pour faciliter le suivi de la réaction en RMN, rendu difficile par les traces de Fer (III) paramagnétiques, cette première synthèse partait de FeCl_2 de qualité électronique (99.9 %), dont le prix à l'échelle du laboratoire est plus élevé que celui du ruthénium (acheté sous forme $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) utilisé pour la synthèse de **I-82** !

Si la synthèse et les propriétés en catalyse des phospharuthénocènes et des phosphaferrrocènes peuvent être notablement différentes,^a une fois ceux-ci formés, leur comportement vis-à-vis de l'élaboration du squelette phosphamétallocène et en chimie de coordination est souvent assez semblable. Pour développer de nouveaux ligands, nous avons donc eu tendance à préférer les phospharuthénocènes dans les premières études « exploratoires » pour les raisons suivantes :

- Ils sont moins sensibles, ce qui permet en général une purification simple des produits, par exemple par chromatographie.
- Les diastéréoisomères du « produit de départ » énantio-pur (**I-82a** et **I-82b**) sont un peu plus simples à séparer (par chromatographie ou cristallisation) que leurs analogues phosphaferrrocènes **I-83a** et **I-83b** (cf. ci-dessus).

Les phosphaferrrocènes sont en revanche plus adaptés à la montée en échelle :

- Le fer est un métal bien moins onéreux que le ruthénium.
- La synthèse proprement dite des phosphaferrrocènes est plus simple que celle des phospharuthénocènes. Le problème de la formation de complexes $\mu^2\text{-}\eta^1$ du phospholyle (dimères) ne se pose pas, la réaction peut donc se faire avec des solutions concentrées, à température ambiante, en additionnant les réactifs rapidement. A l'inverse, la synthèse de 25 g de phospharuthénocène **I-82** nécessite 2.5 L de THF distillé, la mise en place d'un réacteur de 3 L et une addition du phospholure en plusieurs heures.³

Ces considérations sont d'ordre purement pratiques, les deux métaux ayant évidemment dans de nombreux cas leurs intérêts propres. De plus, on verra que lorsqu'un ligand comporte plusieurs entités phosphamétallocènes (chapitre III), il peut être utile d'avoir deux métaux différents (on obtient plus d'informations en RMN, les deux phosphores étant couplés) ou identiques (pas de désordre dans les structures *RX*, spectres RMN plus simples).

A.3. Transmétallation des phospholures au cuivre (I)

La HOMO des phospholures se trouvant principalement sur le phosphore (cf. chapitre I, § B.1.2), ce dernier a tendance à être le premier point de contact entre le phospholure et un centre métallique lors de sa coordination. Ceci peut conduire, au lieu des complexes η^5 habituellement recherchés, à des dimères dans lesquels les phospholyles sont coordonnés $\mu^2\text{-}\eta^1$ (cf. chapitre I, § B.2.2.b ou Schéma II-6 ci-après). Ces dimères peuvent être stables cinétiquement (cas du ruthénium)¹¹ ou thermodynamiquement (cas du nickel,¹² les 19^e et 20^e électrons de valence des métallocènes occupant des orbitales antiliantes qui déstabilisent la forme métallocène). Pour éviter la formation de tels dimères, qui constitue une limitation majeure à la synthèse de phosphamétallocènes, deux stratégies sont développées dans la littérature :

1°) Encombrer le phospholure et/ou le fragment métallique, pour défavoriser stériquement la structure dimérique et, si cet encombrement est autour du phosphore, la coordination η^1 initiale. Cependant, ceci nécessite l'utilisation de coligands Cp non usuels et onéreux, ou un encombrement excessif autour du phosphore, qui réduit l'utilité du phosphamétallocène en chimie de coordination.

2°) Redistribuer la densité électronique du phospholure en dehors du phosphore, également pour défavoriser la coordination η^1 . Le groupement ester, électroattracteur, s'est ainsi montré bénéfique dans la synthèse des phospharuthénocènes, mais cette méthode reste assez spécifique.

^a Voir par exemple en partie B de ce chapitre.

En principe, une troisième solution pourrait être envisagée : « l'enfouissement » de l'atome de phosphore dans un dimère ou un cluster métastable, laissant la partie diénique du phospholure accessible, tout en séquestrant les doublets et la densité électronique du phosphore dans le cluster. Une coordination initiale par le diène devrait alors favoriser l'évolution vers un complexe η^5 .

Les complexes de cuivre (I) s'associent souvent sous forme de clusters. Le cluster tétramérique **II-1** (Figure II-1), récemment décrit par Mathey,¹³ est composé d'un tétraèdre de cuivre ponté par quatre 2-imino-phospholures. Les phosphores de ces derniers adoptent une coordination pontante $\mu^2-\eta^1$ autour des liaisons Cu-Cu, ce qui pourrait effectivement rendre leurs paires libres moins accessibles que la partie diénique du cycle. Naturellement, l'utilisation synthétique de cette caractéristique nécessite que de tels clusters existent en solution, ce que nous étudierons.

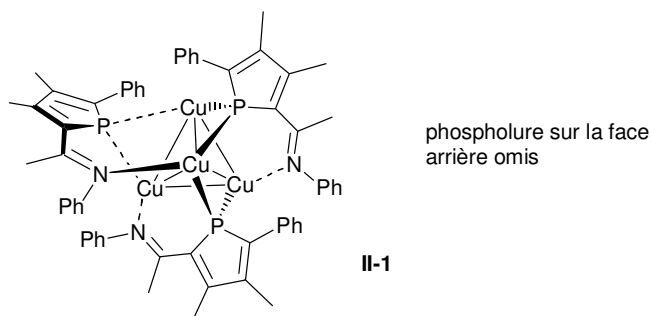


Figure II-1

Le cuivre, peu électropositif, pourrait également permettre d'éviter l'oxydation des phospholures par des centres métalliques à haut degré d'oxydation (comme le cobalt III), ce qui fait des phospholures de cuivre d'excellents précurseurs potentiels de phosphamétalloènes. Quand les phénomènes de coordination η^1 sont simplement cinétiques, c'est-à-dire typiquement pour les phosphamétalloènes à 18 électrons, cette approche semble tout particulièrement adaptée. Nous décrivons ici sa mise en pratique pour deux composés de cette classe : les phospharuthénocènes et les sels de phosphacobaltocéniums.

A.3.1. Synthèse d'un phospharuthénocène

La formation des phospharuthénocènes à partir de précurseurs de ruthénium (II) ne pose pas de problème d'oxydoréduction, elle constitue donc un premier système simple pour tester ces hypothèses. Traité par $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$, le 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-42**, trop peu encombré, ne fournit le phospharuthénocène correspondant **I-57** qu'avec un rendement de 5 % (90 % de dimère **I-43**).¹¹ L'ajout de CuBr avant celui du précurseur de ruthénium-Cp* permet d'éviter en grande partie ces dimères : **I-57** (racémique) est ainsi isolé, sans optimisations précises des conditions (température, dilution), avec un rendement de 66 % :

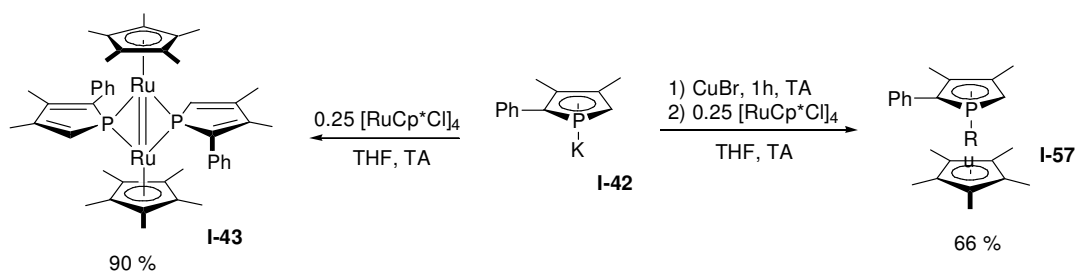


Schéma II-6

Notons que cette synthèse de phospharuthénocènes peu encombrés est bien plus directe que la seule autre méthode disponible, qui consiste à utiliser un phospholure 2-silylé (encombré) puis à protodésilyler le phospharuthénocène.¹¹

A.3.2. Synthèse de dérivés de sels de phosphacobaltocéniums

a) Rappel

Les sels de phosphacobaltocéniums (18 ve) sont une cible synthétique d'importance pour obtenir des phosphamétalloènes énantiopurs à base de cobalt, car les phosphacobaltocènes (19 ve) sont instables configurationnellement. Par exemple, il a été montré⁵ que **II-2** (Schéma II-7) peut inverser sa chiralité plane à température ambiante.

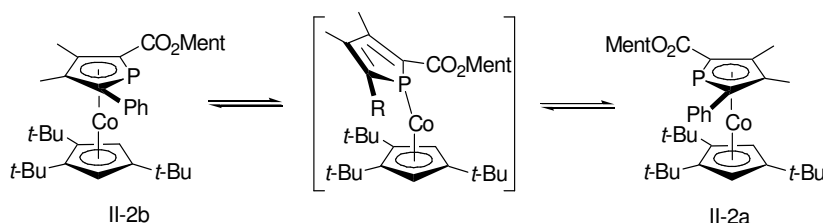


Schéma II-7

Les sels de phosphacobaltocéniums ont en revanche une configuration figée (ce sont des métalloènes à 18 électrons de valence, le passage par la coordination η^1 est donc inaccessible thermodynamiquement). **II-3**, obtenu par oxydation de **II-2**, a ainsi pu être obtenu sous forme diastéréopure par cristallisation.⁵

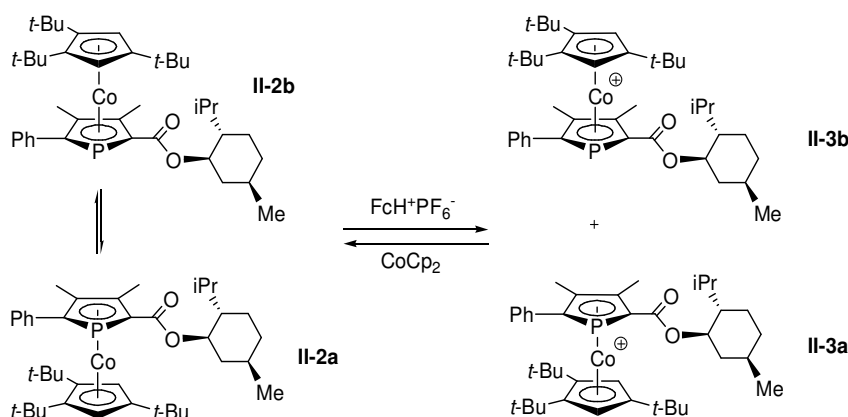


Schéma II-8

Le premier obstacle rencontré dans la synthèse directe des sels de phosphacobaltocéniums est l'oxydation des phospholures alcalins par les précurseurs de cobalt (III). Les sels de phosphacobaltocéniums sont donc souvent obtenus ainsi, par oxydation des phosphacobaltocènes. Or ces derniers sont des intermédiaires sensibles et dont la formation nécessite un encombrement important du squelette (donc par exemple l'emploi de coligands originaux comme le Cp^{ttt} , Schéma II-8).⁵ La transmétallation au plomb des phospholures permet une synthèse directe à partir de précurseurs de cobalt (III),¹⁴ mais nécessite encore des phospholures très encombrés (pour éviter

l'élimination réductrice du plomb¹⁵).^a La synthèse des sels de phosphacobaltocéniums constitue donc un bon test des capacités du cuivre à empêcher à la fois l'oxydation et la coordination $\mu^2\text{-}\eta^1$ du phospholure.

b) Résultats

Nos premiers tests à petite échelle (évalués par RMN ³¹P) de transmétallation des phospholures au cuivre (I) suivie de l'ajout d'un précurseur de Co (III) ont donné des résultats encourageants. Les phospholures 2-monosubstitués **I-42** et **I-27**, agités 1h avec CuBr (1 eq.) dans le THF puis traités par [Cp*CoI₂]₂ (0.5 eq.), conduisent à des complexes Co(I)- η^4 -(1-oxo-phosphole), qui sont les bases conjuguées des sels de phosphacobaltocéniums^b et dont la signature RMN est caractéristique, du fait du couplage ¹J_{PH} (Tableau II-1). La transformation est quasi-quantitative en RMN, mais ces complexes n'ont pas été isolés.

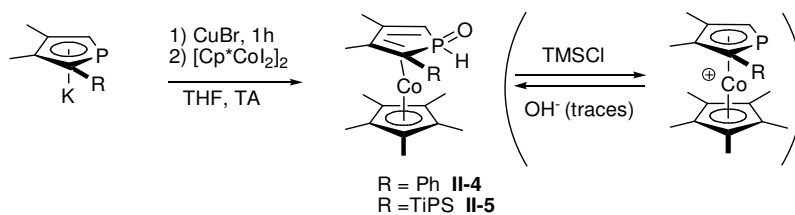


Schéma II-9

R	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	¹ J _{PH} (Hz)	² J _{PH} (Hz)
Ph (<i>rac</i> - II-4)	-10.6	516.1	19.9
TiPS (<i>rac</i> - II-5)	-3.4	522.0	19.4

Tableau II-1

Cette méthode a été validée à l'échelle préparative avec le 2-(carboxy-(-)-menthyle)-phospholure **I-81**. On obtient alors le mélange de diastéréoisomères **II-6a** et **II-6b** (en proportion 2 : 3), qui est isolé avec un rendement correct (2 g, 58 % après cristallisation) sous la forme d'un solide rouge très foncé, caractérisé par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C, MS et RX (voir ci-après).

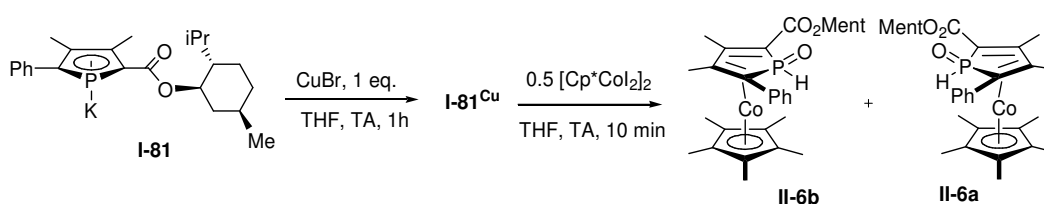


Schéma II-10

^a Une fois l'oxydation du phospholure évitée, le problème de la formation de composés à phospholyles pontants $\mu^2\text{-}\eta^1$ demeure (pour les phosphamétalloènes à 18 ve, ce sont des produits cinétiques). Ganter en a par exemple observé après une transmétallation au thallium et ajout de précurseurs demi-sandwich de métaux du groupe IX à l'état d'oxydation (III) [Cp*MCl₂]₂ (M = Rh, Ir).¹⁶

^b Nettement électrophiles, les sels de phosphacobaltocéniums réagissent même avec des traces d'eau pour additionner un ion hydroxyde, conduisant à une espèce neutre avec réduction formel du Co (III) en Co (I). Ceci est favorisé par des conditions légèrement basiques, comme dans notre cas où le produit de départ est un phospholure. Cette addition d'hydroxyde est totalement réversible : l'ajout d'un peu de TMSCl redonne quantitativement le sel de phosphacobaltocénium.⁵

Ce phospholure énantipur (**I-81**) donne par ailleurs des informations sur le point clef de cette transmétallation au cuivre, c'est-à-dire la formation d'un cluster favorisant la coordination par la partie diénique du phospholyle, en « enfouissant » le phosphore dans le cluster. La RMN ^{31}P du milieu réactionnel après ajout d'un équivalent de CuBr sur **I-81** (qui conduit à **I-81**^{Cu}) est assez claire sur ce point.

La structure du cluster tétramérique [2-imino-phospholure.cuivre(I)]₄ **II-1**¹³ (Figure II-1 p.46) comporte un tétraèdre de cuivre presque parfaitement régulier (à 3.3 % près sur les distances Cu-Cu). A ceci près, le complexe dans son ensemble admet un axe de symétrie C_2 et un autre S_4 , rendant les phosphores équivalents. Ainsi, un seul phospholure est observé par les auteurs en RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C , ce qui ne permet pas de déterminer si le cluster existe en solution.

Or un cluster similaire est susceptible d'être formé par **I-81**, si le carbonyle joue le rôle de l'imine et se lie également au cuivre. Dans ce cas, le substituant énantipur (menthyle) annulerait la symétrie S_4 , mais conserverait la symétrie C_2 , conduisant à deux paires de ligands phospholyles équivalents. Effectivement, le spectre RMN ^{31}P de **I-81**^{Cu} (Figure II-2) est tout à fait en accord avec un système AA'BB',¹⁷ le moment quadrupolaire du cuivre élargissant légèrement les signaux.^a Ceci indique que **I-82** forme vraisemblablement ce type de cluster, mais surtout que la structure en cluster est maintenue en solution. Cette clusterisation est donc fort probablement un facteur primordial pour expliquer la réactivité originale des phospholures de cuivre.

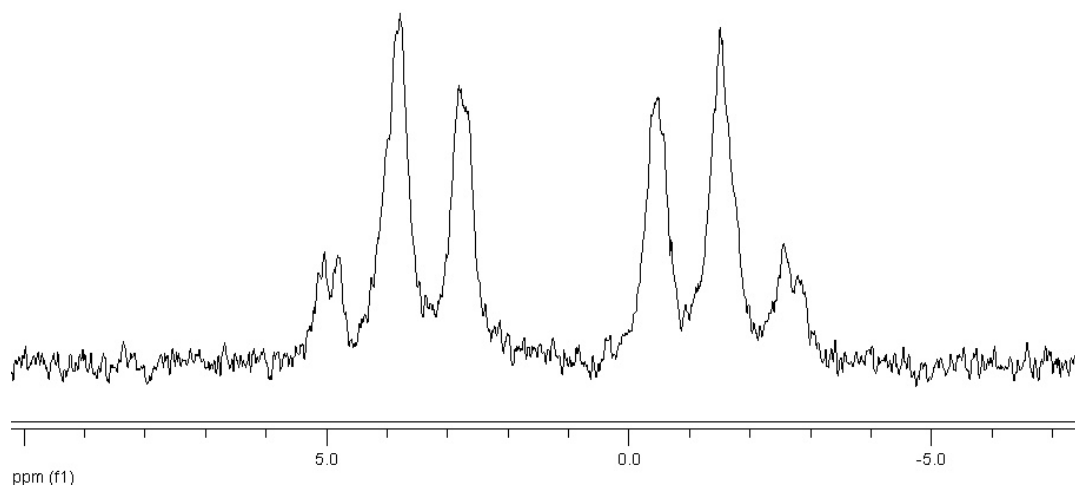


Figure II-2 : Spectre RMN ^{31}P de **I-82**^{Cu}

La séparation de **II-6a** et **II-6b** par cristallisation s'est montrée ardue. L'excès diastéréoisomérique de la synthèse est peu important ($de = 20\%$) et les deux diastéréoisomères ont tendance à cocrystalliser en proportion 1 : 1, comme le confirme une étude par diffraction des rayons X sur un cristal obtenu dans un mélange DCM/méthanol (Figure II-3). On note que, contrairement aux autres structures de 2-(carboxy(-)-menthyl)-phosphamétallocènes,¹⁻³ le groupement isopropyle du diastéréoisomère S_{Mc} adopte une configuration exo dans cet état cristallin.

Après plusieurs cristallisations (les eaux mères de la cristallisation précédente sont diastéréoenrichies), on peut obtenir des cristaux du diastéréoisomère majoritaire seul, qui s'avère être le R_{Mc} (Figure II-4).

^a Cet élargissement des signaux empêche une analyse précise du système de couplage.

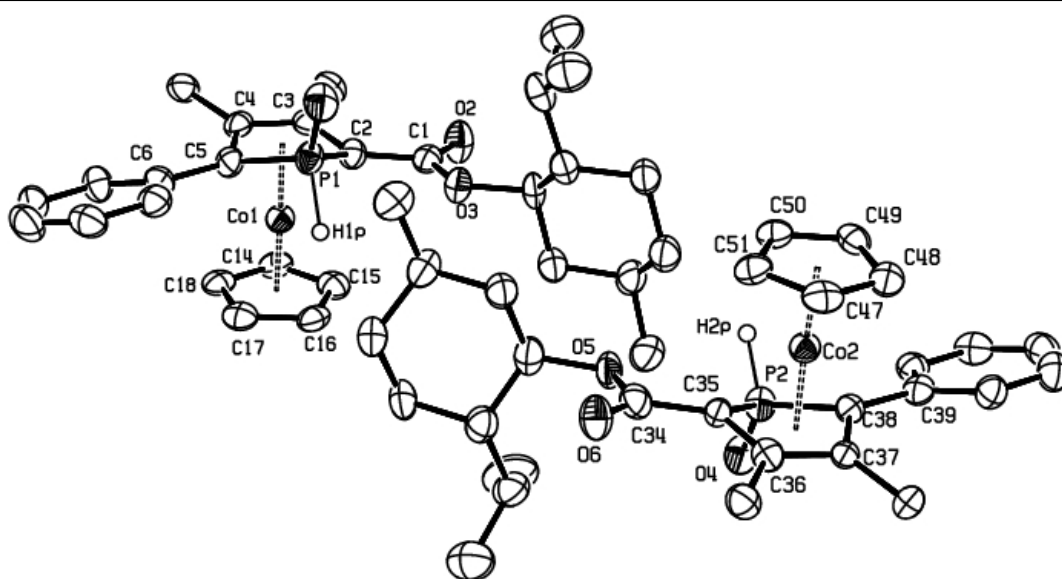


Figure II-3 : Structure RX du mélange de diastéréoisomères **II-6a** et **II-6b**. Méthyles des Cp* omis pour raisons de clarté. Sauf mention contraire, les représentations des structures RX seront toujours constituées d'ellipsoïdes à 50% de probabilité. Distances particulières : Co(1)-C(3) 1.984(4) ; Co(1)-C(4) 2.023(5) ; Co(1)-C(15) 2.044(5) ; Co(1)-C(2) 2.053(5) ; Co(1)-C(16) 2.065(5) ; Co(1)-C(5) 2.065(5) ; Co(1)-C(17) 2.066(4) ; Co(1)-C(18) 2.073(5) ; Co(1)-C(14) 2.080(5) ; Co(1)-P(1) 2.700(2) ; Co(2)-C(36) 1.979(4) ; Co(2)-C(37) 2.026(4) ; Co(2)-C(51) 2.036(5) ; Co(2)-C(50) 2.045(5) ; Co(2)-C(35) 2.055(5) ; Co(2)-C(47) 2.067(5) ; Co(2)-C(49) 2.072(4) ; Co(2)-C(38) 2.077(5) ; Co(2)-C(48) 2.078(5) ; Co(2)-P(2) 2.702(2) ; P(1)-O(1) 1.484(4) ; P(1)-C(5) 1.778(5) ; P(1)-C(2) 1.781(5) ; P(2)-O(4) 1.483(4) ; P(2)-C(35) 1.777(5) ; P(2)-C(38) 1.798(5) ; C(4)-C(3) 1.418(6) ; C(4)-C(5) 1.442(6) ; C(48)-C(47) 1.421(6) ; C(48)-C(49) 1.459(7) ; C(48)-C(53) 1.491(7) ; C(38)-C(37) 1.455(6) ; C(38)-C(39) 1.473(5) ; O(5)-C(34) 1.356(6) ; O(3)-C(1) 1.345(5) ; P(2)-H(2P) 1.39(3) Å.

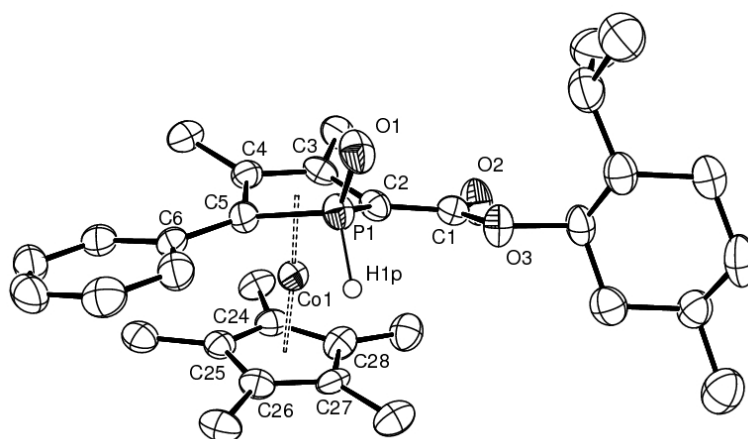


Figure II-4 : Structure RX de **II-6b** (R_{Mc}). Distances particulières : P(1)-H(1P) (H affiné) 1.40(6) ; Co(1)-C(3) 1.985(5) ; Co(1)-C(4) 2.034(5) ; Co(1)-C(2) 2.053(5) ; Co(1)-C(27) 2.055(6) ; Co(1)-C(25) 2.058(5) ; Co(1)-C(28) 2.065(6) ; Co(1)-C(26) 2.069(6) ; Co(1)-C(5) 2.075(6) ; Co(1)-C(24) 2.088(5) ; Co(1)-P(1) 2.708(1) ; P(1)-O(1) 1.485(4) ; P(1)-C(2) 1.794(5) ; P(1)-C(5) 1.803(5) ; O(2)-C(1) 1.203(6) ; O(3)-C(1) 1.361(7) ; C(1)-C(2) 1.457(8) ; C(2)-C(3) 1.450(8) ; C(3)-C(4) 1.435(8) ; C(4)-C(5) 1.450(7) ; C(5)-C(6) 1.482(7) Å.

La difficulté de la séparation des diastéréoisomères obtenus nous a empêchés pour l'instant d'obtenir de grandes quantités de matériel à chiralité plane résolue. Cependant, cette nouvelle méthode de synthèse de dérivés de sels de phosphacobaltocéniums est prometteuse. Elle est directe, elle utilise un métal peu onéreux (Cu) et, contrairement au passage par les phosphacobaltocènes, aucune difficulté ne semble se poser pour la montée en échelle : une synthèse en réacteur est totalement envisageable, surtout du fait que les solvants n'ont pas à être dégazés très précautionneusement.

Ces premières études suggèrent que le cuivre (I) peut avoir des propriétés intéressantes pour régir la chimie de coordination des anions phosphures, grâce à la formation de clusters. Sa chimie sera à nouveau évaluée au chapitre III, où le cuivre (I) nous servira de template pour agir sur la conformation d'un phospholure plus élaboré.

B. Catalyse énantiosélective : ligands 2-méthylphosphine-phospharuthénocène

Notre équipe s'intéresse depuis plusieurs années à l'élaboration et l'utilisation en catalyse asymétrique de ligands phosphamétalloène-phosphine (Figure II-5). L'essentiel de ces recherches avait jusqu'ici concerné les phospharuthénocènes. A cela plusieurs raisons : la simplicité de leur synthèse à partir du précurseur $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$, leur grande stabilité (vis-à-vis de l'air, de la silice, ...), la facilité de la séparation des diastéréoisomères **I-82a** et **I-82b** substitués ester de (-)-menthyle (Schéma II-2) et la possibilité d'isoler le cation α -méthylum **II-9**, décrit ci-après (Schéma II-11), qui est un précurseur idéal pour préparer une bibliothèque de ligands comportant des groupements PR_2 différents.

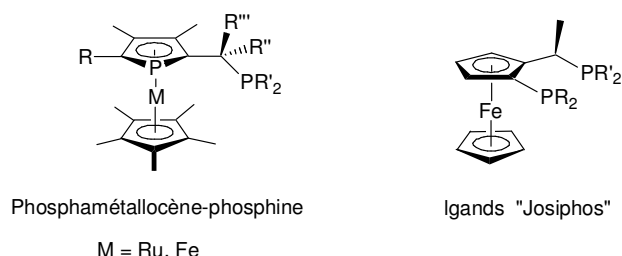


Figure II-5

Le modèle évident de ces ligands est la série des ligands ferrocène-phosphine de type Josiphos, dans laquelle on note que le stéréocentre en α du ferrocène a en général une influence importante sur l'énantiosélection des systèmes catalytiques. Par exemple, la Josiphos¹⁸ montre souvent de meilleurs excès que ses analogues sans pont stéréogène.¹⁹

Les résultats concernant l'influence du métal du phosphamétalloène (Ru par rapport à Fe) en hydrogénation asymétrique d' α -énamides au rhodium avait déjà été publiés (*cf.* § B.1.2),² mais l'étude de l'influence d'une substitution du pont entre le phosphamétalloène et la phosphine restait incomplète. Pour fournir une analyse de cet effet, les synthèses précédemment réalisées³ des dérivés mono- et di-méthylés en pont ont été reproduites et l'étude de l'influence de cette substitution du

^a D. Carmichael, N. Seeboth, M. Stankevič, résultats non publiés. Les travaux présentés ici ont été obtenus en collaboration avec Sylwia Sowa.

pont en hydrogénation d' α -énamides a été complétée. Cette étude a par ailleurs permis une caractérisation plus complète de certains intermédiaires, notamment par cristallographie. La description des voies de synthèse de ces ligands permettra également d'exposer l'accès à certaines fonctionnalités sur les phosphamétalloènes, notamment la fonction chlorure d'acyle qui sera largement employée dans cette thèse.

B.1. Introduction

B.1.1. Cation phospharuthénocène-2-méthylum

Les phosphaferrrocènes et phospharuthénocènes substitués en position 2 par un groupement ester de (-)-menthyle, aisément disponibles (*cf.* A.1), sont réduits en alcools avec de très bons rendements par LiAlH_4 dans le THF à reflux.² Dans le cas du ruthénium, la réaction de l'alcool **II-8** avec l'acide tétrafluoroborique fournit le cation phospharuthénocène- méthylum **II-9**,² produit stable qu'on peut isoler, conserver sous azote pendant des années et même manipuler rapidement à l'air.

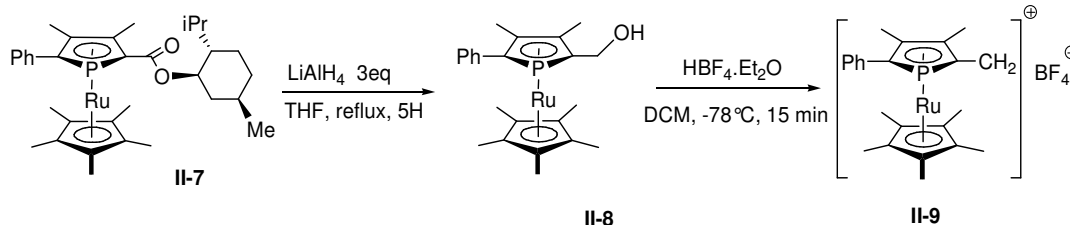


Schéma II-11

Les métalloènes des métaux de transition des groupes 6 à 9 sont connus pour stabiliser leur cations α -méthylum.^{20,21} Ceci est dû à l'interaction entre une orbitale d du métal et le carbone en α , portant formellement la charge. On peut les représenter sous une forme fulvénique, qui contribue largement à la description de ces espèces (voir ci-après). On observe une distorsion par rapport au plan du cycle de la liaison entre le cyclopentadiényle et le carbone en α , parfois très importante (de 8 à 43°).²⁰

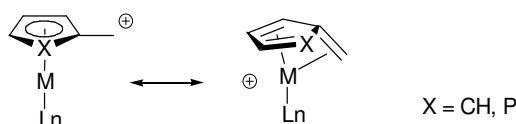


Schéma II-12

L'utilité synthétique des cations ferrocène-2-méthylum a été largement explorée.²²⁻²⁴ Isolés et caractérisés, ces cations ne sont cependant pas infiniment stables. Même conservés à l'état solide sous atmosphère inerte, ils dimérisent lentement pour donner des sels de *bis*(ferrocénium)²² :

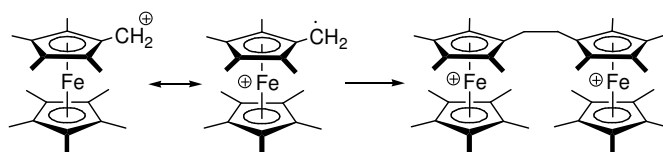
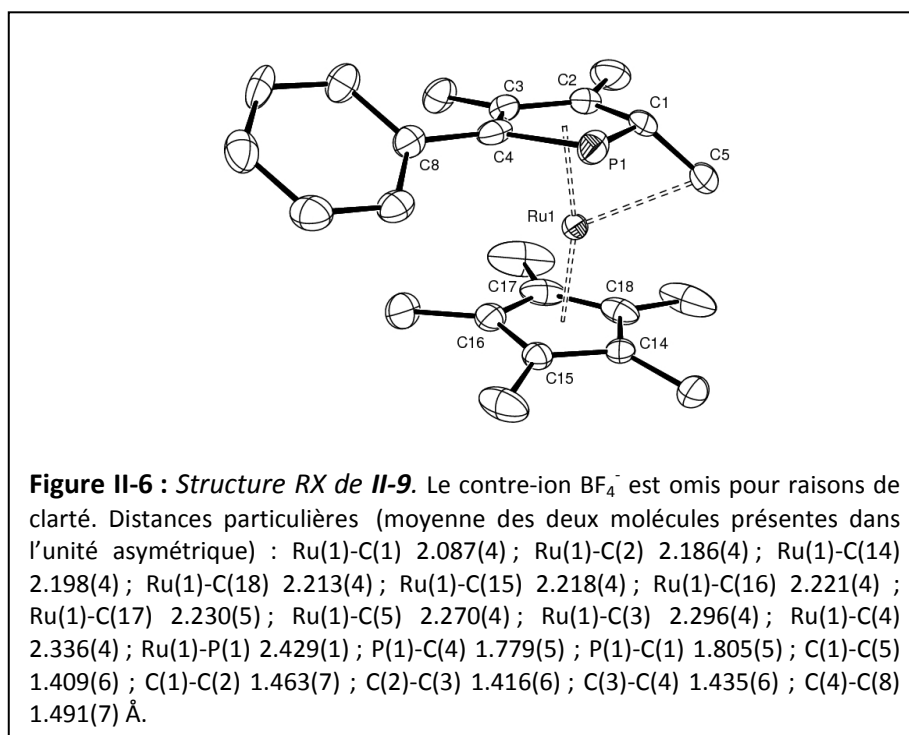


Schéma II-13

Grâce à l'extension supérieure des orbitales $4d$, les cations ruthénocène-méthylum sont en revanche infiniment stables à l'état solide sous atmosphère inerte.²⁵

Comme souvent, l'introduction d'un atome de phosphore dans le métallocènes semble constituer une simple perturbation. Ainsi, les cations phosphafferrocène-2-méthylum sont accessibles et utilisés comme intermédiaires synthétiques^{26,27} mais ils sont moins stables que leurs analogues carbonés et n'ont jamais été isolés. En fait, on réalise souvent une simple activation du phosphafferrocène-2-méthanol pour générer groupe partant, suivie d'une attaque nucléophile.²⁶⁻²⁹

Le cation phospharuthénocène-2-méthylum **II-9** est par contre un intermédiaire stable et versatile, qui constitue un synthon de phospharuthénocène électrophile sur le carbone adjacent à la position 2 du cycle phospholyle. Ce composé avait déjà été caractérisé par RMN et électrochimie ($E_{\text{red}} = -1.10$ V, irréversible, par rapport à Fc^+/Fc).^{2,3} Des cristaux de ce sel de phospharuthénocène-2-méthylum analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de toluène dans une solution de chloroforme :



On peut comparer cette structure à celles des ruthénocène-méthylum **II-10**²⁵ et nonaméthylruthénocène-méthylum **II-11**,³⁰ notamment au niveau de la distance Ru-CH₂ et des angles formés entre les cycles et par la liaison C-CH₂ avec le cycle adjacent :

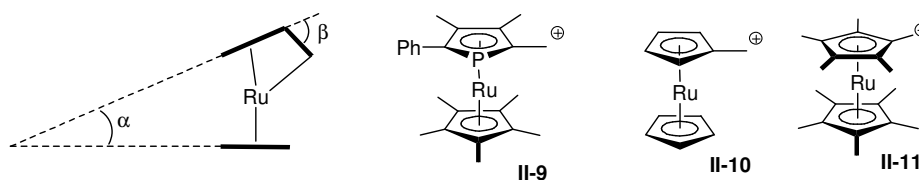


Figure II-7

	II-9	II-10	II-11
Distance Ru-CH ₂ (Å)	2.270(4)	2.272(4)	2.270
Angle β (°)	41.2	42.6	40.3
Angle α (°)	7.1	7.1	9.0

On voit que ces trois ruthénocènes ont des géométries très proches, ce qui souligne la faible perturbation de la structure métallocène engendrée par le remplacement d'un groupement C-R par un atome de phosphore. Notamment, la distance Ru-CH₂ est identique à l'incertitude des structures près. Les distances interatomiques du ligand phospholyle montrent que la forme mésomère « phosphafulvène » a un poids important (Figure II-8), ce qui est en accord avec des études cinétiques sur un phosphaferrrocène-2-éthylum (voir B.2.1, Schéma II-16).²⁷

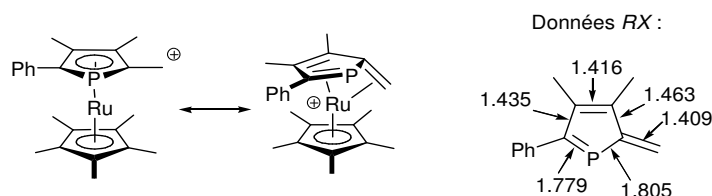


Figure II-8

Ce cation est une brique élémentaire très versatile pour la construction de ligands énantiopurs,³ il donne notamment accès à des composés phospharuthénocène-phosphine,² par réaction avec une phosphine primaire suivie d'un traitement basique :

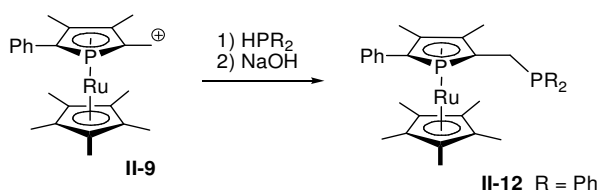


Schéma II-14

B.1.2. Etude précédente en hydrogénation asymétrique

Ce ligand phospharuthénocène-2-méthylphosphine (Schéma II-14) avait été testé en hydrogénation au rhodium d' α -énamides et comparé au phosphaferrrocène correspondant.² D'autres études sur la même réaction avec des ligands phosphaferrrocène-2-méthylphosphine proches étaient par ailleurs disponibles.²⁸ Cette littérature² montre que outre une légère amélioration de la cinétique de la réaction, le complexe de phospharuthénocène **II-13** donne systématiquement un meilleur excès énantiomérique que son analogue phosphaferrrocène **II-14** :

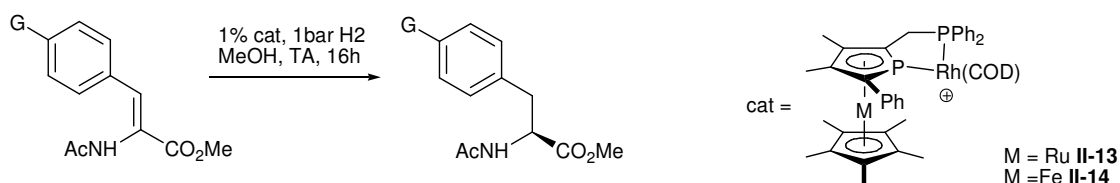


Schéma II-15

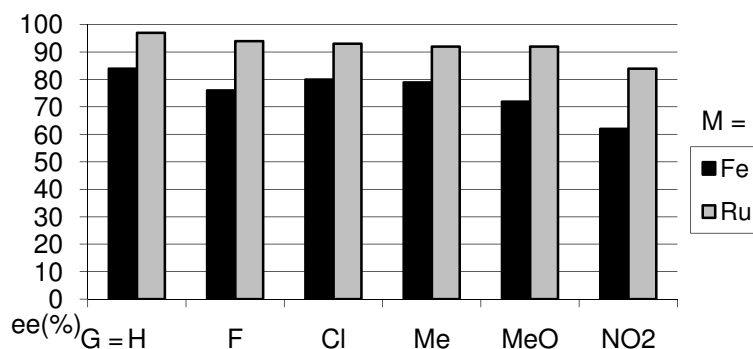


Figure II-9 : excès énantiomériques du produit de la réaction d'hydrogénation

Ce résultat peut être contre intuitif car, par rapport au fer, le ruthénium éloigne du rhodium l'encombrement dû au groupement Cp^* , et donc devait diluer la « poche chirale ». ³¹ La comparaison des structures *RX* des précatalyseurs **II-13** et **II-14** donne une piste d'explication : l'espace créé entre les cycles du phosphamétalloène par le passage du fer au ruthénium, dû à l'augmentation du rayon ionique du métal, accueille un phényle du groupement PPh_2 . Il en résulte un changement de conformation important de ce groupement et ceci s'accompagne d'une baisse d'environ 15 % de l'excès énantiomérique du produit d'hydrogénation.

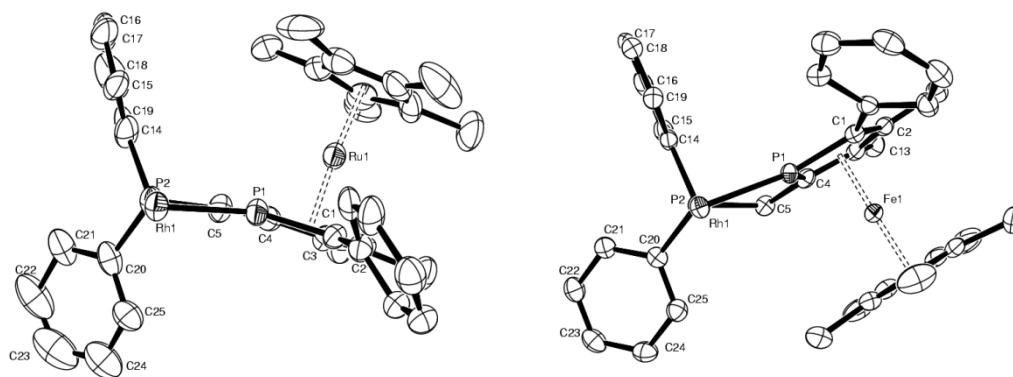


Figure II-10 : Structures *RX* des complexes de rhodium **II-13** ($M=Ru, R_{Mc}$) et **II-14** ($M=Fe, S_{Mc}$). Vue dans l'axe de la liaison P2-Rh. Les motifs Ph_2P-Rh sont superposables, mais en inversant la chiralité plane. Le phényle encombrant au niveau du rhodium est dans les deux cas celui du haut de la figure.

De tels changements dans l'orientation des groupements aryles devraient être également induits par la modification du schéma de substitution de l'atome de carbone faisant le pont entre le cycle phospholyle et l'atome de phosphore sp^3 . L'interaction stérique des substituants portés par celui-ci avec les protons ortho des phényles ³² et avec les méthyles en position 3 et 4 du phospholyle est susceptible d'être significatif : Ganter a ainsi observé avec des ligands apparentés (3,4-diméthylphosphaferrrocène-2-méthylidicyclohexylphosphine) que la méthylation du pont avait un effet notable sur l'orientation des groupements cyclohexyles (observations faites sur des structures *RX* de complexes molybdène-carbonyles de ces ligands). ^{27,33}

B.2. Synthèse des ligands à pont substitué

L'approche la plus évidente des équivalents du catalyseur **II-13** comportant des ponts mono- et di-méthylés consiste à passer par les cations mono- et di-méthylés correspondants, puisque le cation simple **II-9** permet d'accéder facilement à la phosphine **II-12**.

B.2.1. Ligand à pont monométhylé^a

Les cations phosphaferrrocène-2-éthylum, décrits pour la première fois par Roberts et Silver,²⁶ ont été étudiés en détail par Ganter.²⁷ Il les obtient par addition d'un réactif de Grignard sur l'aldéhyde **I-77**, réaction montrant une grande diastéréospécificité grâce à la conformation *syn* préférentielle du carbonyle par rapport au phosphore.^b La protonation de **II-15** génère le cation *E* **II-16**, qui s'isomérise à température ambiante en *Z* (**II-17**), afin de diminuer la gêne stérique avec les méthyles en positions 3 et 4 du phosphaferrrocène.

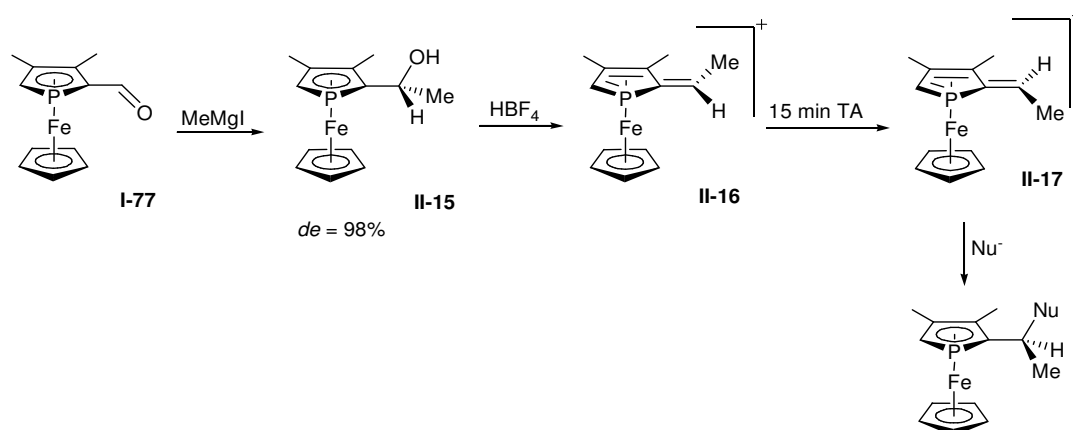
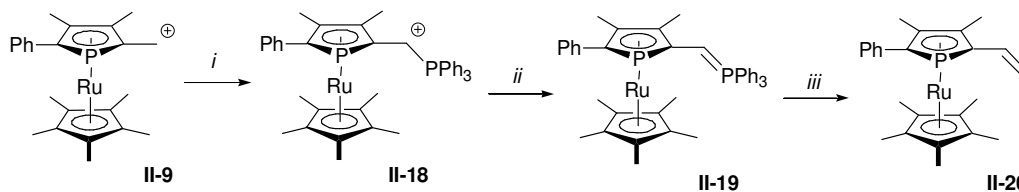


Schéma II-16

Une étude cinétique a permis aux auteurs de calculer l'énergie d'activation de l'isomérisation du cation ($\Delta G^\ddagger = 17.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$), qui confirme son caractère fulvénique assez marqué.

Pour obtenir le sel de phospharuthénocène-éthylum apparenté, nous sommes parti du cation méthylum (*R_{MC}*)-**II-9**. Il est converti en réactif de Wittig **II-19** en le traitant par la triphénylphosphine et en déprotonant l'adduit **II-18** ainsi formé. L'ajout de paraformaldéhyde donne le 2-vinyl-phospharuthénocène **II-20**³⁶ :

Schéma II-17 : i) PPh_3 , THF, -78°C à TA ; ii) $n\text{-BuLi}$, -78°C à TA, 45 min ; iii) HCHO , -78°C à TA.

La protonation de **II-20** par l'acide fluoroborique fournit le cation correspondant **II-21** (Schéma II-18), observé sous la forme d'un seul isomère, dont la conformation du méthyle par rapport au phosphore est sans doute *syn*, celle-ci étant privilégiée dans le phosphaferrrocène apparenté **II-17** (Schéma II-16).²⁷ la réaction de **II-21** avec la diphenylphosphine suivie d'un traitement basique

^a Synthèse mise au point par Marek Stankevic.

^b L'encombrement du carbonyle contrôle assez bien cette conformation et donc la diastéréospécificité de l'attaque du nucléophile : un 2-acétyl-phosphaferrrocène donne un mélange de diastéréoisomères^{26,27,34} mais le 2-propionyl-phosphaferrrocène correspondant donne une bonne diastéréospécificité (inversée par rapport à celle obtenue avec l'aldéhyde).³⁵ Cette sélectivité est due à l'effet stérique du groupement méthyle en position 3 du cycle phospholyle (voir chapitre III § B.2.2).

fournit la phosphine **II-22**. Sa configuration, confirmée par diffraction des rayons X (Figure II-11),^a est en accord avec l'attaque exo attendue de la phosphine sur le cation **II-21** *syn*.

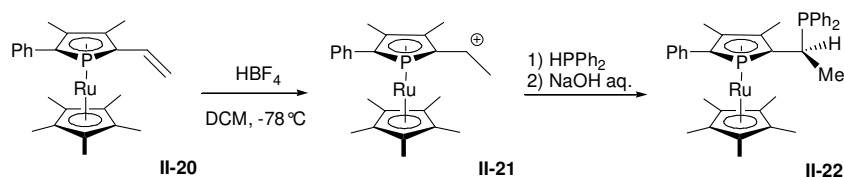
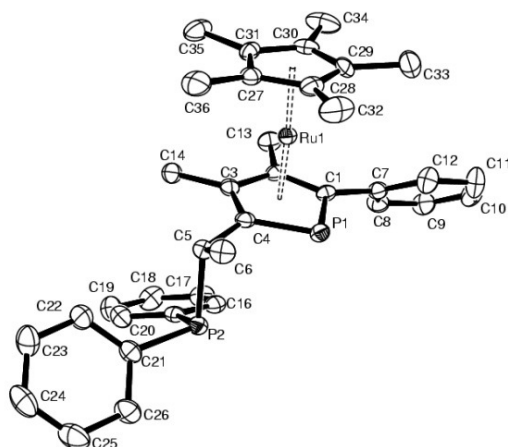


Schéma II-18

Figure II-11 : Structure RX de **II-22**

Notons que la configuration relative des chiralités plane et centrale dans ce ligand est du type (assez rare) « anti-Ugi », dans lequel le groupement méthyle se trouve en endo du phosphamétalloène en conformation chélatante.^{37,38}

Pour éviter toute possibilité de formation de complexes tétraphosphorés $[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$,³⁹ le complexe de rhodium **II-23** est synthétisé par addition du ligand sur une solution de $[\text{Rh}.\text{COD}.\text{(THF)}_2]^+\text{BF}_4^-$ préparée *in situ* à froid à partir de $[\text{Rh}.\text{COD}.\text{acac}]$ et $\text{HBF}_4.\text{Et}_2\text{O}$.²

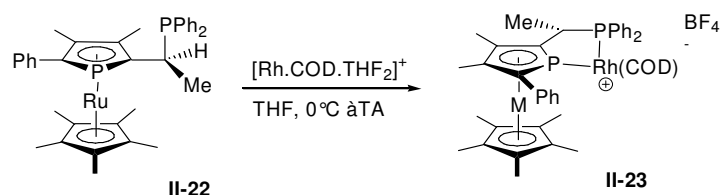


Schéma II-19

B.2.2. Ligand à pont diméthylé

Les phosphamétalloènes ester de menthyle sont hydrolysés en acides carboxyliques avec de très bons rendements.³ La méthode de choix est l'adsorption sur sulfate de magnésium d'acide trifluorométhanesulfonique et du 2-(carboxy(-)-menthyl)-phosphamétalloène, suivie du chauffage à 125 °C pendant 10 minutes. Cette réaction fonctionne avec les phosphaférocènes, phospharuthénocènes, phosphacymantrènes³ et sels de phosphacobaltocéniums⁵ (rendements de 90 à 95 %). Cependant, la montée en échelle est délicate car il est difficile en pratique de chauffer un

^a Cristaux obtenus par M. Stankevic.

solide de façon homogène pendant une période aussi courte. Nous nous sommes donc limités à 2 g de 2-(carboxy-(-)-menthyl)-phosphamétalloène par batch. De plus, si les 2-carboxy-phosphamétalloènes obtenus sont stables à l'air sous forme pure et solide, ce n'est pas le cas en solution en présence d'acide fort. La purification du produit, qui consiste en une extraction dans un mélange DCM/éther suivie d'une filtration directe sur une petite colonne de silice, est ainsi réalisée rapidement, sous atmosphère inerte et avec des solvants dégazés.

La transformation de ces acides carboxyliques en chlorures d'acyles, développée en version phospharuthénocène par Seeboth³ et Stankevic,^a a été étendue dans ce travail aux phosphaferrrocènes, sans différences notables. Cette chloration avait également été testée avec succès en version sel de phosphacobaltocénium par Cabon.⁵

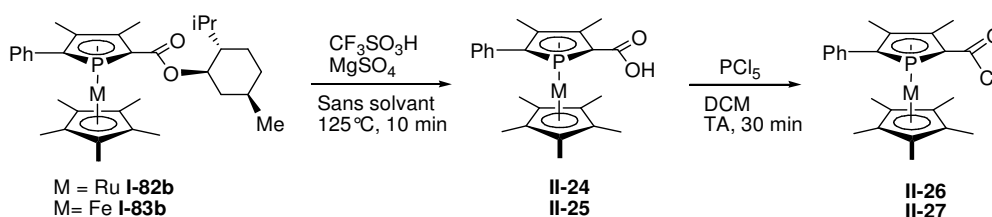


Schéma II-20

Les points clefs de la réussite de cette chloration dans ces conditions optimisées sont les suivants :

- Une bonne pureté de l'acide de départ.
- Ne pas dépasser la stœchiométrie en PCl_5 .
- Une bonne solubilisation de l'acide avant l'ajout de PCl_5 (très bien soluble au DCM), ce qui est difficile quand l'acide de départ est pur et cristallin. Il faut travailler avec une quantité importante de solvant, et si une partie du réactif n'est pas en solution, ajouter d'abord une petite quantité de PCl_5 pour rendre la solution limpide.^b

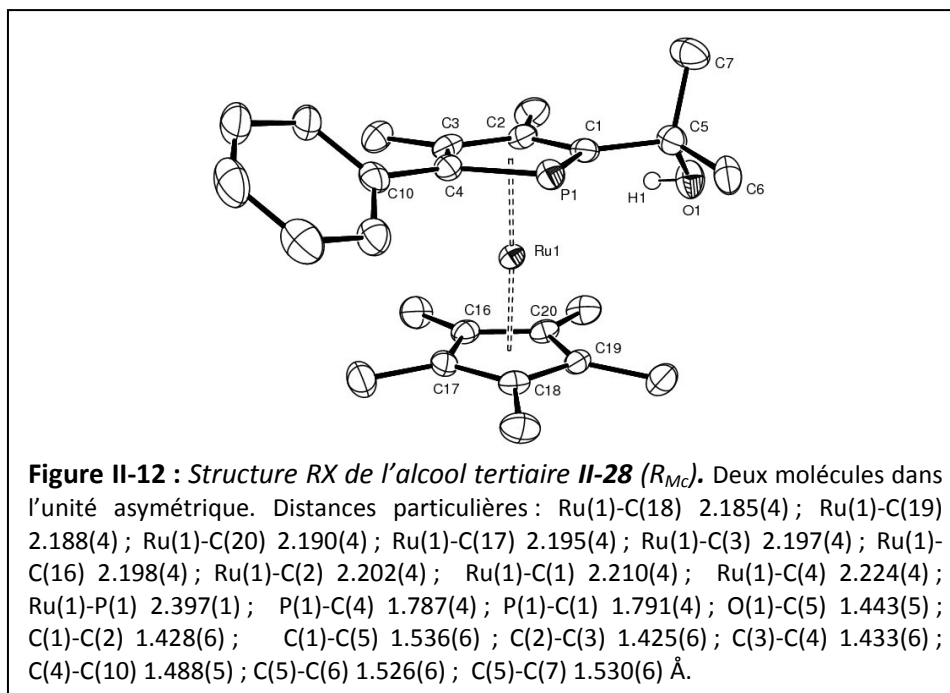
Dans ces conditions, la réaction est quasiment quantitative. Après évaporation des solvants et une heure sous vide pour éliminer POCl_3 , on obtient un solide suffisamment pur pour les utilisations ultérieures, qu'on emploie *in situ*.

La réaction de **II-26** avec un excès de Grignard de méthyle selon Seeboth³ fournit après hydrolyse l'alcool tertiaire **II-28** (Schéma II-21). Etant donnée l'extrême stabilité attendue du cation α -isopropylum correspondant, **II-28** a été analysé par diffraction des rayons X (Figure II-12, cristaux obtenus par cristallisation dans le méthanol). La structure de cet alcool est assez normale : elle ne montre pas d'inclinaison de la liaison C(1)-C(5) par rapport au plan du cycle phospholyle, ni d'élongation originale de la liaison C-OH.^c

^a Initialement réalisée avec SOCl_2 , cette réaction s'est avérée bien plus efficace avec PCl_5 .³⁶

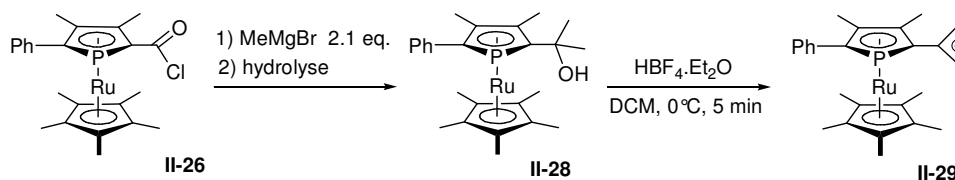
^b Par la suite, dans la synthèse de 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétalloènes (cf. chapitre IV), l'utilisation du THF comme solvant nous a donné de meilleurs résultats que le DCM. L'ajout de THF peut également résoudre les problèmes de solubilité ici.

^c C(5)-O(1) = 1.443(5) Å, contre par exemple 1.428 Å dans le *tert*-butanol (structure CCDC VATSAK02).



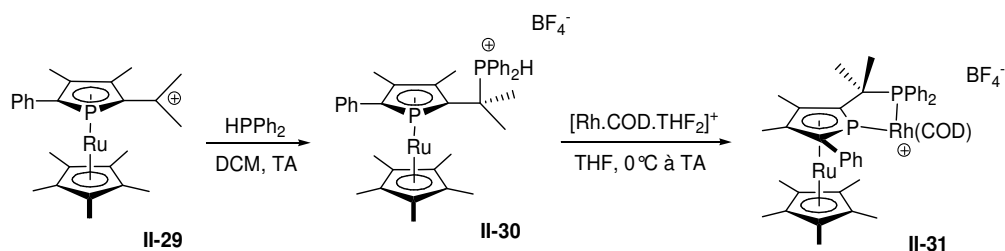
On note également qu'il n'y a pas d'interaction entre le proton de l'alcool et le métal (distance Ru-H(1) = 3.71 Å) comme cela peut être observé dans certaines structures de ferrocène-alcool.⁴⁰ Bühl⁴¹ a montré que ces interactions sont de toute façon très faibles et dans notre cas la gêne stérique entre les méthyles du phospholyle et ceux du carbone portant l'alcool défavorise probablement la conformation où l'alcool est au plus proche du ruthénium.

L'alcool **II-28** donne le carbocation correspondant **II-29** par traitement par HBF_4 .^a **II-29** est isolé sous forme complexée par une molécule d'éther.^{3,42}



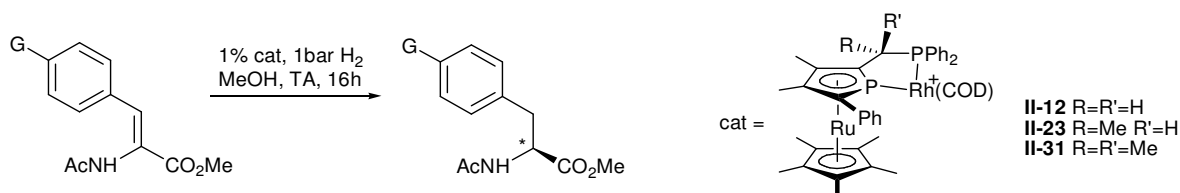
Traité par la diphenylphosphine, **II-29** donne le sel de phosphonium **II-30**, que nous n'avons pas réussi à déprotoner tel quel. **II-30** est déprotoné dans la sphère de coordination du métal^{43,44} lors de la synthèse du complexe de rhodium **II-31**, qui s'effectue par un protocole analogue à ceux conduisant à **II-12** et **II-23**.³

^a La purification de **II-28** par chromatographie sur gel de silice peut conduire à l'obtention en plus ou moins grande proportion du produit de déshydratation (oléfine 2,2-disubstituée), mais qui est protoné par HBF_4 pour donner également le cation **II-29** lors de l'étape suivante.



B.3. Hydrogénation asymétrique d' α -énamides

La réaction d'hydrogénation témoin utilisée pour évaluer l'influence des groupements méthyles sur le pont dans **II-23** et **II-31** est la même que dans la précédente étude sur **II-12**.² Les réactions sont de la même façon quasi-quantitatives après une nuit à TA avec 1 % de catalyseur. La méthylation du pont engendre une diminution sensible des excès énantiomériques, la double méthylation donnant les plus faibles :



Substrat (G =)	Précatalyseur II-31 ee(%)	Précatalyseur II-23 ee(%)	Précatalyseur II-12 ee(%)
H	(S)-53	(S)-70	(S)-96
F	(S)-39	(S)-65	(S)-94
MeO	(S)-59	(S)-73	(S)-93

Tableau II-2 : Résultats de l'hydrogénation d' α -énamides. Conditions: MeOH, $[Rh(COD)(L_2)][BF_4]$ (1 %), 1 bar H_2 , 25°C, 16h.

On remarque cependant que l'effet le plus important est associé à la première méthylation. La baisse d'ee due à cette méthylation endo du pont est de l'ordre de celle provoquée par le remplacement du ruthénium par le fer dans le métalloène du ligand (précatalyseurs **II-13** et **II-14**, cf. Figure II-9). On peut avancer l'hypothèse d'une interaction de ce méthyle endo du pont avec les méthyles du Cp*, qui provoquerait par exemple une modification apparentée de la conformation la phosphine (Figure II-10). L'ajout d'un second méthyle (en exo) sur le pont va probablement continuer à contraindre la structure, des interactions avec le méthyle en position 3 du phospholyle étant également envisageables. Dans ce système catalytique, ces ligands phosphamétalloène-phosphine semblent donc fournir une meilleure énantiosélection quand la conformation de la partie phosphine du ligand est peu contrainte (pont CH_2 et Cp* « éloigné » par le ruthénium). Cependant, on n'observe ici que des modifications de l'excès et non de l'énantiomère majoritaire obtenu. L'élément stéréodéterminant est bien la chiralité plane du phosphamétalloène, comme l'avait montré l'utilisation d'un groupement phosphine chiral (cf. introduction du chapitre III, Figure III-1).²

C. Tentative de synthèse d'un phosphamétalloène 2-métallé

La suite de ce manuscrit concernera la construction de structures *bis*-, *tris*- et *tétrakis*-phospholyle. Pour conclure cette partie concernant les développements fondamentaux des phosphamétalloènes simples, on présente une nouvelle approche de la synthèse d'un phosphamétalloène à cycle phospholyle déprotoné. Cet objectif n'a pas été atteint, mais nous a permis d'observer la réactivité originale d'un 1-sulfinyl-phosphole.

Comme on l'a vu au chapitre I, la déprotonation directe d'un phosphamétalloène avec une base forte est très difficile, car l'attaque nucléophile sur le phosphore est privilégiée par rapport à la déprotonation. Ainsi, il n'existe pas de phosphamétalloène comportant un cycle phospholyle métallé. Pourtant un tel composé enrichirait grandement la chimie des phosphamétalloènes, car on pourrait alors envisager de le coupler directement avec presque n'importe quel électrophile.

Une méthode classique de résolution des ferrocènes⁴⁵ et azaferrocènes⁴⁶ consiste à les substituer par un groupement sulfinyle énantiopur, qu'on échange ensuite avec le lithium grâce au *tert*-BuLi :

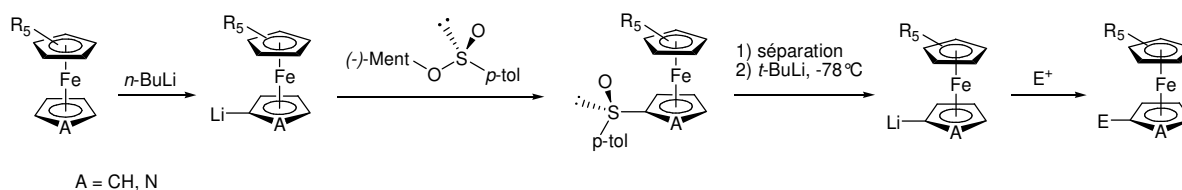


Schéma II-24

Une voie d'accès alternative à un phosphamétalloène 2-métallé (et même éventuellement énantiopur) pourrait donc consister en l'installation d'un groupement sulfinyle en position 2, suivi du traitement par le *tert*-BuLi. En effet, la charge importante portée par l'atome de soufre pourrait alors faire de lui le site d'attaque privilégié de l'alkyllithien.^a

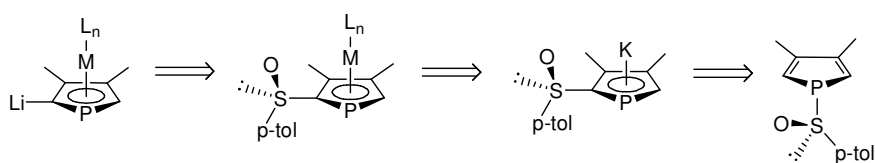


Schéma II-25

L'étude de la synthèse et de l'éventuelle réorganisation par migration [1,5] d'un 1-sulfinyl-phosphole nous a ainsi semblée digne d'intérêt. La réaction du 2-phényl-3,4-diméthyl-phospholure de potassium **I-42** avec le *p*-tolylènesulfinate de (-)-menthyle **II-32**, donne de nombreux produits, difficilement identifiables. Par contre, la réaction avec le chlorure de *p*-toluènesulfinyle **II-33** est assez propre et donne un produit principal à 23.1 ppm en RMN ³¹P (Schéma II-26). Ce composé (**II-34**) n'a pas pu être isolé, car après une extraction (éther/eau salée) ou une filtration directe à travers une petite colonne de silice, on obtient un produit comportant deux phosphores différents (85.5 et 65.1 ppm) couplés entre eux (*J*_{pp} = 46.1 Hz). Ce produit (**II-35**), qui se présente sous la forme d'un solide

^a Notons qu'il est décrit un 2-bromo-phosphaferrocène, de synthèse peu aisée,⁴⁷ avec lequel on pourrait envisager un échange halogène-métal pour obtenir ce type de composé.

jaune pâle stable à l'air, est obtenu avec un rendement de 31 % après cristallisation dans l'éther et a été caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C . La spectrométrie de masse indique qu'il peut s'agir du cyclodimère du phosphole 2*H* souhaité, mais les phosphores sortent à champ anormalement faible en RMN ^{31}P . La cristallographie (Figure II-13, cristaux obtenus par diffusion d'éther dans une solution de DCM) montre qu'il s'agit d'un dimère d'oxyde de phosphole.

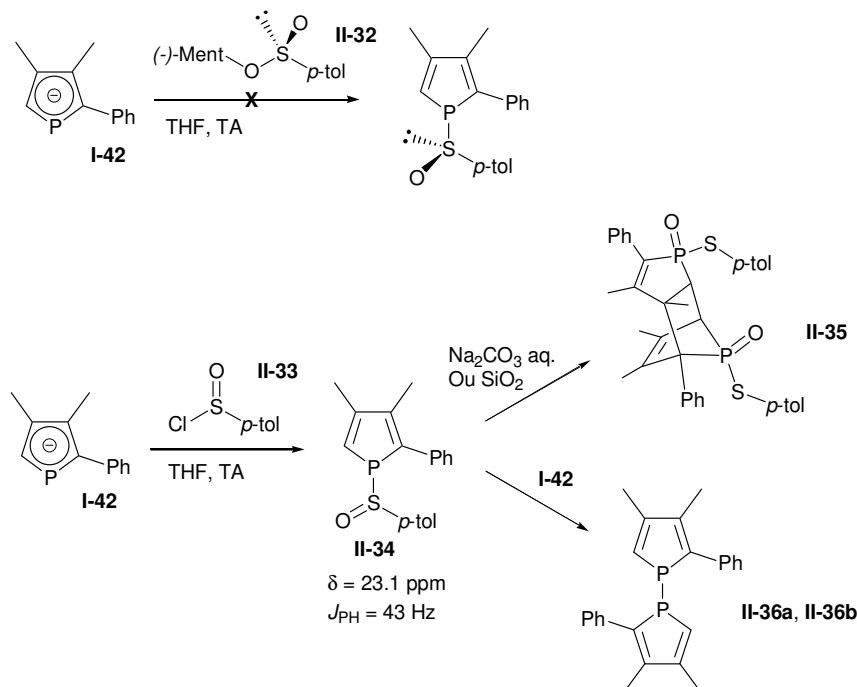


Schéma II-26

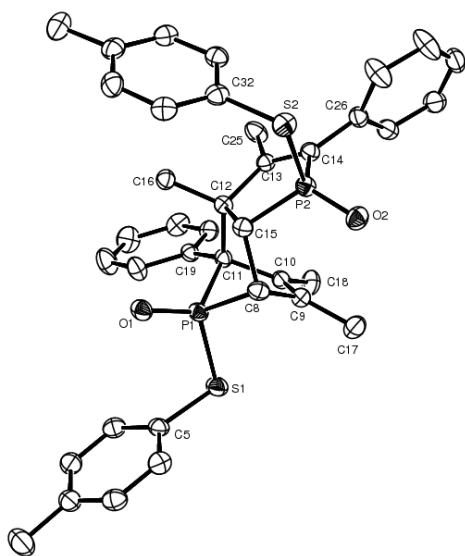


Figure II-13 : Structure RX de **II-35** ($*S_{P1}$ $*S_{P2}$ $*R_{C12}$ $*S_{C15}$). Distances particulières : S(1)-C(5) 1.786(2) ; S(1)-P(1) 2.1005(6) ; S(2)-C(32) 1.781(2) ; S(2)-P(2) 2.1029(6) ; P(1)-O(1) 1.475(1) ; P(1)-C(8) 1.820(2) ; P(1)-C(11) 1.875(2) ; P(2)-O(2) 1.478(1) ; P(2)-C(14) 1.775(2) ; P(2)-C(15) 1.820(2) ; C(8)-C(9) 1.510(2) ; C(8)-C(15) 1.556(2) ; C(9)-C(10) 1.351(2) ; C(9)-C(17) 1.496(2) ; C(10)-C(18) 1.505(2) ; C(10)-C(11) 1.529(2) ; C(11)-C(19) 1.523(2) ; C(11)-C(12) 1.621(2) ; C(12)-C(16) 1.533(2) ; C(12)-C(13) 1.535(2) ; C(12)-C(15) 1.575(2) ; C(13)-C(14) 1.351(2) ; C(13)-C(25) 1.503(2) ; C(14)-C(26) 1.487(2) Å.

On obtient un seul isomère de ce dimère, formé de deux monomères identiques (même énantiomère), le cristal contient les deux énantiomères de la molécule représentée. **II-34** est donc probablement un 1-sulfinyl-phosphole : le transfert intramoléculaire de l'oxygène d'un sulfoxyde à une phosphine est connu, il est catalysé par un acide ou un oxydant comme I_2 ,⁴⁸ par ailleurs, les oxydes de phospholes sont connus pour former rapidement des adduits de Diels-Alder.^{49,50} Si **II-35** est clairement favorisé thermodynamiquement (formation de la liaison P=O, dimérisation), mais sa formation semble nécessiter une exposition à l'eau ou à l'air, car **II-34** est stable dans le milieu réactionnel non traité.

Le chauffage de **II-34** (sans l'isoler, 80°C, 4h), pour tenter de provoquer la sigmatropie [1,5] du groupement sulfinyle, aboutit essentiellement à sa dégradation. Les tentatives de réactions *in situ* avec une base, pour favoriser cette migration, nous ont conduits à observer des composés correspondant à une attaque nucléophile sur le phosphore. Par exemple, l'ajout sur **II-34** (brut) du phospholure de départ **I-42** conduit à la formation des deux isomères du biposphole correspondant **II-36** (RMN ^{31}P : 29.1 et -28.4 ppm)⁵¹ avec un rendement est estimé à 70 % en RMN (Schéma II-26). Cette réactivité pourrait expliquer la complexité de la réaction du phospholure **I-42** avec le *p*-tolylènesulfinate de (-)-menthyle :

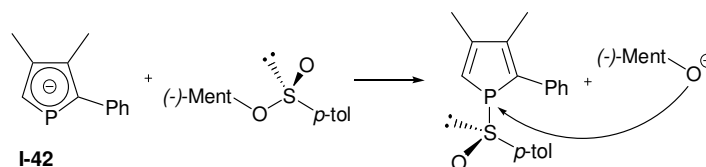


Schéma II-27

Par ailleurs, les 1-sulfinyl-phospholes sont potentiellement une alternative intéressante aux dérivés 1-nitrile en tant que phosphole électrophile sur le phosphore. Les 1-nitrile-phospholes sont en effet synthétisés par réaction des phospholures avec $BrCN$.⁵² Or ce dernier est un réactif hautement toxique, contrairement au chlorure de *p*-tolylènesulfinyle **II-33**.

D. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les nouvelles avancées obtenues au cours de ce travail dans la synthèse et la fonctionnalisation élémentaire du motif phosphamétallocène, avec une attention particulière pour l'obtention de composés énantio-purs. Les méthodes mises au point ou introduites ici sont exploitées par la suite pour obtenir des structures plus élaborées, comportant par exemple de multiple motifs phospholyles. Les conclusions de ces études de synthèse et de réactivité de phosphamétallocènes simples sont les suivantes :

Le complexe décrit par Jonas⁷ $[FeCp^*Cl.TMEDA]$ s'avère être un très bon précurseur de phosphoferrocènes, permettant une synthèse efficace et à grande échelle de complexes $(\eta^5\text{-phospholyle})\text{-Fe(II)-Cp}^*$.

La transmétallation des phospholures au cuivre (I), conduisant probablement à la formation de clusters, est une solution originale pour éviter une éventuelle oxydation du phospholure ou la formation de composés à phospholyles coordonnés $\mu^2\text{-}\eta^1$ lors de la synthèse des phosphamétallocènes. Elle permet par exemple une synthèse directe de composés $\eta^4\text{-(1-oxo-phosphole)-Co(I)}$, bases

conjuguées des sels de phosphacobaltocéniums. Dans le cadre de la synthèse de phosphamétalloènes de cobalt à chiralité plane définie, ceci permet d'éviter le passage par des phosphacobaltocènes, intermédiaires hautement sensibles à l'air, et permet donc potentiellement une montée en échelle aisée (synthèses en réacteurs, évaporation des solvants à l'évaporateur rotatif, ...). La séparation par cristallisation des diastéréoisomères du dérivé énantiopur **II-6** obtenu est cependant rendue difficile par leur cocrystallisation.

La première structure cristallographique de cation phosphamétalloène-2-méthylum a été obtenue, confirmant son caractère fulvénique marqué et la forte interaction du carbone en α avec le métal. Sa géométrie est proche de celle de ses analogues carbonés.

Les phosphamétalloènes énantiopurs comportant des fonctions facilement dérivatisables (alcool, chlorure d'acyle), obtenues à partir du groupement ester de (-)-menthyle, permettent une élaboration aisée du pont des ligands phospharuthénocène-2-méthylphosphine. Dans le cas du dérivé monométhylé, cette dérivatisation se fait avec un excellent contrôle de la stéréochimie du pont, conduisant à une configuration peu répandue du carbone stéréogène en α d'un métalloène. La substitution du pont a un effet notable sur l'énantiosélection induite par ces ligands en catalyse ; dans l'exemple présenté ici (hydrogénation d' α -énamides) cet effet est négatif. La fonctionnalisation du pont de ces ligands n'est donc pas particulièrement intéressante dans ce cas, mais constitue une option d'optimisation pour d'autres systèmes.

Le 1-sulfinyl-3,4-diméthylphosphole n'est pas adapté à la méthode d'obtention d'anions phospholures par migration sigmatropique [1,5]/déprotonation. Il pourrait cependant être utile pour induire, avec des réactifs non toxiques, l'inversion de polarité permettant de générer des phospholes électrophiles sur le phosphore.

E. Références

- (1) Carmichael, D.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2004**, 1144-1145.
- (2) Carmichael, D.; Goldet, G.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Stankevicius, M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, 5492-5502.
- (3) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.
- (4) Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 1698-1719.
- (5) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.
- (6) Ganter, C. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3541-3548.
- (7) Jonas, K.; Klusmann, P.; Goddard, R. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B* **1995**, 50, 394-404.
- (8) Schneider, J. J.; Spickermann, D.; Lehmann, C. W.; Magull, J.; Kruger, H. J.; Ensling, J.; Gutlich, P. *Chemistry-a European Journal* **2006**, 12, 1427-1435.
- (9) Altmannshofer, S.; Herdtweck, E.; Kohler, F. H.; Miller, R.; Molle, R.; Scheidt, E. W.; Scherer, W.; Train, C. *Chemistry-a European Journal* **2008**, 14, 8013-8024.
- (10) Malessa, M.; Heck, J.; Kopf, J.; Garcia, M. H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 857-867.
- (11) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (12) Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 524, 293-297.
- (13) Grundy, J.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 7716-7717.
- (14) Forissier, K.; Ricard, L.; Carmichael, D.; Mathey, F. *Organometallics* **2000**, 19, 954-956.
- (15) Forissier, K. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2002**.
- (16) Schnitzler, V.; Frank, W.; Ganter, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 2610-2614.
- (17) Gunther, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **1972**, 11, 861.
- (18) Blaser, H. U.; Brieden, W.; Pugin, B.; Spindler, F.; Studer, M.; Togni, A. *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 3-16.
- (19) Argouarch, G.; Samuel, O.; Riant, O.; Daran, J. C.; Kagan, H. B. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2893-2899.
- (20) Gleiter, R.; Bleiholder, C.; Rominger, F. *Organometallics* **2007**, 26, 4850-4859.
- (21) Bleiholder, C.; Rominger, F.; Gleiter, R. *Organometallics* **2009**, 28, 1014-1017.
- (22) Vogel, P. In *Carbocation Chemistry*; Vogel, P., Ed.; Elsevier, 1985.
- (23) Watts, W. E. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon: London, 1982; Vol. 8.
- (24) Hayashi, T. In *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*; Togni, A., Hayashi, T., Eds.; VCH: Weinheim, 1995.
- (25) Barlow, S.; Cowley, A.; Green, J. C.; Brunner, T. J.; Hascall, T. *Organometallics* **2001**, 20, 5351-5359.
- (26) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 155, 197-201.
- (27) Brassat, L.; Ganter, B.; Ganter, C. *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, 2148-2153.
- (28) Qiao, S.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 4168-4169.
- (29) Tanaka, K.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8177-8186.
- (30) Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 369, 125-130.

- (31) Abbenhuis, H. C. L.; Burckhardt, U.; Gramlich, V.; Martelletti, A.; Spencer, J.; Steiner, I.; Togni, A. *Organometallics* **1996**, *15*, 1614-1621.
- (32) Brunner, H.; Winter, A.; Breu, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *553*, 285-306.
- (33) Ganter, C.; Brassat, L.; Ganter, B. *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, *130*, 1771-1776.
- (34) Delauzon, G.; Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 994-1000.
- (35) Mucha, B.; Klys, A.; Zakrzewski, J.; Makal, A.; Wozniak, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 807-812.
- (36) Stankevic, M.; Carmichael, D. *résultats non publiés* **2005**.
- (37) Grach, G.; Lohier, J. F.; Santos, J.; Reboul, V.; Metzner, P. *Chemical Communications* **2007**, 4875-4877.
- (38) Grach, G.; Reboul, V.; Metzner, P. *Tetrahedron-Asymmetry* **2008**, *19*, 1744-1750.
- (39) Brown, J. M.; Evans, P. L.; James, A. P. *Organic Syntheses* **1990**, *68*, 64-76.
- (40) Routaboul, L.; Chiffre, J.; Balavoine, G. G. A.; Daran, J. C.; Manoury, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637*, 364-371.
- (41) Vrcek, V.; Buhl, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 358-367.
- (42) Ceccon, A.; Giacometti, G.; Venzo, A.; Paolucci, D.; Benozzi, D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *185*, 231-239.
- (43) Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Organic Letters* **2001**, *3*, 4295-4298.
- (44) Danjo, H.; Sasaki, W.; Miyazaki, T.; Imamoto, T. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 3467-3469.
- (45) Riant, O.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 5835-5836.
- (46) Hansen, J. G.; Johannsen, M. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *68*, 1266-1274.
- (47) Deschamps, E.; Mathey, F. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 6829-6832.
- (48) Kurtzweil, M. L.; Beak, P. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3426-3434.
- (49) Kluger, R.; Kerst, F.; Lee, D. G.; Westeime.Fh *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 3919.
- (50) Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Dajka, B.; Namkhainyambuu, B. A.; Ludanyi, K.; Toke, L. *Heteroatom Chemistry* **2001**, *12*, 633-635.
- (51) Carmichael, D.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Brown, J. M.; Claridge, T. D. W.; Odell, B. *Dalton Transactions* **2005**, 2173-2181.
- (52) Holand, S.; Mathey, F. *Organometallics* **1988**, *7*, 1796-1801.

Chapitre III

Ligands cétone-*bis*(hétérométalloène) énantio purs

A. Introduction

Si les ligands à base de phosphamétalloènes énantio purs ont été utilisés avec succès en catalyse asymétrique, l'influence du phosphamétalloène engagé est encore mal comprise. Les ligands les plus utilisés à base de phosphamétalloènes, les phosphaférocène-oxazoline développés par Fu,¹ comportent deux centres stéréogènes. C'est un choix de synthèse élégant car, en fournissant deux diastéréoisomères séparables, il permet de résoudre facilement la chiralité plane du phosphaférocène. On remarque que l'inversion de la chiralité plane du phosphaférocène-oxazoline dans les réactions catalysées par des centres de cuivre(I) ne modifie que légèrement l'excès énantiomérique du produit, sans changer la chiralité absolue de l'énantiomère majoritaire.²⁻⁴ A l'inverse, on obtient l'énantiomère opposé si on inverse la chiralité plane du phosphamétalloène en alkylation allylique au palladium.¹ De la même manière, dans la réaction d'hydrogénation des énamides catalysée par des complexes de Rh(I) de ligands phospharuthénocène-2-méthylphosphine (décrite au chapitre II) la configuration absolue de la phosphine n'influe pas sur la chiralité de l'énantiomère issue de la réaction, et la chiralité plane domine⁵ :

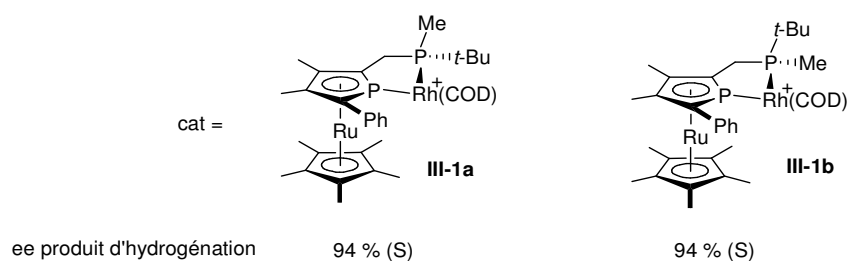
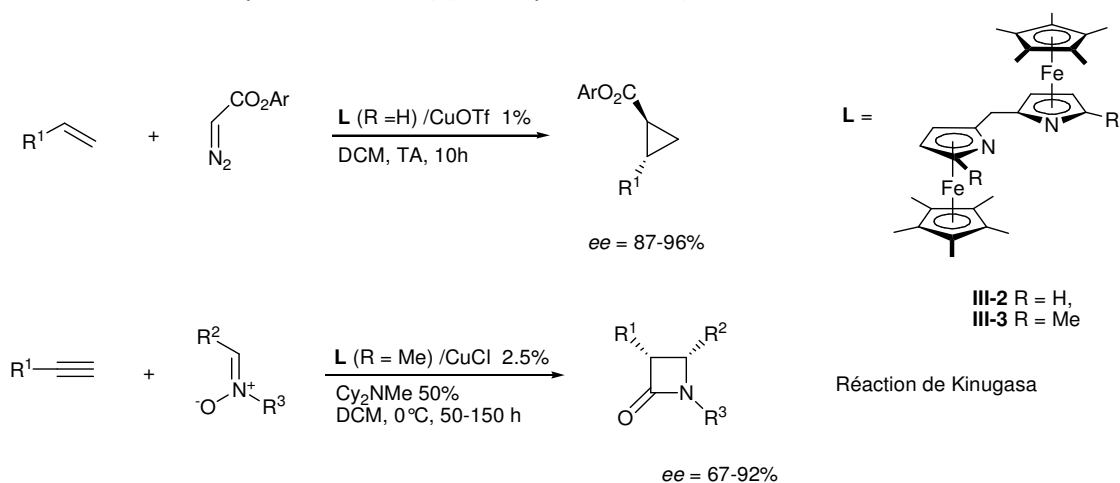


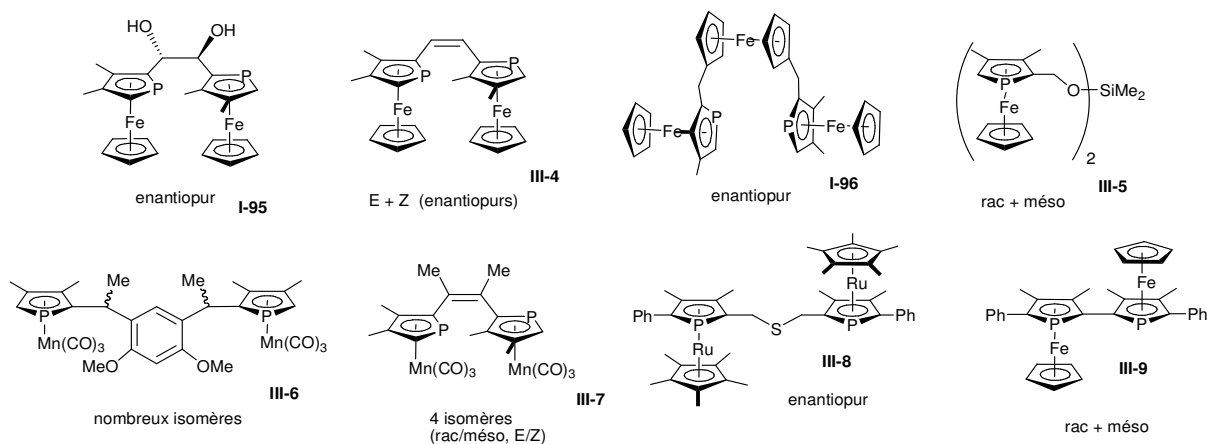
Figure III-1

A première vue, il semble donc que la chiralité du phosphamétallocène est déterminante avec les métaux plutôt mous (Pd, Rh) et secondaire, par rapport à celle de l'oxazoline, avec un métal dur comme le cuivre.

Une étude plus approfondie du comportement des phosphamétallocènes en tant qu'énantioinducteurs serait possible avec des ligands *bis*(phosphamétallocène), dans lesquels le motif de phosphamétallocène serait l'unique source de chiralité. On s'approcherait alors de composés à symétrie C_2 , classe de ligands très efficaces en catalyse asymétrique (BINAP,⁶ DiPAMP,⁷ DiOP,⁸ DuPhos,⁹ BOX, Salens, ...¹⁰) grâce à leur bonne discrimination des quadrants d'espace autour du métal.⁷ En principe, la chiralité plane de ligands *bis*(hétérométallocène) est particulièrement bien adaptée pour obtenir une telle discrimination, ainsi les ligands méthylène-*bis*(azaferrocène) complexés au cuivre(I) donnent des énantiosélectivités notables en expansion de cycles oxétanes,¹¹ en cyclopropanation des oléfines¹² et en formation de β -lactames par la réaction de Kinugasa (Schéma III-1, voir aussi § C.2.2).¹³ Ces ligands ont également montré une bonne activité en oligomérisation de l'éthylène au nickel (II) et au palladium (II).¹⁴



Quelques composés potentiellement utilisables comme ligands bidentes comportant deux motifs phosphamétallocènes sont décrits.¹⁵⁻²² Parfois énantiopurs, ils sont souvent obtenus sous forme de mélange de diastéréoisomères, éventuellement séparables (Figure III-2).



A notre connaissance, un seul essai en catalyse énantiosélective est publié¹⁵ : **I-36** a été testé en réaction de Tsuji-Trost, donnant un excès énantiomérique adéquat (79 %) pour l'addition classique du malonate de sodium sur l'acétate de diphénylallyle.¹⁵ Au laboratoire, le complexe de platine (II) **III-10** ($R_{Mc}R_{Mc}$) a été évalué dans une réaction de Diels-Alder modèle (Schéma III-2),^{23,24} mais ce système n'a pas engendré d'énantiosélection et il a été montré que le pont thioéther du ligand est détruit par le sel d'argent utilisé pour abstraire les chlores du platine.²⁵

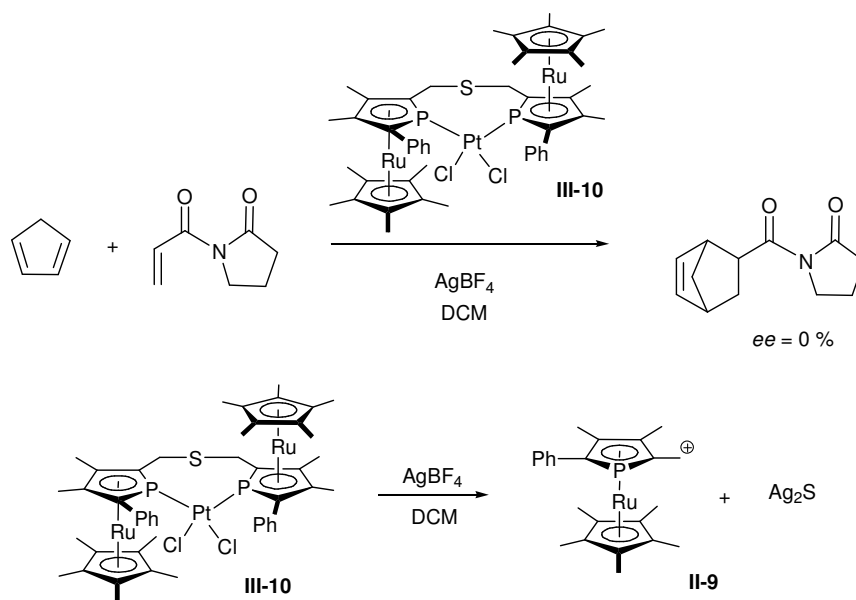


Schéma III-2

Nous envisageons ici la synthèse de ligands cétone-*bis*(2-phosphamétalloène) pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la coordination de tels ligands mènerait à des cycles à 6 chaînons impliquant une géométrie vraisemblablement idéale pour la liaison d'un métal au ligand. La fonction cétone est par ailleurs susceptible de fournir un pont relativement rigide (et solide) entre les phosphamétalloènes, permettant une architecture du complexe particulièrement bien définie. De plus, un groupement cétone devrait augmenter le caractère électroattracteur des phosphamétalloènes et donc leur utilité en catalyse acide de Lewis, par exemple dans les systèmes à base de Cu (I) développés par Fu.¹¹⁻¹³ La possibilité d'élaborer ultérieurement la fonction cétone, pour donner accès à un jeu de ligands aisément modulables, fut également un des attraits de cette approche. Ce chapitre décrit donc notre approche de la synthèse de ce type de ligand, quelques premiers essais en catalyse énantiosélective et les conclusions permises par ces études quant au rôle des phosphamétalloènes comme source de chiralité dans un ligand. Nous présentons également une comparaison avec des analogues PN et NN, obtenus par fonctionnalisation d'un azaruthénocène énantiopur.

B. Ligands cétone-*bis*(phosphamétalloène)

La voie rétrosynthétique la plus évidente d'une structure cétone-*bis*(2-phosphamétalloène), c'est à dire l'attaque d'un anion phosphamétalloénure sur une source de carbonyle ($COCl_2$, $CO(imidazole)_2$, etc.), est impossible étant donné l'inexistence d'équivalents synthétiques de 2-lithio-

phosphamétallocènes (cf. chapitre II, partie C) ; de même, une réaction de Friedel et Crafts avec un 2-(chlorocarbonyl)-phosphamétallocène est compromise par la fragilité du pont cétone dans ces conditions (voir Schéma III-5 ci-après). Une méthode « pas à pas » a donc été élaborée : l'acylation d'un phospholure par un 2-(chlorocarbonyl)-phosphamétallocène, puis la coordination de cet édifice à un précurseur métallique « demi-sandwich » :

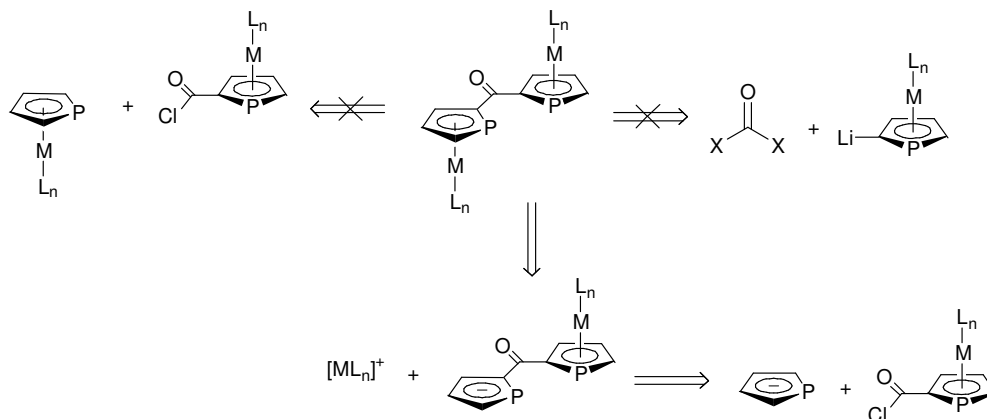


Schéma III-3

Les points clefs de cette approche seront le contrôle de l'acylation de l'anion phospholure par le groupement encombrant « 2-carbonyl-phosphamétallocène » et la coordination de la bonne face de l'intermédiaire phospholure-phosphamétallocène au fragment métallique, pour générer l'édifice C_2 symétrique désiré.

B.1. Stratégie de synthèse

La transformation des chlorures d'acyles en 2-acylphospholures a déjà été réalisée en 2001.^{26,27} Elle reste cependant peu exploitée car la synthèse est relativement difficile sur le plan opérationnel et les anions phospholures correspondants n'ont jamais été isolés à l'état pur. Comme la migration [1,5] du groupement acyle autour du phosphole est très facile et le phospholure de départ est plus basique que celui d'arrivée, le produit 1-acyl-phosphole intermédiaire est instable dans le mélange réactionnel et subit immédiatement une migration [1,5] suivie d'une déprotonation qui fournit l'anion 2-acylphospholure (cf. chapitre I § B.1.2). Cet enchainement de réactivité rend l'obtention de 2-acylphospholures non substitués en position 5 ardue car la présence du proton en position 5 permet au 2-acylphospholure de rentrer dans un deuxième cycle d'acylation/migration/déprotonation, qui mène au phospholure disubstitué. Si la position 2 est substituée dans le phospholure de départ, on peut effectuer assez proprement l'acylation de la position 5 en utilisant 2 équivalents de phospholure : un premier équivalent réagit avec le chlorure d'acyle et un second sert de base^a (Schéma III-4).^{26,27}

^a L'utilisation du phospholure comme nucléophile et comme base s'est également avérée payante dans d'autres cas, comme la formation de diphospholures pontés par du silicium.²⁸

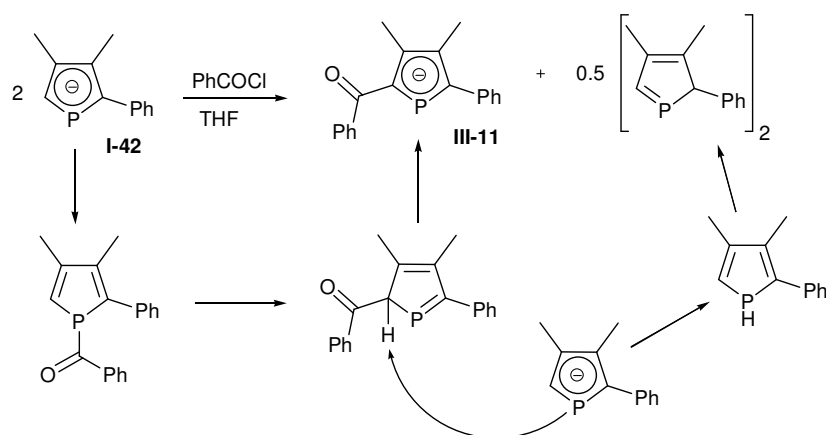


Schéma III-4

Si cette approche n'avait jamais été employée auparavant pour synthétiser des 2-acyl-phosphamétallocènes, c'est probablement pour les raisons suivantes :

1°) La désactivation de l'anion phospholure engendrée par la présence du groupement acyle pourrait rendre sa coordination à certains centres métalliques assez délicate ; nous étudions plus spécifiquement cette limitation potentielle au chapitre IV, où la présence de deux fonctions carbonylées autour du phospholure augmentera encore la désactivation.

2°) la méthode pourrait paraître, à première vue, moins simple que l'acylation de Fiedel et Crafts d'un phosphamétallocène déjà formé. Cependant, cette technologie complémentaire serait utile :

- Pour les phosphamétallocènes désactivés vis-à-vis des substitutions électrophiles aromatiques, par exemple les sels de phosphacobaltocéniums.
- Quand une rétro-acylation est possible. Or ce phénomène est susceptible d'être particulièrement important dans le cas des phosphaférocènes et des phospharuthénocènes, du fait de la stabilité des cations métallocène- α -methylum qui peut rendre le clivage de la structure cétone-*bis*(phosphamétallocène) par hydrolyse assez favorable. Ainsi, dans des conditions classiques d'acylation de Fiedel et Crafts (AlCl_3 , DCM, TA, 2h), le 2-chlorocarbonyl-5-phényl-phospharuthénocène **II-26** et le 2,5-diH-phospharuthénocène **I-70** ne donnent pas de *bis*(phospharuthénocène). Après hydrolyse, on observe en RMN ^{31}P des produits correspondants à un transfert de la fonction acide (Schéma III-5).²⁹

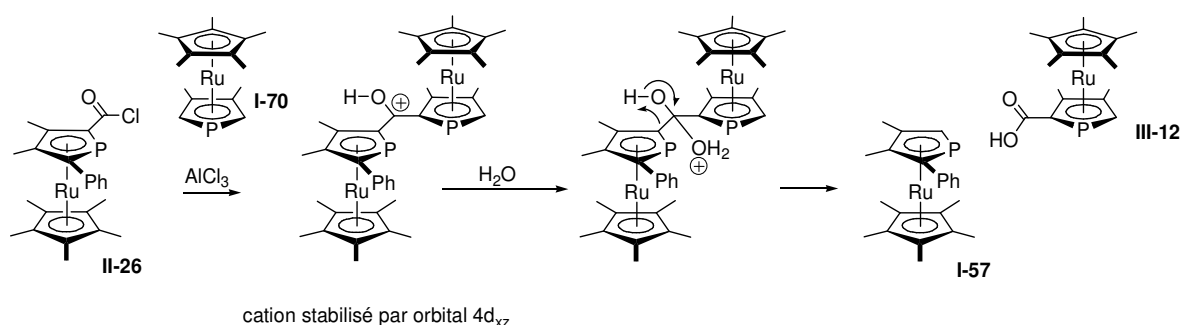


Schéma III-5

Moins évidente d'un point de vue rétrosynthétique, la fonctionnalisation de l'anion phospholure par un 2-(chlorocarbonyl)-phosphamétallocène semble être l'approche optimale, et certainement la plus

flexible, des produits visés. Le 2-phényl-3,4-diméthylphospholure **I-42**, aisément accessible²² et subissant une acylation propre (Schéma III-4), est le point de départ le plus évident.

B.2. Phospholures 2-(2'-acyl-phosphamétalloène)

B.2.1. Synthèse

L'addition du 2-chlorocarbonyl-5-phényl-phosphamétalloène (M=Ru **II-26** ou M=Fe **II-27**) au 2-phényl-3,4-diméthyl-phospholure de potassium (deux équivalents) conduit effectivement à la structure cétone-phospholure-phosphamétalloène. Les seuls coproduits observés correspondent à différents isomères de cyclodimères (produits de protonation de **I-42**). Ces derniers sont retirés dans les eaux mères après la précipitation du produit (phospholure) à l'hexane. Ces phosphamétalloène-phospholures montrent une sensibilité comparable à celle des phospholures plus simples. Ils sont souvent engagés *in situ* dans les étapes suivantes, mais peuvent être stockés sous forme solide en boîte à gants. Leur RMN ³¹P est assez instructive quant à leur conformation (cf. B.2.1 ci-après).

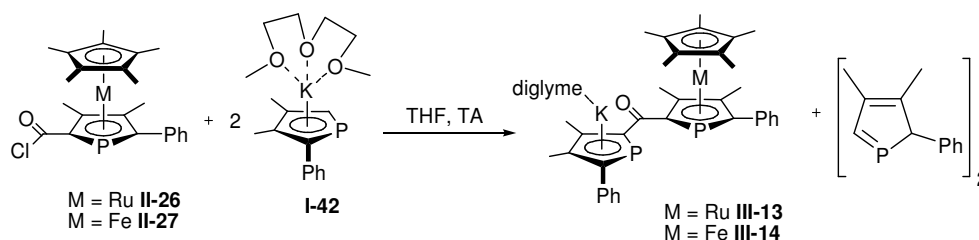


Schéma III-6

De manière prévisible, étant donné la possibilité de multiples acylations (cf. B.1 ci-dessus), la réaction du DMPLi **I-25** avec le chlorure d'acyle **II-26**, dans les mêmes conditions, est bien moins propre :

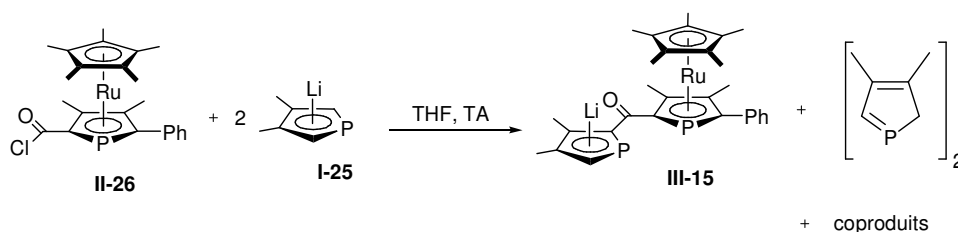


Schéma III-7

On peut cependant observer clairement le phospholure-phospharuthénocène **III-15** en RMN ³¹P [δ : 122.3 (d, $J_{PP} = 53.9$ Hz, $J_{PH} = 39.0$ Hz), -15.0 (d, $J_{PP} = 53.9$ Hz)], parmi de nombreux signaux de cyclodimères et de coproduits. L'utilisation d'un phospholure potassique (DMPK **I-25'**) ne modifie pas le résultat de la réaction^a ; dans les deux cas le rendement est estimé à 15 % en RMN ³¹P.

Ces observations sont cohérentes avec la littérature concernant l'acylation des phospholures indiquant qu'il est très difficile d'effectuer une mono-acylation propre du phospholure non substitué **I-25** ; cependant il est un peu étonnant que la formation de l'intermédiaire très encombré de double acylation de **I-25** (un éventuel 1-(2'-acyl-phospharuthénocène)-2-(2'-acyl-phospharuthénocène)-

^a Mais le produit montre une plus grande constante de couplage ($J_{PP} = 97.3$ Hz), voir discussion sur la conformation ci-après.

phosphole) soit compétitive avec la formation totale du phospholure monosubstitué. Ceci souligne la nécessité d'un choix judicieux des substituants du phospholure pour contrôler cette chimie basée sur des réarrangements sigmatropiques. Finalement, cela confirme que la présence d'un seul proton sur les carbones en α du phosphore est un avantage important pour effectuer une monoacylation efficace d'un phospholure par cette méthode. Une proposition de mise au point sera proposée au chapitre V, mais nous nous sommes ici concentré sur les composés **III-13** et **III-14**, accessibles simplement.

B.2.2. Conformation de la structure cétone phosphamétallocène-phospholure

La conformation préférentielle de cette structure cétone-phosphamétallocène-phospholure est susceptible de modifier profondément ses propriétés en coordination, car la formation d'un complexe η^5 à partir d'un tel intermédiaire peut clairement donner deux diastéréoisomères de cétone-*bis*(phosphamétallocène), de structures de type *méso* et *rac*. Dans le contexte de la présente étude, la forme *rac* a une plus grande valeur ajoutée, ce qui nous conduira à tenter de la former sélectivement.

Un certain nombre d'informations sur cette conformation peuvent être tirées de l'étude RMN et de la littérature. Un modèle simple de 2-(2'-carbonyl-phospholure)-phosphamétallocène suggère que les conformères favorisés sont ceux où le carbonyle et les cycles phosphorés aromatiques sont coplanaires, ce qui augmente la conjugaison. Etant donné l'encombrement du groupement Cp* du phosphamétallocène, un fragment métallique électrophile attaquera vraisemblablement par la face non occupée par celui-ci. Un conformère ayant des phosphores en *anti* donnera donc un complexe *méso* et un conformère *syn* donnera un complexe *rac* :

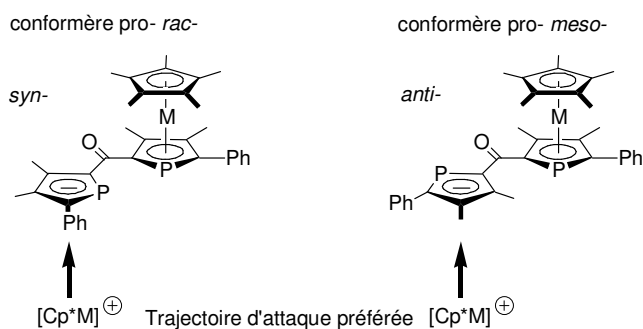


Figure III-3

Quatre conformères mettant les cycles phosphorés et le carbonyle dans le même plan sont théoriquement possibles, mais l'orientation du carbonyle par rapport au groupement phosphamétallocène utilisé est *a priori* bien déterminée par les effets stériques des méthyles en positions 3 et 4 : une étude de Zakrzewski³⁰ montre que la différence d'énergie entre les conformations *syn* et *anti* dans le 2-propionyl-3,3',4,4'-tétraméthyl-1,1'-diphosphaferrocène **III-16** (Schéma III-8) est de 4.0 kcal.mol⁻¹ avec une barrière à la rotation de 10 kcal.mol⁻¹.

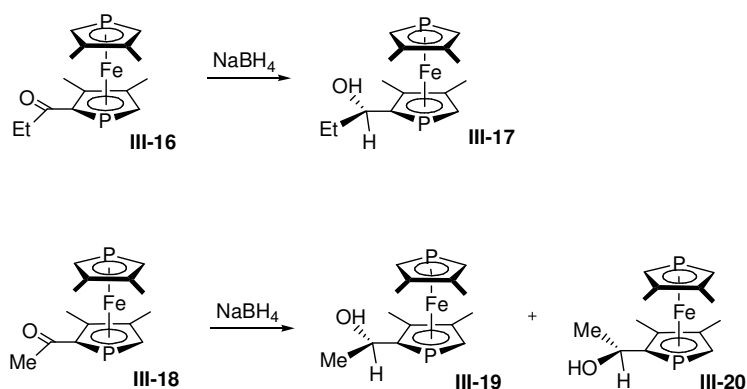


Schéma III-8

Dans la conformation *syn*, la gêne stérique entre l'éthyle de la cétone et le méthyle en position 3 empêche la planéité et induit une moins bonne délocalisation par rapport à la conformation *anti*. Ainsi, avec la cétone moins encombrée III-18, ces effets stériques sont moins marqués et on obtient un mélange de diastéréoisomères III-19 et III-20 pour la même réaction de réduction.³¹⁻³³ D'ailleurs, l'oxygène de la cétone est trouvé en *anti* du phosphore dans toutes les structures *RX* de 2-acyl-phosphamétallocènes non contraints.^a Dans sa conformation privilégiée, l'anion 2-(2'-carbonyl-phospholure)-phosphamétallocène (III-13 ou III-14) aura donc vraisemblablement l'oxygène en *anti* du phosphore du phosphamétallocène pour limiter les interactions stériques entre le méthyle en position 3 et le groupement phospholure encombrant (Schéma III-9).

Si le conformère privilégié du phosphamétallocène par rapport au carbonyle en pont semble clair, la préférence du motif phospholure paraît moins évidente. Par exemple, le potassium 2-(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthyl-5-phényl-phospholure I-81 se présente à l'état solide avec le phosphore et le groupement carbonyle en *syn*, tous deux coordonnés au potassium.²² La prédiction de la conformation privilégiée en solution n'est pas pour autant évidente, mais il paraît clair que dans un motif 2-carbonyl-3,4-diméthylphospholure la coordination du contre-ion alcalin s'oppose aux effets stériques décrits ci-dessus. La RMN ³¹P du 2-(carbonyl-2'-phospholure)-phosphaferrocène III-14 dans différentes conditions de solvation est instructive :

Solvant	ϵ	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) phosphaferrocène	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) phospholure	J_{PP} (Hz)
Toluène	2.38	-27.5 (br)	108.2 (br)	61.1
THF	7.58	-31.7	116.5	77.2
Acétonitrile	36.6	-40.1	127.2	148.6
DMSO	46.7	-41.1	128.4	151.4
THF/kryptofix 2,2,2		-41.0	133.4	145.0

Tableau III-1 : Données RMN ³¹P de III-14

L'évolution des déplacements chimique avec la constante diélectrique du solvant est cohérente avec une dissociation croissante du potassium vis-à-vis du phospholure ($\delta^{31}\text{P}$ augmente) et vis-à-vis du

^a Voir par exemple ref³⁴ et l'ensemble des structures de ce manuscrit, excepté celle de V-25 (chapitre V), où justement le squelette (macrocyclique) est très contraint. En réduisant au maximum l'encombrement du carbonyle (aldéhyde), la sélectivité de l'attaque d'un nucléophile est totalement inversée³² (cf. chapitre II, § B.2.1) et les structures cristallographiques montrent le carbonyle en *syn* du phosphore.^{35,36}

phosphaferrocène ($\delta^{31}\text{P}$ rejoint une zone plus classique, vers -40 ppm). Surtout, plus le solvant est susceptible de coordonner le cation potassium, plus la constante de couplage $^4J_{\text{PP}}$ est élevée.

Ces données n'étant pas totalement cohérentes,^a elles doivent être prises avec une certaine réserve, mais une rationalisation pourrait être la suivante : à l'état « solvaté », les contraintes stériques dans ces 2-acyl-3,4-diméthyl-phospholyles favorisent une conformation *anti* de l'oxygène et du phospholure, ce qui provoque un important couplage à travers l'espace entre les deux phosphores. Associé au potassium (le cas limite étant l'état solide), le phospholure préférera la conformation *syn* à la cétone,²² abaissant fortement le couplage PP :

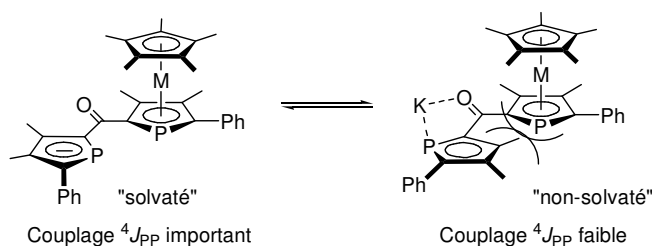


Schéma III-9 : Conformations limites de la structure cétone-phosphamétallocène-phospholure

De manière cohérente, un ion alcalin plus coordinant (Li) abaisse encore cette constante de couplage : dans le THF, **III-15** (Schéma III-7) a une constante $^4J_{\text{PP}}$ de 53.9 Hz en version lithiée ; pour son analogue potassique $^4J_{\text{PP}} = 97.3$ Hz.

Cette modification de la conformation du phospholure en fonction du solvant, du contre-ion alcalin, ou un ligand de celui-ci (kryptofix 2,2,2) semble autoriser une organisation du réactif, qui pourrait permettre de former sélectivement un diastéréoisomère *rac* de *bis*(phosphamétallocène). Cependant, ces paramètres se sont avérés n'avoir aucune influence significative sur la diastéréosélectivité des réactions de coordination qu'on décrit ci-après. Les interactions proposées ici, bien qu'assez marquantes en RMN, semblent donc faibles comparées aux phénomènes de coordination à des métaux de transition.

B.3. Coordination de la cétone-phosphamétallocène-phospholure aux métaux de transition

B.3.1. Coordination directe à des précurseurs de phosphamétallocènes

(*R_{MC}*)-**III-13** (obtenu à partir du chlorure d'acyle énantiopur (*R_{MC}*)-**II-26**) réagit rapidement dans le THF avec un équivalent de [FeCp*Cl(TMEDA)] pour donner un mélange de deux isomères de cétone-*bis*(phosphamétallocène), difficilement séparables (*r_f* très proche en CCM), dont les constantes de couplage PP sont très différentes : 216.8 Hz (**III-21a**, *R_{RC}R_{FC}*) et 29.0 Hz (**III-21b**, *R_{RC}S_{FC}* « pseudo-méso »). Comme précédemment, la constante de couplage $^4J_{\text{PP}}$ importante de **III-21a** implique deux phosphores dans la même zone de l'espace. Les déplacements chimiques ^{31}P sont dans la zone habituelle des phosphaferrocènes : -37.8 ppm (**III-21a**) ; -39.9 ppm (**III-21b**) et des phospharuthénocènes : -23.3 ppm (**III-21a**) ; -23.6 ppm (**III-21b**). Le rapport **III-21a** : **III-21b** obtenu de cette façon est de 4 : 5.

^a En passant du DMSO au THF/kryptofix, le déplacement chimique du phospholure augmente mais J_{PP} diminue.

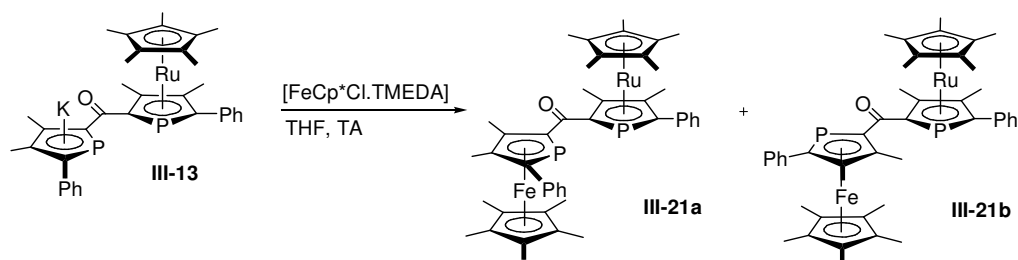


Schéma III-10

Par contre, la réaction de (*R_{Mc}*)-III-13 avec 0.25 eq. de [RuCp*Cl]₄ ne fournit pas de produit isolable, et donne lieu à des signaux extrêmement larges en RMN ³¹P. L'ajout d'un second équivalent conduit à observer un composé comportant deux phosphores couplés entre eux, dans la zone de déplacement des complexes de coordination des phospharuthénocènes, (55.1 et 39.8 ppm, *J*_{P-P} = 79.5 Hz). Ce produit (un seul isomère est observé) est isolé par chromatographie flash sur alumine avec un rendement correct (53 %) et sa formulation en tant que complexe trimétallique est confirmée par RMN ¹H et ¹³C. Un monocristal obtenu par cristallisation dans le DCM révèle une structure cétone-*bis*(phospharuthénocène) (*R_{Mc}*,*R_{Mc}*) coordonnée au fragment RuCp*Cl (Figure III-4).

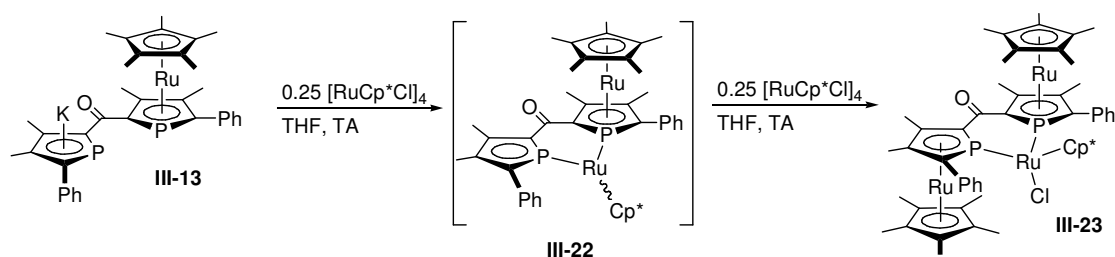


Schéma III-11

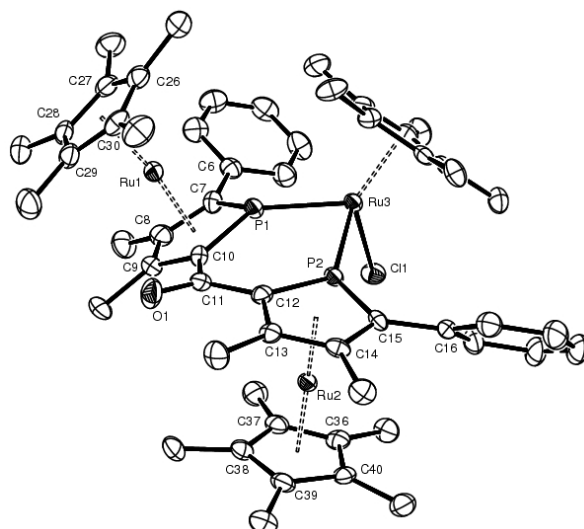


Figure III-4 : Structure RX de **III-23** ($R_{Mc}R_{Mc}$). Deux molécules de dichlorométhane omises pour raisons de clarté. Distances et angles particuliers : Ru(1)-C(9) 2.175(5) ; Ru(1)-C(29) 2.181(4) ; Ru(1)-C(30) 2.186(5) ; Ru(1)-C(28) 2.195(4) ; Ru(1)-C(10) 2.205(4) ; Ru(1)-C(8) 2.220(5) ; Ru(1)-C(27) 2.223(5) ; Ru(1)-C(26) 2.271(5) ; Ru(1)-C(7) 2.282(5) ; Ru(1)-P(1) 2.414(1) ; Ru(2)-C(37) 2.179(4) ; Ru(2)-C(14) 2.185(4) ; Ru(2)-C(13) 2.186(4) ; Ru(2)-C(38) 2.186(4) ; Ru(2)-C(12) 2.187(4) ; Ru(2)-C(36) 2.191(4) ; Ru(2)-C(40) 2.205(4) ; Ru(2)-C(39) 2.211(5) ; Ru(2)-C(15) 2.219(4) ; Ru(2)-P(2) 2.363(1) ; Ru(3)-C(49) 2.175(5) ; Ru(3)-C(46) 2.209(4) ; Ru(3)-C(50) 2.213(4) ; Ru(3)-C(48) 2.219(5) ; Ru(3)-C(47) 2.245(4) ; Ru(3)-P(1) 2.277(1) ; Ru(3)-Cl(1) 2.464(1) ; Ru(3)-P(2) 2.259(1) ; Ru (3)-ct 1.845 ; P(1)-C(7) 1.770(4) ; P(1)-C(10) 1.772(5) ; P(2)-C(12) 1.780(5) ; P(2)-C(15) 1.785(4) ; O(1)-C(11) 1.223(5) Å ; P(2)-Ru(3)-P(1) 83.00(4)°

Cette différence de réactivité des fragments $[\text{FeCp}^*\text{Cl}]$ et $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]$ s'apparente à la chimie de coordination connue des phospholures comme **I-42**, qui donne des phosphaférocènes avec le fer mais le dimère ponté $\mu^2\text{-}\eta^1$ **I-43** avec le ruthénium (Schéma III-12). Cette réactivité a été rationalisée par l'aspect plus mou et polarisable du ruthénium, engendrant une forte coordination η^1 suivie d'une dimérisation.³⁷

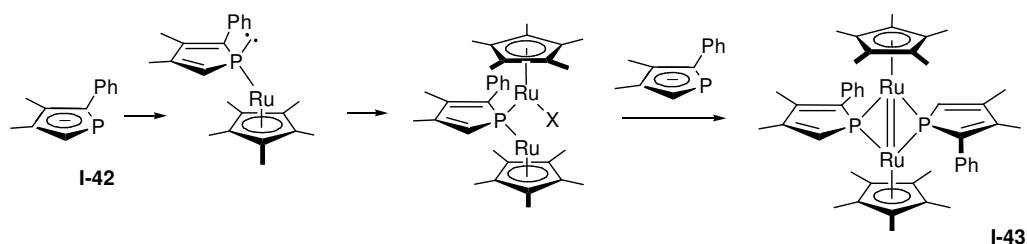


Schéma III-12

Dans le cas présent, une coordination η^1 similaire du phospholure au ruthénium (stabilisée de plus par la coordination du motif phosphamétalloène) donne probablement un intermédiaire de type **III-22** (Schéma III-11). La réaction de celui-ci avec un autre centre de ruthénium suivant le modèle proposé plus haut (Figure III-3) conduit au composé observé en cristallographie. Ce mécanisme est corroboré par une expérience bimétallique (Schéma III-13) : (R_{Mc})-**III-13** est traité successivement par 0.25 eq. de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ puis par 1 eq. de $[\text{FeCp}^*\text{Cl}(\text{TMEDA})]$. Dans ce cas, les données RMN et cristallographiques montrent que la nouvelle entité phosphamétalloène formée est constituée uniquement de centres de fer, alors que le centre métallique de ruthénium est coordonné $\eta^1\text{-}\eta^1$ sélectivement. Ces observations tendent à montrer que le centre de ruthénium

oriente la synthèse vers un *bis*(phosphamétallocène) chélatant (R_{Mc}, R_{Mc}), en raison de sa préférence pour une coordination η^1 au phospholure.

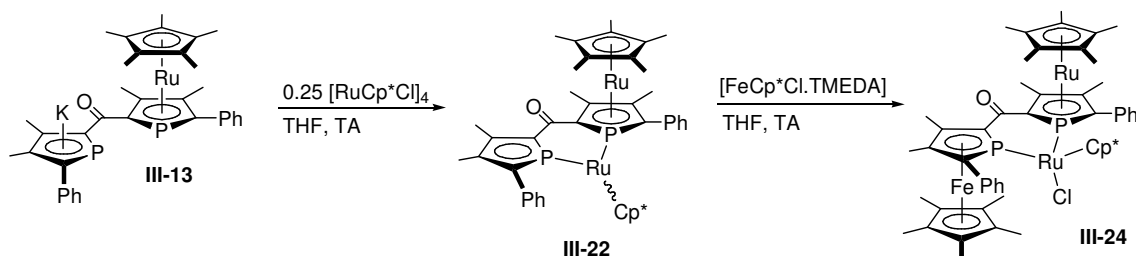


Schéma III-13

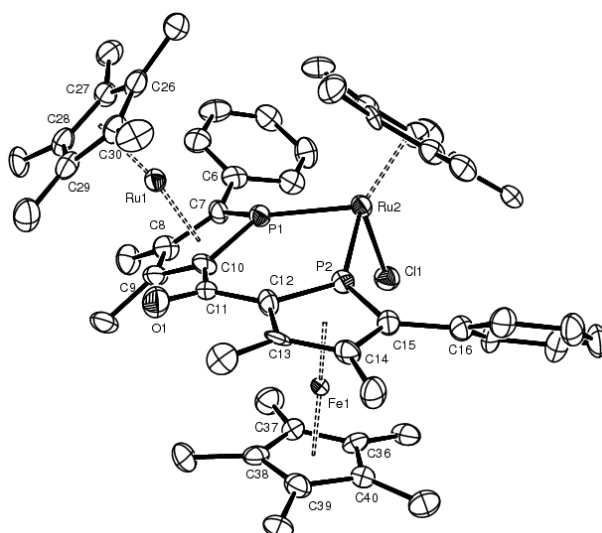


Figure III-5 : Structure RX de **III-24** ($R_{Mc}R_{Mc}$). Deux molécules de dichlorométhane omises pour raisons de clarté. Distances et angles particuliers : Ru(1)-C(9) 2.129(8) ; Ru(1)-C(29) 2.17(1) ; Ru(1)-C(30) 2.18(1) ; Ru(1)-C(10) 2.19(1) ; Ru(1)-C(28) 2.19(1) ; Ru(1)-C(27) 2.21(1) ; Ru(1)-C(8) 2.22(1) ; Ru(1)-C(26) 2.25(1) ; Ru(1)-C(7) 2.28(1) ; Ru(1)-P(1) 2.421(2) ; Fe(1)-C(37) 2.07(1) ; Fe(1)-C(14) 2.08(1) ; Fe(1)-C(12) 2.08(1) ; Fe(1)-C(36) 2.08(1) ; Fe(1)-C(38) 2.090(8) ; Fe(1)-C(13) 2.09(1) ; Fe(1)-C(40) 2.10(1) ; Fe(1)-C(15) 2.106(8) ; Fe(1)-C(39) 2.110(8) ; Fe(1)-P(2) 2.278(2) ; Ru(2)-C(49) 2.173(8) ; Ru(2)-C(46) 2.216(8) ; Ru(2)-C(47) 2.234(8) ; Ru(2)-C(48) 2.23(1) ; Ru(2)-C(50) 2.24(1) ; Ru(2)-P(2) 2.264(2) ; Ru(2)-P(1) 2.273(2) ; Ru(2)-Cl(1) 2.463(2) ; P(1)-C(7) 1.75(1) ; P(1)-C(10) 1.76(1) ; P(2)-C(15) 1.77(1) ; P(2)-C(12) 1.792(8) ; O(1)-C(11) 1.24(1) Å ; P(2)-Ru(2)-P(1) 83.06(8)°.

Avec $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, le même type de réactivité est observé, le 2-(2'-carbonyl-phospholure)-phospharuthénocène **III-13** se coordonnant η^1 - η^1 au fragment manganèse-carbonyles. Dans ce cas la réaction évolue différemment, avec formation d'un dimère ponté par des phospholures :

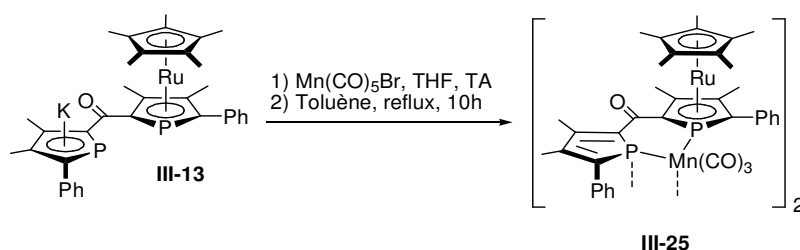
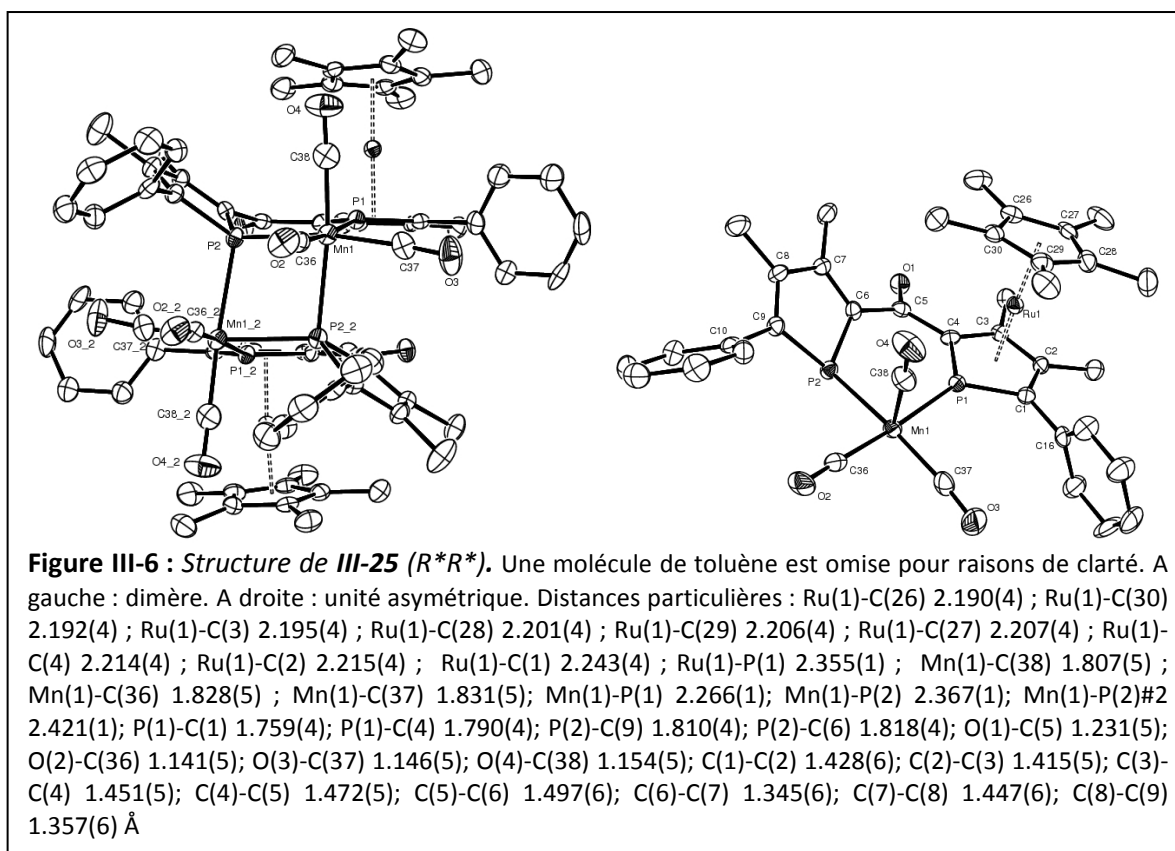


Schéma III-14

La réaction de **III-13** avec $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ dans le toluène s'accompagne d'un dégagement gazeux et on observe deux pics larges à 34.2 et -30.4 ppm en RMN ^{31}P . Chauffée à reflux pendant dix heures, cette solution de toluène devient rouge intense et un solide rouge commence à se former. La cristallisation se poursuit en laissant la solution refroidir, fournissant un faible rendement (20%) de cristaux rouges analysables par diffraction des rayons X (Figure III-6). En RMN, les eaux mères montrent de nombreux produits en faible concentration, mais aucun clairement identifiable. Le solide rouge obtenu par filtration et analysé en *RX* s'avère quasiment insoluble dans les solvants classiques testés, ce qui ne permet pas de le caractériser par RMN (la spectrométrie de masse est cependant en accord avec les *RX*). Il s'agit d'un dimère ponté $[\text{Mn}-\eta^1\text{-phospholy}]_2$, du type postulé par Abel³⁸ pour l'intermédiaire observé dans la formation des phosphacymantrènes (*cf.* chapitre I § A.2.2), mais dans lequel un ligand CO est remplacé par un phospharuthénocène. Le passage au phosphacymantrène, demandant habituellement des conditions dures (140°C),³⁸ doit être dans ce cas encore plus difficile car ce dimère est très peu soluble et l'avantage entropique représenté par la perte d'un CO n'est plus de mise, puisqu'il ne reste déjà plus que trois CO autour du manganèse. Le passage du manganèse en coordination η^5 correspondrait donc uniquement à la rupture de la structure dimérique, qui peut tout à fait être une forme favorisée thermodynamiquement ou une forme cinétique très stable comme le dimère de ruthénium **I-43** (Schéma III-12), qui s'est avéré très difficile à faire évoluer en complexe η^5 : seulement des traces du monomère η^5 correspondant **I-57** sont observées après thermolyse de **I-43** plusieurs heures à 110°C.²²



Dans cette expérience, le produit de départ **III-13** est racémique. Le dimère formé est chiral, de symétrie C_2 : il comporte deux énantiomères identiques de phospharuthénocènes. Rappelons que ce

produit est isolé avec un faible rendement et que la RMN de la solution, complexe, n'exclut pas la présence d'autres produits apparentés. Il y a donc peut être formation d'autres isomères, qui n'ont pas cristallisé.

Enfin, une expérience préliminaire de coordination de **III-14** au fragment $[\text{RhCp}^*\text{Cl}]^+$ indique de même une coordination η^1 . La structure cristallographique n'a pas été déterminée, mais la RMN ^{31}P est cette fois très claire : les constantes de couplage P-Rh (163.5 Hz et 94.2 Hz) correspondent à un rhodium coordonné η^1 au phospholure ainsi qu'au phosphaferrrocène (en η^5 , $J_{\text{P-Rh}}$ est bien plus faible, de l'ordre de 15 Hz):

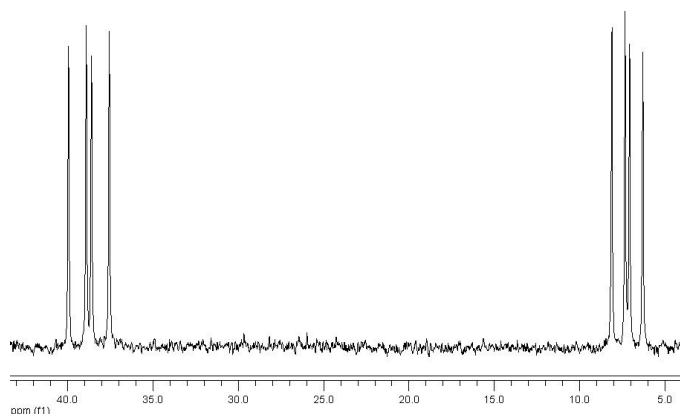


Figure III-7 : Spectre RMN ^{31}P de **III-26**

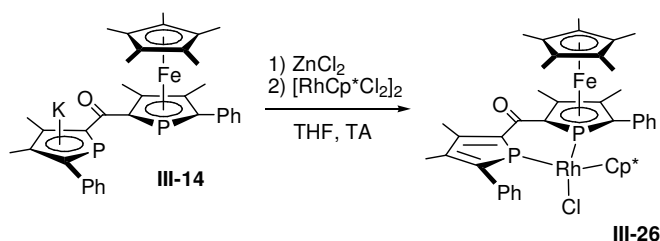


Schéma III-15

III-14 est au préalable traité par ZnCl_2 pour éviter l'oxydation du phospholure par le Rh (III). Ces transmétallations successives sont rapides.

B.3.2. Synthèse sélective « template » de ligands cétone-*bis*(phosphamétalloène) chélatants

Les différents exemples décrits ci-dessus indiquent qu'une synthèse « template », favorisant la formation de l'isomère chélatant du *bis*(phosphamétalloène) **III-21**, devrait être possible. Car hormis le fer (II), les centres métalliques testés en coordination avec les intermédiaires cétone-phospholure-phosphamétalloène **III-13** ou **III-14** orientent tous les phosphores en configuration chélatante. Evidemment, le métal utilisé en tant que template doit se coordonner assez bien au phospholure et au phosphamétalloène pour bloquer le système en conformation chélatante, mais doit pouvoir être décoordiné du *bis*(phosphamétalloène) final. Fu a montré que l'argent (I) peut être utilisé pour organiser efficacement la synthèse du diastéréoisomère *rac* d'un *bis*(azaferrocène).¹² Etant donné nos expériences positives décrites au chapitre II, une approche similaire utilisant le cuivre (I) a été tentée ici.

CuBr semble réagir rapidement avec le 2-(2'-carbonyl-phospholure)-phosphamétalloène **III-13** ou **III-14** : en quelques minutes, le sel de cuivre en suspension disparaît, la solution devient rouge intense et plus aucun signal n'est observable en RMN ^{31}P , ce qui peut être en partie expliqué par la coordination des phosphores à un métal à fort moment quadrupolaire comme le cuivre, mais suggère également que l'espèce d'arrivée n'est pas encore bien définie. Si on ajoute $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ au bout d'une heure, le rapport *rac*/*méso* des cétone-*bis*(phosphamétalloène) observées est de 2 : 1 (après précipitation du cuivre sous forme de sulfure par ajout de Na_2S). Un excellent rapport (19 : 1) est par contre obtenu en attendant une nuit avant d'ajouter le $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$. On peut donc supposer que cette réaction fait intervenir une modification (lente) de l'état d'agrégation du cuivre. On obtient ainsi, après une purification par chromatographie flash, les dérivés chélatants « Ru-Fe » **III-21a** et « Fe-Fe » **III-32** purs (et énantiopurs) avec des rendements de l'ordre de 40 % (par rapport aux acides carboxyliques **II-25** et **II-25**).^a

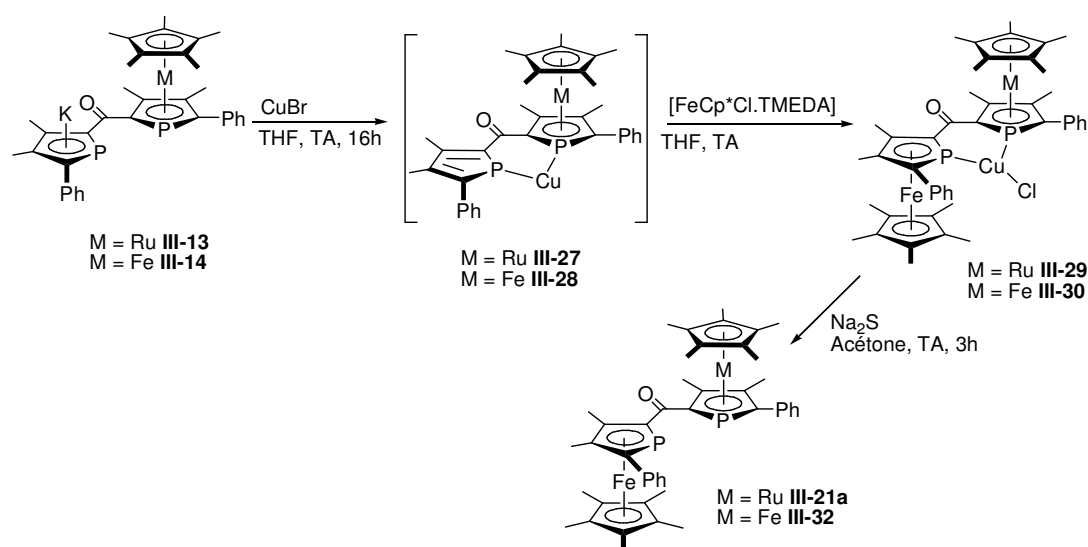


Schéma III-16

En version fer (**III-14** à **III-32**) les produits obtenus sont les énantiomères des molécules représentées, car on part couramment de l'autre diastéréoisomère de phosphamétalloènes 2-(carboxy-(-)-menthyle) **I-83a** (S_{MC} , obtenu majoritairement) fournissant (S_{MC})-**III-14**.

^a Les complexes de cuivres **III-29** et **III-30** peuvent également être isolés avec une pureté correcte par lavage de la phase organique brut avec une solution d'acide chlorhydrique diluée (1M). Cette méthode peut être appliquée assez généralement à nos phosphaférocènes, permettant notamment une amélioration importante des spectres RMN en éliminant les impuretés paramagnétiques. Ces complexes de cuivres sortent de toute façon sous forme de signaux larges en RMN ^{31}P en raison du moment quadrupolaire important du cuivre, voir § C.2.2.

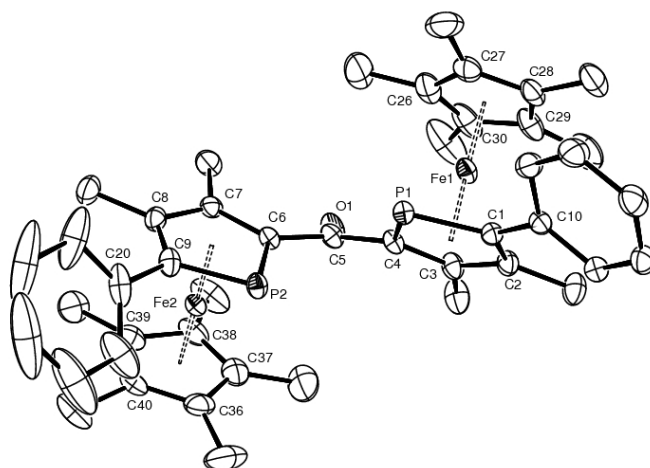


Figure III-8 : Structure de *RX III-32* (*R***R**), obtenu à partir d'un échantillon racémique, le produit énantiopur n'ayant pas donné des cristaux de qualité suffisante). Une molécule de DCM omise pour raisons de clarté. Distances particulières : Fe(1)-C(26) 2.057(2); Fe(1)-C(3) 2.058(2); Fe(1)-C(29) 2.063(2); Fe(1)-C(30) 2.063(2); Fe(1)-C(28) 2.076(2); Fe(1)-C(27) 2.078(2); Fe(1)-C(4) 2.082(2); Fe(1)-C(2) 2.084(2); Fe(1)-C(1) 2.100(2); Fe(1)-P(1) 2.2857(5); Fe(2)-C(37) 2.052(2); Fe(2)-C(7) 2.053(2); Fe(2)-C(38) 2.059(2); Fe(2)-C(39) 2.067(2); Fe(2)-C(36) 2.072(2); Fe(2)-C(8) 2.075(2); Fe(2)-C(6) 2.082(2); Fe(2)-C(40) 2.086(2); Fe(2)-C(9) 2.097(2); Fe(2)-P(2) 2.2895(5); P(1)-C(1) 1.785(2); P(1)-C(4) 1.788(2); P(2)-C(9) 1.783(2); P(2)-C(6) 1.787(2); O(1)-C(5) 1.232(2); C(1)-C(2) 1.430(2); C(1)-C(10) 1.483(2); C(2)-C(3) 1.429(2); C(3)-C(4) 1.437(2); C(4)-C(5) 1.488(2); C(5)-C(6) 1.489(2); C(6)-C(7) 1.436(2); C(7)-C(8) 1.426(2); C(8)-C(9) 1.428(2); C(9)-C(20) 1.481(3) Å.

Au final, on voit que seul le fer (II) permet d'obtenir une coordination η^5 directe du phospholure-2-(2'-acyl-phosphamétalloène). Ceci est probablement dû à la faible affinité du fer (II) pour le phosphore sp^2 et au puits thermodynamique que représente la formation du ferrocène. Dans les autres cas, la coordination *bis*(η^1) par les deux phosphores est privilégiée.

L'étude préliminaire de la réactivité de ces cétone-*bis*(phosphamétalloène) a été sans grande surprise en ce qui concerne leur comportement en milieu acide : des conditions acide dures (TFA pur, 60°C, 3h) ou de Fiedel et Craft classiques ($AlCl_3$, THF, 60°C, 3h) conduisent après hydrolyse à observer en RMN ^{31}P et MS des composés correspondant à des phosphamétalloènes simples (notamment 2-carboxy), c'est à dire à une rupture du pont par hydrolyse, ce qui était prévisible compte tenu des précédentes observations en acylation de Friedel et Craft (Schéma III-6 page 72). La réactivité avec des nucléophiles et des réducteurs, pour tenter de modifier le pont cétone, a été plus surprenante et jusqu'ici assez décevante. Ce pont cétone montre en effet une réactivité étonnamment faible pour un carbonyle en α d'un phosphamétalloène : aucune réaction de **III-32** n'est observée avec le MeLi dans le THF en 16 h à température ambiante, ni avec un large excès de $BH_3.SMe_2$ (connu pour réduire aisément les ferrocényl-cétone)^{39,40} à 60°C pendant 16 h.

B.4. Complexes du ligand cétone-*bis*(phosphamétalloène)

B.4.1. Coordination du ligand cétone-*bis*(phosphamétalloène)

Les études de coordinations ont été menées avec les ligands cétone-*bis*(phosphamétalloène) fer-fer **III-32** et fer-ruthénium **III-21a**. La coordination à différents métaux de transition tardifs a été tentée avec succès. Notons tout d'abord que les complexes de cuivre **III-29** et **III-30** décrits ci-dessus (Schéma III-16) peuvent être reformés à partir des ligands libres **III-21a** et **III-32**, par simple ajout

d'une quantité stœchiométrique de CuCl solide sur une solution du ligand dans le DCM. Le sel de cuivre rentre lentement en solution (2-3 h), où on observe alors le complexe en RMN ^{31}P (cf. section C.2.2 en fin de chapitre).

a) Groupe X

Dans le DCM, en présence de $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, (*R,R*)-**III-21a** déplace rapidement le COD pour donner le complexe **III-33**. La réaction est quantitative, le complexe est isolé sous la forme d'un solide rouge foncé par rinçage à l'hexane et caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et diffraction des rayons X (Figure III-9, cristaux obtenus par cristallisation dans le DCM). Contrairement à certaines phosphines chélatantes classiques⁴¹ aucun signe de la formation de complexe à charges séparées de type $[\text{Pt}(\text{L}_2)_2]^{2+} \text{PtCl}_4^{2-}$ n'est observé, probablement en raison du pouvoir donneur relativement faible du ligand.

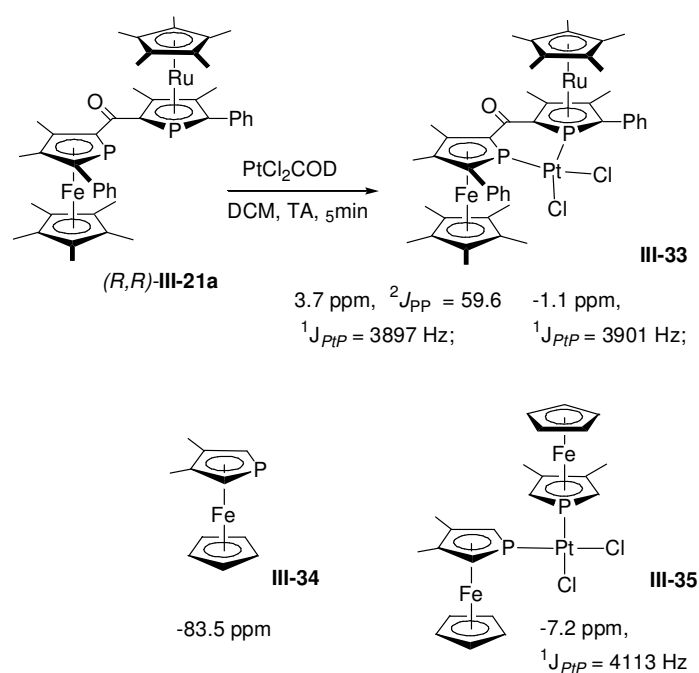
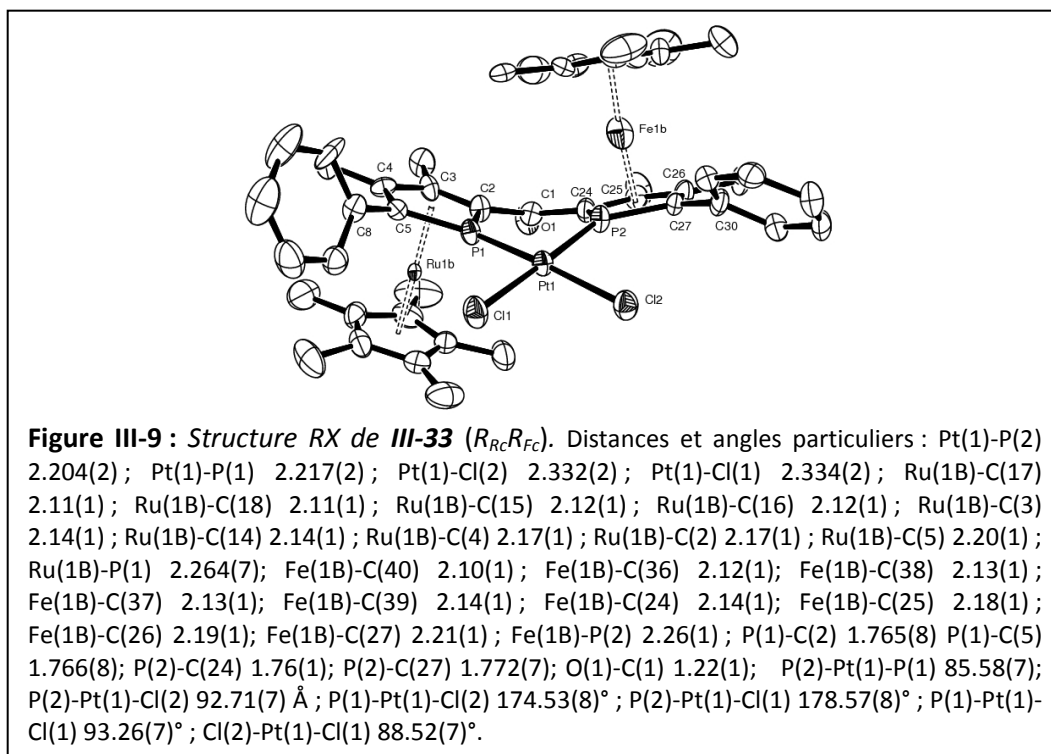


Schéma III-17

Les constantes de couplage $J_{\text{P-Pt}}$ (quasi identiques : 3897 et 3901 Hz) sont caractéristiques des complexes *cis*, tout en étant assez importantes, comme attendu avec des orbitales donneuses à fort caractère *s*. La constante $J_{\text{P-P}}$ (59.6 Hz) est nettement inférieure à celle du ligand libre (211.4 Hz), phénomène qu'on rencontre avec d'autres ligands à géométrie contrainte comme le *cis-cis*- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (146 Hz libre, <2 Hz coordonné à PtCl_2)⁴² mais ce couplage reste relativement important par rapport à celui des phosphines en *cis* dans un complexe de Pt(II). Les phosphoferrocènes sont généralement déplacés à champ faible de façon importante par la coordination à PtCl_2 (par exemple dans **III-34**,⁴³ Schéma III-17), ce déplacement est ici relativement peu important : $[\delta -24.7 \text{ (d, } J_{\text{P-P}} = 211.4 \text{ Hz, P-Ru)}, -38.8 \text{ (d, } J_{\text{P-P}} = 211.4 \text{ Hz, P-Fe)}]$ pour le ligand libre **III-21a** et $[3.7 \text{ (d, } J_{\text{P-P}} = 59.6 \text{ Hz, } J_{\text{P-Pt}} = 3897 \text{ Hz)}, -1.1 \text{ (d, } J_{\text{P-P}} = 59.6 \text{ Hz, } J_{\text{P-Pt}} = 3901 \text{ Hz)}]$ dans le complexe **III-33**. Pour une phosphine plus classique comme la dppp, on considère que le métallacycle à 6 chaînons est responsable d'un déplacement à champ fort de 14 ppm des signaux en RMN ^{31}P (un métallacycle à 5 chaînons induit à l'inverse une correction vers les champs faibles, etc.)⁴⁴; le

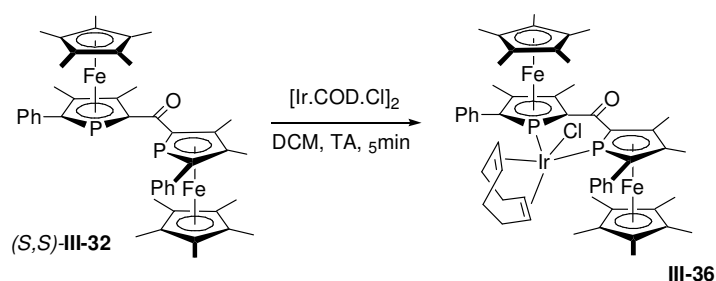
déplacement à champ faible peu important induit ici par la coordination à PtCl_2 pourrait être éventuellement lié à cet effet de métallacycle à 6 chaînons.



La formation du complexe apparenté de palladium [**III-32**] PdCl_2 est plus lente, le déplacement du COD de $[\text{Pd.COD.Cl}_2]$ par **III-32** étant complet après une période de 30 minutes à température ambiante. Le complexe ainsi formé est isolé sous forme d'une poudre rouge-brune stable à l'air et caractérisé par RMN ^{31}P et ^1H .

b) Groupe IX

La coordination du ligand (*S,S*)-**III-32** au complexe $[\text{Ir.COD.Cl}]_2$ est rapide et quantitative. Le clivage de la structure dimérique du précurseur donne un produit d'addition pentacoordiné **III-36** rouge foncé, stable à l'air à l'état solide et caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et cristallographie (Figure III-10).



La cristallisation de **III-36** dans le DCM fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X, montrant que le complexe adopte une géométrie bipyramide trigonale (voir analyse structurale ci-après) :

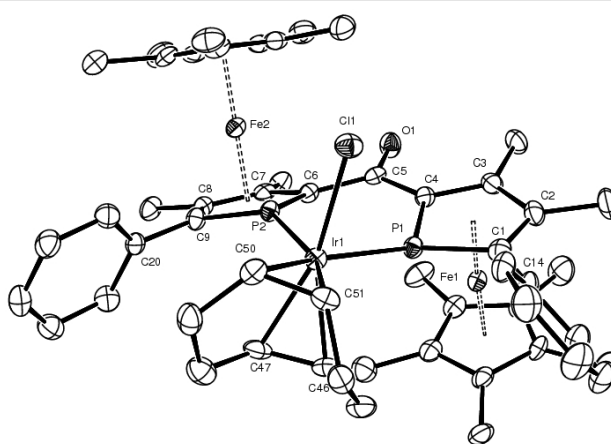


Figure III-10 : Structure de **III-36** ($S_{Mc}S_{Mc}$). Une molécule de DCM omise. Distances et angles particuliers : Ir(1)-C(50) 2.135(4) ; Ir(1)-C(51) 2.144(4) ; Ir(1)-C(46) 2.173(4) ; Ir(1)-C(47) 2.182(4) ; Ir(1)-P(1) 2.336(1) ; Ir(1)-P(2) 2.343(1) ; Ir(1)-Cl(1) 2.413(1) ; Fe(1)-C(26) 2.060(4) ; Fe(1)-C(30) 2.060(4) ; Fe(1)-C(3) 2.063(4) ; Fe(1)-C(27) 2.080(4) ; Fe(1)-C(29) 2.083(4) ; Fe(1)-C(4) 2.087(4) ; Fe(1)-C(2) 2.089(4) ; Fe(1)-C(28) 2.092(4) ; Fe(1)-C(1) 2.150(4) ; Fe(1)-P(1) 2.257(1) ; Fe(2)-C(37) 2.056(4) ; Fe(2)-C(7) 2.061(4) ; Fe(2)-C(38) 2.064(4) ; Fe(2)-C(39) 2.072(4) ; Fe(2)-C(8) 2.076(4) ; Fe(2)-C(40) 2.084(4) ; Fe(2)-C(36) 2.090(4) ; Fe(2)-C(6) 2.097(4) ; Fe(2)-C(9) 2.132(4) ; Fe(2)-P(2) 2.251(1) ; P(1)-C(1) 1.760(4) ; P(1)-C(4) 1.776(4) ; P(2)-C(9) 1.758(4) ; P(2)-C(6) 1.787(4) ; O(1)-C(5) 1.233(5) Å. P(1)-Ir(1)-P(2) 82.13(4)° ; P(2)-Ir(1)-Cl(1) 91.82(4)° ; P(1)-Ir(1)-Cl(1) 83.75(4)°.

Le déplacement du COD sur les précurseurs cationiques de rhodium $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{PF}_6$ ou $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ est également aisé (Schéma III-19). Contrairement à de nombreux ligands phosphorés monodentes⁴⁵ ou chélatants (dont les phosphamétallocène-phosphines)^{5,22} cette structure de ligand, encombrée, déplace proprement un seul COD de ce type de précurseurs. Les complexes rouges foncé isolés quasi-quantitativement après rinçage à l'hexane sont également stables à l'air à l'état solide et ont été caractérisés par RMN ^{31}P et ^1H .

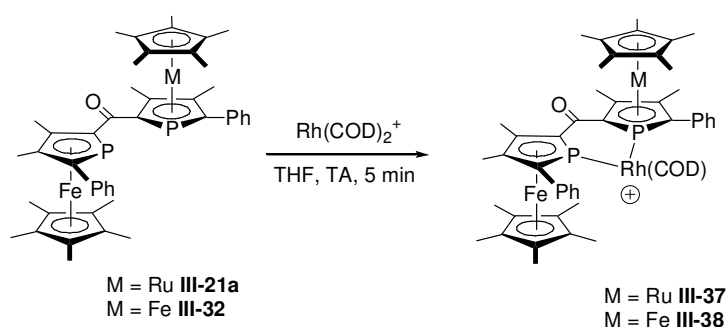


Schéma III-19

Les constantes de couplage P-Rh, importantes (163.5 Hz dans **III-38**, 162.8 et 164.3 Hz dans **III-37**), sont habituelles pour les complexes de rhodium-phosphamétallocène^{5,45} et reflètent le fort caractère s de l'orbitale donneuse, le couplage étant principalement transmis par les orbitales s.⁴⁶

c) Groupe VIII

Le complexe du fragment RuCp^*Cl **III-24** précédemment décrit (Schéma III-13) se forme rapidement et quantitativement par ajout de 0.25 eq. de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ sur une solution de THF du

ligands **III-21a**. Par contre, aucune réaction n'est observée avec $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$; logiquement, cette structure cétone-*bis*(phosphamétalloène) ne peut s'échanger avec la TMEDA sur le centre assez dur de fer (II).

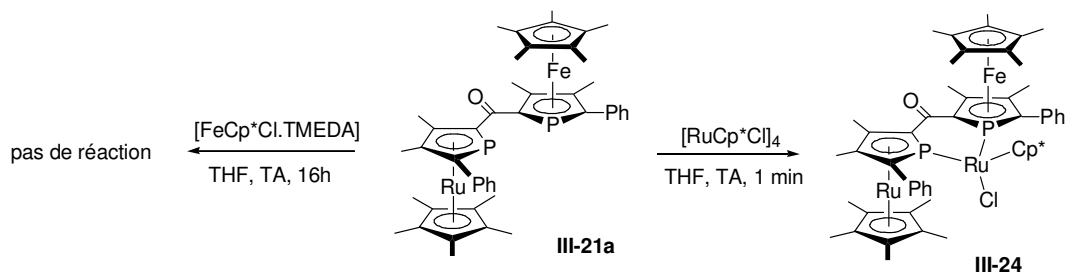


Schéma III-20

d) Stabilité des complexes

Géométriquement, cette structure de ligand paraît donc réellement bien adaptée à la coordination d'un centre métallique. Cependant les propriétés électroniques bien particulières de cette structure cétone-*bis*(phosphamétalloène) engendrent comme attendu une stabilité bien différente des complexes suivant leur affinité pour des donneurs phosphores très mous dans un ligand π -accepteur. Ainsi l'addition d'un léger excès de triphénylphosphine à une solution de THF du complexe de cuivre **III-30** (signal large à -51.4 ppm en RMN ^{31}P) décoordine immédiatement le cuivre et on observe le ligand libre **III-32** (pic fin à -35.2 ppm). Le centre dur de cuivre (I) n'est donc logiquement pas fortement coordonné par cette structure, pourtant bidente, et même un ligand monodente moyennement donneur comme PPh_3 le récupère facilement. A l'inverse, un fragment mou et riche en électrons comme RuCp^*Cl semble extrêmement bien lié à ce ligand : aucune modifications ni dégradation du complexe **III-23** n'est observé après 3 jours dans le THF à reflux en présence d'un excès de PPh_3 ou de dppe.

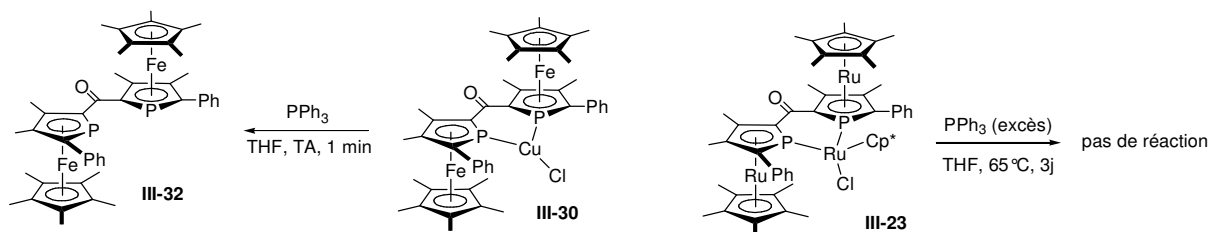


Schéma III-21

B.4.2. Comparaison structurale des complexes

Quelques données structurales issues des structures cristallographiques des ligands et complexes cétone-*bis*(phosphamétalloène) sont regroupées dans le Tableau III-2 :

composé	M (cycle P1)	M (cycle P2)	fragment métallique coordonné	Torsion P1-C _α - C=O°	Torsion P2-C _α - C=O°	Angle entre les plans moyens P(1)C ₄ / P(2)C ₄	Distance du métal au plan moyen P(1)C ₄	Distance du métal au plan moyen P(2)C ₄
<i>rac</i> III-32	Fe	Fe	aucun	150.1	148.6	52.5°	N/A	N/A
(<i>R,R</i>) III-33	Ru	Fe	PtCl ₂	148.8	163.8	28.7	0.22	0.52
(<i>R,R</i>) III-24	Ru	Fe	RuCp*Cl	148.9	174.5	32.1	0.77	0.68
(<i>R,R</i>) III-23	Ru	Ru	RuCp*Cl	149.5	177.3	33.6°	0.80	0.64
(<i>S,S</i>) III-36	Fe	Fe	Ir(cod)Cl	177.9	154.4°	25.0°	0.77	0.74

Tableau III-2 : “P(X)C₄” désigne le plan du cycle phospholyle contenant l’atome P(X). Pour chaque cas, le plan moyen contenant les quatre atomes de carbones et le phospholyle est calculé.

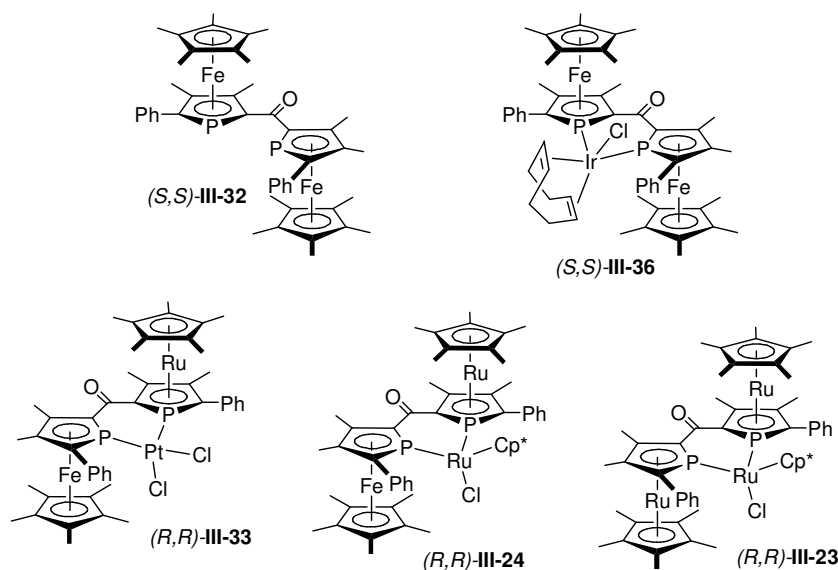


Figure III-11

La structure du complexe de platine **III-33** est entièrement désordonnée par rapport aux centres de fer et de ruthénium,^a mais montre une géométrie plan carrée normale : les plans P-Pt-P et Cl-Pt-Cl, facilement déformables, ne forment un angle que de 5.3° entre eux. De tels complexes de platine sont souvent exploités dans l’analyse des propriétés électroniques des phosphines ; les liaisons Pt-P sont courtes (2.217 et 2.204 Å) ce qui est attendu compte tenu du fort caractère s et de la profondeur en énergie de la paire libre des phosphamétallocènes ; ceci implique en outre une faible influence *trans*, et les liaisons Pt-Cl sont également courtes (2.332 et 2.334 Å).^b

^a Cependant le groupe d’espace ne contient pas d’axe de rotation C₂.

^b Ces distances sont proches de celles observées dans un complexe de PtCl₂ de phospharuthénocène-phosphine⁴⁷ ; et peuvent se comparer par exemple à celles du complexe (dppp)PtCl₂⁴⁸ : P-Pt = 2.232 Å (1.3% plus long), Cl-Pt = 2.356 Å (1.1 % plus long).

Les complexes de ruthénium **III-23** et **III-24** adoptent, comme prévu, une géométrie tétraédrique. Contrairement au fragment plan [PtCl₂], le fragment tridimensionnel [RuCp*Cl] engendre une bonne différenciation entre les centres de fer et de ruthénium dans le complexe **III-24** ; en affinant la structure avec une possibilité de désordre Fe(1)/Ru(1), ce dernier est trouvé inférieur à 5 %. Le phospharuthénocène ayant une distance Ru-centroïde significativement plus longue que la distance correspondante du phosphaférocène (1.819 contre 1.652 Å)^a, il est « moins encombrant » et il se trouve comme attendu du côté « Cp* » du plan de coordination dans **III-24**.

Le complexe d'iridium **III-36** adopte clairement une géométrie bipyramide trigonale, le chlore et une double liaison du COD occupant les positions axiales (angle (C=C)-Ir-Cl : 170.3°). La seconde double liaison du COD est quasiment dans le plan P-Ir-P (elle s'en écarte de 0.235 Å) ; l'angle entre le centre de cette liaison, l'iridium et le chlore est de 86.1° ; l'angle formé autour de l'iridium par le centre des deux doubles liaisons est de 85.1°. La distance Ir-Cl (2.413 Å) est légèrement plus courte que dans des complexes similaires formés par des phosphines classiques^b, ce qui suggère un centre d'iridium plus pauvre en électrons.

Au niveau de la géométrie du ligand, un certain nombre de conclusions s'imposent. Les plans moyens des phospholyles ne sont jamais coplanaires : ils forment un angle de 52.5° dans le ligand libre et de 25.0° à 33.6° dans les complexes. Dans les complexes, le métal coordonné se trouve essentiellement à mi-chemin entre ces deux plans, à une distance de l'ordre de 0.6-0.8 Å de chaque plan (sauf dans **III-33**, pour lequel ces données sont perturbées par le désordre de la structure). Cet écartement par rapport à l'axe de la paire libre est classique et apparemment peu coûteux en énergie dans les complexes de phosphamétalloène,⁴⁷ les valeurs observées ici étant dans la gamme habituelle.⁴⁷

Les données concernant la torsion P-C-C-O sont intéressantes. En effet, le ligand semble se désymétriser pour accommoder la coordination au fragment métallique : dans chaque complexe, une torsion P-C-C-O reste dans la gamme 148-154°, proche de la valeur du ligand libre. La valeur concernant l'autre phosphamétalloène est, par contre, proche de 180°, sauf dans le complexe désordonné de platine. Dans l'ensemble, il semble que des interactions stériques, défavorables à une coplanarité parfaite de la cétone avec les phospholyles, dominent la faible énergie de conjugaison de ces derniers (10 kcal.mol⁻¹)³⁰ ; le fort caractère s de la paire libre ne permet pas à un métal coordonné de forcer la coplanarité des cycles phospholyle.

En fait, ce caractère peu directionnel de la paire libre, combiné à la rotation aisée autour de la liaison carbonyle-phosphamétalloène, semble permettre au ligand de s'adapter assez profondément à l'environnement stérique du fragment coordonné, ce qui devrait diminuer son effet en induction asymétrique. La structure de **III-23** montre des différences significatives entre les distances RuP(1) et RuP(2) (Tableau III-3), la liaison au phospharuthénocène dans l'environnement le plus encombré étant plus longue de 0.018 Å ; mais surtout, l'angle Ru-Ct(phospholyle)-Ru s'ouvre significativement pour ce phospharuthénocène : Ru(3)-Ct-Ru(1) = 104.0° alors que Ru(3)-Ct-Ru(2) =

^a Ces distances sont d'ailleurs très proches celles observées dans les composés non désordonnés (car homométalliques) **III-32**, **III-23** et **III-36** ; c'est-à-dire 1.650 ; 1.648 ; 1.662 ; 1.653 Å pour les distances Fe-Ct et 1.781 ; 1.828 Å pour les distances Ru-Ct. Cela confirme le désordre négligeable de cette structure.

^b Par exemple 2.424 Å pour [Ir.COD.Cl.(PEt₃)₂] (structure CCDC AKIVIZ).

100.2° (Tableau III-3).^a Ces effets engendrent une distance entre le fragment coordonné [RuCp*Cl] et le centroïde du Cp* du phosphamétallocène bien plus importante du côté encombré de la molécule (6.00 Å) que du côté du chlore (5.76 Å), diminuant significativement le volume effectif du phosphamétallocène sur la face encombrée.

composé	fragment coordonné	M-Ct(1)-M'	M-Ct(2)-M'	M-Ct(1) (Å)	M-Ct(2) (Å)
III-36	IrcodCl	102.3°	101.7°	1.662 (Fe)	1.653 (Fe)
III-23	RuCp*Cl	103.9°	100.2°	1.828 (Ru)	1.781 (Ru)
III-24	RuCp*Cl	104.3°	100.9°	1.819 (Ru)	1.652 (Fe)

Tableau III-3 : Ct(1) désigne le centroïde du phospholyle incorporant P(1) ; M désigne le métal du métallocène (Fe ou Ru) et M' celui du fragment coordonné à la structure bidente.

Ces ligands cétone-*bis*(phosphamétallocène) semblent donc assez flexibles, ce qui explique leur coordination versatile à différents fragments métalliques. Cependant, cette propriété n'est pas nécessairement souhaitée pour engendrer une bonne discrimination des quadrants une fois le complexe lié à un substrat.

B.5. Tests en catalyse énantiosélective

B.5.1. Hydrogénation du méthyl-*N*-acétylcinnamate (MAC)

Pour comparer le complexe de rhodium **III-37** aux complexes analogues de ligands phosphamétallocène-phosphine, il a été évalué en hydrogénation d'une α -énamide. Il est nécessaire d'augmenter la charge en catalyseur (5 %, contre 1 % avec ligands phosphamétallocène-phosphine pour obtenir de la même façon une bonne conversion en une nuit. Cette fréquence de rotation amoindrie est cohérente^{49,50} avec le caractère électroattracteur des phosphamétallocènes, dont la juxtaposition de deux motifs dans la structure cétone-*bis*(phosphamétallocène) rend le catalyseur encore moins actif qu'avec un seul phosphamétallocène complété d'une phosphine.⁵ L'excès énantiomérique obtenu dans les conditions habituellement utilisées dans notre équipe est de 64 %. Cette valeur est plus proche de celle obtenue avec le ligand phosphaférocène-phosphine **II-14** que son analogue phospharuthénocène **II-13** (Tableau III-4).^b Comme dans les études précédentes, le ligand (*R*_{MC}) conduit au dérivé d'acide aminé (*S*).

^a Le même effet s'observe dans **III-24**, il est même un peu plus marqué du fait de la compression stérique supérieure induite par le phosphaférocène, plus compacte. Dans le complexe d'iridium **III-36**, relativement moins encombré, les angles Fe-Ct-Ir sont quasiment identiques (101.8° et 102.3°).

^b Rappelons que ces excès n'ont pas réellement été optimisés, notamment vis-à-vis du contre-ion. Par exemple, Fu note que le contre-ion PF₆⁻ donne les meilleurs excès pour cette réaction d'hydrogénation avec ses ligands phosphaférocène-phosphine.⁵¹

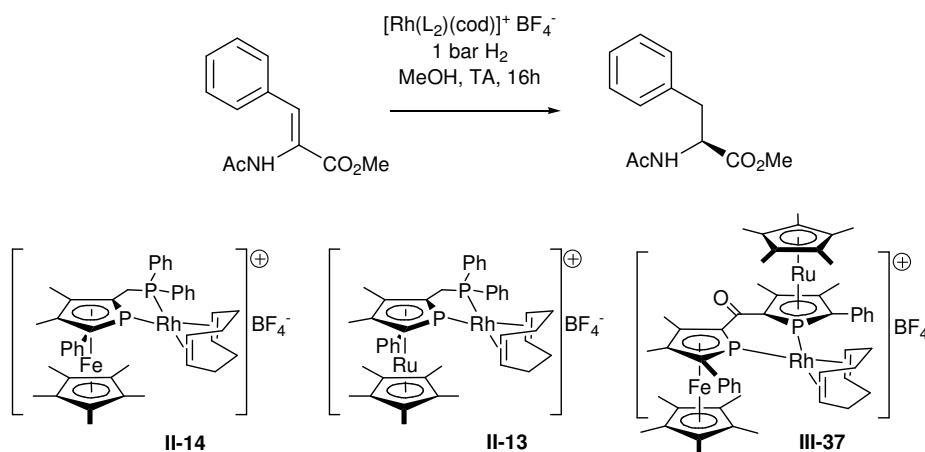


Schéma III-22

complexe	II-14 (M= Fe)	II-13 (M= Ru)	III-37 (M= Ru, Fe)
solvent	MeOH	MeOH	MeOH
précatalyseur (M%)	1	1	5
conversion (t)	99% (16h)	99% (16h)	90% (16h)
ee produit	72%	93%	64%
configuration	(S)	(S)	(S)

Tableau III-4 : Comparaison du ligand cétone-*bis*(phosphamétallocène) **III-21a** avec les phosphamétallocène-phosphines M= Fe, Ru. Résultats de l'hydrogénation du méthyl-N-acétylcinnamate (MAC). Conditions: $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L}_2)][\text{BF}_4]$ (préformé), 1 bar H_2 , 25°C, 16h.

B.5.2. Acide de Lewis à un site de coordination

Avec un ligand accepteur, la catalyse acide de Lewis est une application plus naturelle que l'hydrogénation, qui requiert en général des ligands σ -donneurs. Les catalyses acides de Lewis sont généralement effectuées avec des centres métalliques durs comme Cu^{+2} , Au^{+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , etc.⁵² mais ces derniers ont tendance à se coordonner fortement à des fonctionnalités organiques simples comme les amines, ce qui peut conduire à un empoisonnement des catalyseurs et limite potentiellement la gamme des substrats utilisables. Il y a donc un intérêt notable à exploiter l'incompatibilité entre des centres métalliques mous et des fonctions comme les amines, car ceci réduit la possibilité de la coordination du catalyseur à de telles fonctions et donc d'empoisonnement avec des substrats polyfonctionnels. La combinaison entre l'affinité pour les centres métalliques mous des ligands cétone-*bis*(phosphamétallocène) et leur propriétés π -acceptrices présumées en fait des candidats particulièrement attractifs pour ce type d'application.^a

Récemment, des catalyseurs cationiques basés sur un fragment $[\text{L}_2\text{RuCp}]^+$ ont montré leur utilité en tant qu'acides de Lewis à un site de coordination, catalyseurs pour lesquels une réaction test classique est la réaction de Diels-Alder d'un énal avec un diène. Par exemple, Kundig^{53,54} a montré que des catalyseurs $[\text{L}_2\text{RuCp}]^+$ à base de ligands très accepteurs (bifop-F) donne des excès notables (jusqu'à 97 %) pour la réaction de la méthacroléine avec le cyclopentadiène.

^a Notons que bien évidemment la performance catalytique ne sera pas toujours déterminée par la richesse/pauvreté en électrons du ligand lui-même, notamment si les adduits catalyseur-produits final sont stables.²⁴

Etant donné notre accès aisé au complexe énantiopur **III-23** du fragment $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]$, l'abstraction du chlorure pour générer un cation potentiellement acide de Lewis a été évaluée. Un sel d'argent permet cette abstraction dans le DCM en présence de ligands tels que (en ordre de stabilité croissant du complexe formé) l'alcool allylique simple (3-hydroxyprop-1-ène), le norbornène, le DMSO ou l'acétonitrile. Ces ligands donnent des signatures clairement différentes en RMN ^{31}P (Tableau III-5). **III-39** a ainsi été isolé avec rendements corrects (71 %) par filtration des sels d'argents et rinçage à l'éther et caractérisé également par RMN ^1H , ^{13}C et MS (voir ci-dessous).

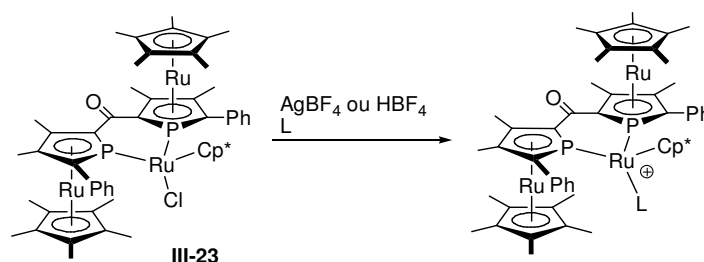
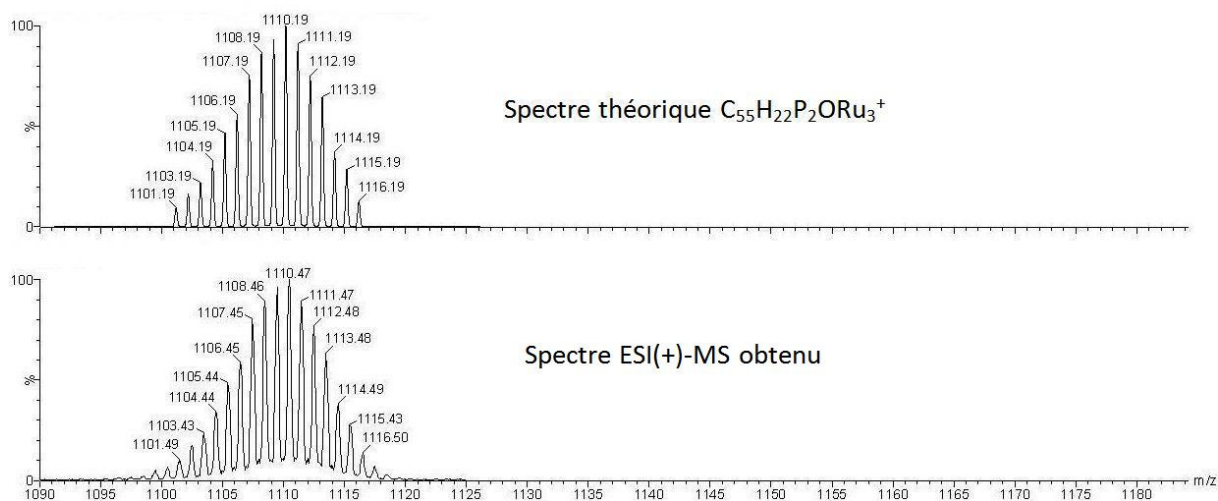


Schéma III-23

L (complexe)	δ (ppm)	J_{PP} (Hz)
Cl^- (III-23)	53.6 ; 38.3	79.5
3-hydroxyprop-1-ène (III-39)	36.3 ; 24.2	69.8
Norbornène (III-40)	47.4 ; 29.0	56.5
DMSO (III-41)	41.8 ; 24.1	52.0
CH_3CN (III-42)	45.8 ; 26.3	69.1

Tableau III-5

La spectrométrie de masse de **III-39** par ionisation électrospray est cohérente avec une espèce correspondant à **III-39** moins un chlorure (Figure III-12). Le ligand 3-hydroxyprop-1-ène est donc perdu par cette méthode d'ionisation, mais il est observé en ionisation chimique négative classique.

Figure III-12 : Spectre de masse de **III-39**

Cependant, nous n'avons pas réussi à isoler l'espèce $[\text{Ru}(\text{P}_2)\text{Cp}^*\text{L}]^+$ avec comme coligand l'acétone ou la méthacroléine, précurseurs les plus évidents pour la réaction de catalyse envisagée. L'abstraction du chlore par le sel d'argent en présence d'acétone ou de méthacroléine (ou sans aucun coligand :

dans le DCM pur) donne en effet des résultats non reproductibles : on observe alors en RMN ^{31}P essentiellement la disparition de **III-23**, avec parfois apparition d'un signal pouvant correspondre à un complexe d'argent [δ : -55.3 ppm, d(br), $J_{\text{P-Ag}}$ = 184.7 Hz], qui disparaît au bout de quelques dizaines de minutes ; ou en faible quantité un complexe apparenté aux espèces cationiques décrites plus haut [δ : 49.3 (d, J_{PP} = 112.9 Hz), 32.6 (d, J_{PP} = 112.9 Hz)] pouvant correspondre à un complexe d'eau (Kunding isole des complexes de méthacroléine, d'acétone et d'eau). L'ajout ultérieur d'acétonitrile provoque par contre systématiquement la formation du complexe correspondant **III-42** précédemment observé (Tableau III-5).

L'évaluation en réaction de Diels-Alder a été réalisée avec le complexe cationiques isolé **III-39** ou par abstraction du chlore *in situ*. Cette dernière méthode donne un système légèrement plus actif (Tableau III-6, entrées 1 et 2). Le catalyseur a alors une activité comparable au système de Kundig : une conversion de 95% est obtenue en 12h à -30°C avec 1% de catalyseur. Dans des expériences de référence (Tableau III-6, entrées 3 et 4), il a été vérifié que le complexe chlorure parent **III-23** n'est pas actif, et que les sels d'argent envisageables après une activation *in situ* (AgCl et AgBF_4), ne sont pas responsables d'une importante catalyse parasite. L'activité de notre système nous a permis d'abaisser la température jusqu'à -78°C pour évaluer l'induction asymétrique possible avec les précatalyseurs énantio-purs correspondant. Cependant, selon l'analyse en RMN ^1H en présence du (+)-Eu(hfc) $_3$ en tant que réactif de dédoublement, le produit formé est racémique (Tableau III-6, entrées 3 et 4).

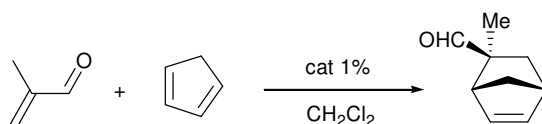


Schéma III-24

expérience	Catalyseur	T (°C)	temps de réaction	Conversion (RMN ^1H)	exo/endo	ee (RMN ^1H avec (+)-Eu(hfc) $_3$)
1	III-39 (rac) 1 %	-30°C	1h30	50 %		
1		-30°C	16h	95 %	86/14	
2	III-23 (rac) 1 % +AgBF $_4$ 1 %	-30°C	1h	90 %		
2		-30°C	16h	100 %	83/17	
3	AgCl 5 % + AgBF $_4$ 5 %	-30°C	1h30	5 %		
4	III-23 1 %	-30°C	1h30	0 %		
4	+ AgBF $_4$ 1 %	-30°C	+30min	38 %		
5	III-39 (RR) 1 %	-78°C	16h	50 %	82/18	0 %
6	III-23 (RR) 1 % +AgBF $_4$ 1 %	-78°C	16h	100 %	89/11	0 %

Tableau III-6 : Conditions : DCM 0.5 mL, méthacroléine 80 μL , cyclopentadiène 150 μL

Malgré leur activité intéressante, l'absence d'énantiosélection observée avec les espèces cationiques du précatalyseur **III-23** nous a amenés à abandonner ce système.

B.5.3. Hydroamination au palladium

L'hydroamination catalytique d'oléfines est une réaction attractive, surtout en version asymétrique, étant donné la voie d'accès aux amines élaborées extrêmement directe qu'elle représente. Elle requiert encore souvent des températures et des taux de catalyseurs élevés, surtout avec les métaux de transition tardifs, qui sont susceptibles d'être les plus tolérants à l'air et aux fonctions polaires dans les substrats.^{55,56}

L'hydroamination de diènes et vinyllarènes au palladium développée assez récemment par Hartwig⁵⁷⁻⁵⁹ nous a paru être un bon système à étudier avec nos ligands, non seulement car les phosphamétallocènes plans chiraux sont des candidats potentiellement idéaux pour la catalyse énantiosélective à haute température,^a mais également pour évaluer la capacité des ligands cétone-*bis*(phosphamétallocène) à se coordonner suffisamment à un centre de palladium (II) (plutôt dur) pour engendrer de l'énantiosélection en catalyse.

Dans les conditions développées par Hartwig,⁵⁹ le complexe formé *in situ* par **III-32** et Pd(OAc)₂ ($\delta^{31}\text{P} = -8.7$ ppm, formé en 15 minutes dans le toluène) permet l'hydroamination du styrène par l'aniline,^b donnant sélectivement le produit Markovnikov (amine secondaire), isolé avec un rendement de 47 % après 36h à 80°C (Schéma III-25). L'excès énantiomérique (mesuré par HPLC) est modeste (25%) mais une induction asymétrique est donc clairement observée. **III-32** est cependant moins actifs que des ligands à plus grands angles de morsure (DPPF, xantphos, qui permettent cette transformation à des températures moins élevées), paramètre qui semble déterminant pour la fréquence de rotation du catalyseur dans ce système.^{57,62}

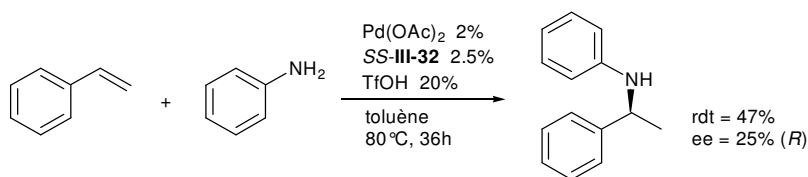


Schéma III-25

C. Ligands cétone-*bis*(hétéroruthénocène) PN et NN

La structure *bis*(phosphamétallocène)-cétone montre donc sa validité en tant que ligand bidente, mais les premiers tests ne nous ont pas permis de générer des excès énantiomériques remarquables en catalyse. Parmi les nombreuses possibilités de modulation du ligand envisageables, nous avons étudié le remplacement des phosphamétallocènes par des azamétallocènes. Les azamétallocènes sont en fait assez peu étudiés, probablement parce qu'il existe d'autres ligands chiraux à azote sp² plus stables et très efficaces en catalyse (notamment les oxazolines) ; ce qui n'est pas vrai dans cas du phosphore (*cf.* chapitre I). Quelques résultats importants ont cependant été obtenus avec une

^a Notamment, les phosphaférocène-phosphines sont les ligands donnant les meilleurs excès connus pour l'isomérisation des alcool allyliques.^{60,61}

^b Dans ces conditions catalytiques (Pd(II), acide, diphosphine), l'hydroamination de diènes s'est montrée parfois réversible (l'amine libre est en échange avec le produit)^{56,58} conduisant à une chute de l'activité optique du produit. Ce phénomène semble moins marqué avec les vinyllarènes, c'est pourquoi nous avons choisi ce système modèle.

structure *bis*(azaferrocène) (cf. introduction du chapitre, Schéma III-1).^a La possibilité de leur combinaison avec les phosphamétallocènes nous a donc intéressés, pour générer des ligands mixtes.

C.1. Synthèse^b

Comme dans le cas des phosphamétallocènes, le remplacement du fer par le ruthénium semble apporter un surcroît de stabilité aux azamétallocènes correspondants.^{69,70} C'est donc vers les azaruthénocènes que nous nous sommes tournés pour explorer la formation de ligands *bis*(hétérométallocène) PN et NN.

C.1.1. Premières études

Le cation phosphaazaruthénocényl-méthylum **II-9** est la brique élémentaire « électrophile » la plus naturelle pour générer ce type de ligand mixte, puisque les azamétallocènes peuvent eux être déprotoné sur le carbone en α de l'azote.^{69,71,72} Cependant, l'action du 2-lithio-azaruthénocène **III-44** sur **II-9** n'est pas concluante : de nombreux produits sont observés en RMN ³¹P, dont **III-45** (rendement de l'ordre de 20 % d'après la RMN), qui avait déjà été observé lors de la réduction du cation **II-9** par le cobaltocène.²²

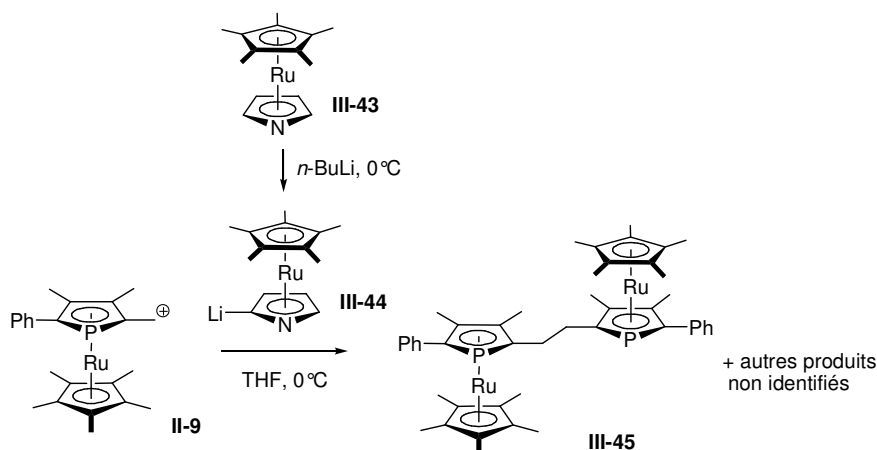


Schéma III-26

La différence de potentiel électrochimique entre les réactifs semble donc trop importante et on provoque vraisemblablement une réaction redox en sphère externe, plutôt qu'une attaque nucléophile. Ce n'est pas très étonnant car l'azaruthénocène déprotoné **III-44** est un nucléophile chargé et très réactif,^c le cation **II-9** étant lui naturellement sensible à la réduction ($E_{\text{red}} = -1.10$ V par rapport à Fc/Fc^+).²² L'ajout de ZnCl_2 sur le dérivé lithié **III-44**, pour diminuer son pouvoir réducteur, n'a pas conduit à de meilleurs résultats. La réaction de **III-44** avec le 2-(chlorocarbonyl)-phosphaazaruthénocène **II-26** conduit également à de nombreux produits difficilement identifiables,

^a Pour consulter d'autres travaux récents sur les azaferrocènes, on pourra se reporter aux publications suivantes.⁶³⁻⁶⁷

^b Les premiers résultats en synthèse, notamment celle du ligand PN **III-50** ont été obtenus lors d'un précédent travail.⁶⁸

^c C'est également une base très forte. La déprotonation de l'azaruthénocène **III-43** (tout comme, semble-t-il, celle des azaferrocènes que nous n'avons pas manipulés) est relativement difficile : un excès de *n*-BuLi est nécessaire (au moins 1,2 équivalents), le produit formé est sensible et on retrouve toujours, après ajout de l'électrophile et traitement de la réaction, une quantité non négligeable (10-20 %) d'azaruthénocène de départ **III-43**. Ce phénomène est d'ailleurs noté dans la littérature concernant cette fonctionnalisation.⁶⁹ L'ajout de TMEDA est bénéfique mais ne résout pas totalement ce problème.

même à froid. Clairement, pour coupler l'azaruthénocène déprotoné **III-44** avec un phosphamétallocène portant une fonctionnalité électrophile, celle-ci doit être nettement moins électronégative.

Le potentiel synthétique des 2-ester-phosphamétallocènes nous avait par ailleurs conduit à tenter d'obtenir un 2-ester-azaruthénocène. Ceci a rapidement révélé que la fonction ester est dans la bonne gamme de réactivité électrophile pour subir le couplage envisagé. La réaction du 2-lithio-azaruthénocène **III-44** avec un équivalent de chloroformiate de méthyle donne deux produits isolables : le 2-carboxyméthyl-azaruthénocène **III-46** prévu (isolé avec 13 % de rendement après chromatographie) et une cétone-*bis*(azaruthénocènes) **III-47** (20 %), issue du couplage de l'ester de méthyle **III-46** avec l'azaruthénocène déprotoné de départ **III-44** (Schéma III-27).

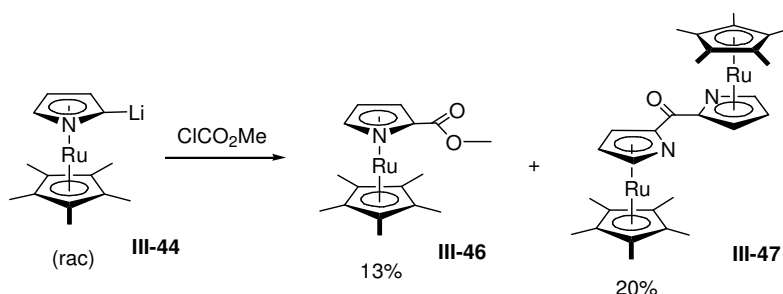
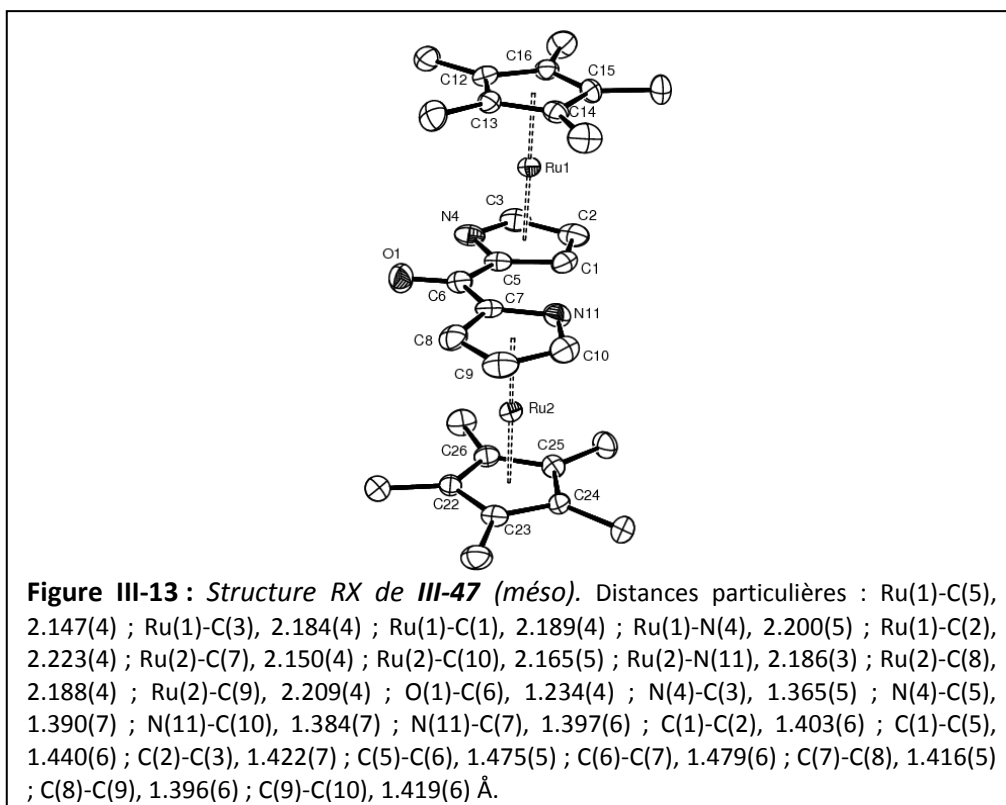


Schéma III-27

Cette transformation originale de la fonctionnalité ester en cétone est probablement due à l'encombrement des entités ruthénocènes. Un seul des deux isomères de cétone-*bis*(azaruthénocènes) (*rac* et *méso*) se forme en quantité suffisante pour être isolé (plusieurs autres produits, minoritaires, sont observés en CCM). **III-46** et **III-47** ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C et MS, **III-47** a également été caractérisé par diffraction des rayons X (cristallisation dans un mélange méthanol/DCM) qui montre qu'il s'agit du composé *méso* :



C.1.2. Ligand PN et NN énantio purs

Le groupement ester de méthyle permet donc le couplage de deux unités hétérométallocènes. L'utilisation de précurseurs énantio purs s'est naturellement imposée, non seulement pour obtenir des ligands énantio purs, mais également pour empêcher la formation de composés *méso* non chélatants comme III-47. Nous avons ainsi mis à profit la méthode de résolution des azamétallocènes *via* un groupement sulfinyle décrite par Johansen^{69,73}, et le 2-(chlorocarbonyl)-phospharuthénocène énantio pur II-26 pour obtenir des ligands *bis*(hétéroruthénocène) PN et NN.

Cette méthode consiste en la formation d'un 2-lithio-azaruthénocène énantio pur qu'on traite avec un électrophile. Le 2-sulfinyl-azaruthénocène III-48a⁶⁹ à chiralité plane déterminée (S_{MC}), donne ainsi accès à l'ester de méthyle précédemment décrit III-46, mais énantio pur, par réaction avec le *tert*-BuLi puis le chloroformiate de méthyle. Le procédé est alors répété en utilisant (S_{MC})-III-46 comme électrophile et le *bis*(azaruthénocène) chélatant énantio pur III-49 est ainsi isolé, après chromatographie flash sur alumine, avec un rendement de 37 % sous la forme d'un solide jaune pâle et caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C et MS :

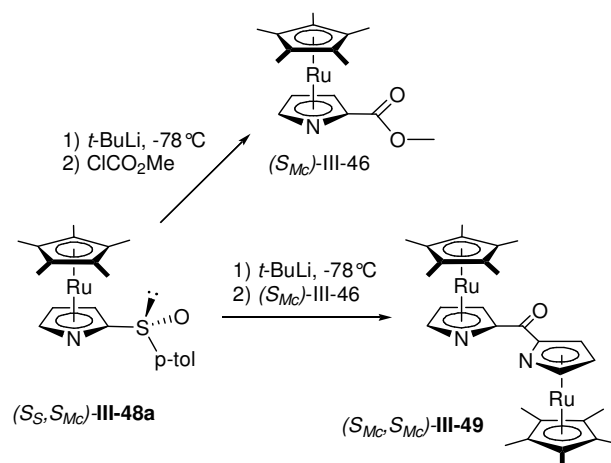


Schéma III-28

Dans une version phosphorée similaire, le 2-(carboxyméthyl)-phospharuthénocène **III-50** donne le *bis*(hétérométallocène) mixte **III-51** avec un rendement isolé de 46 % (Schéma III-29). Ce produit a été caractérisé par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C et diffraction des rayons X (cristaux obtenus par cristallisation dans l'acétone, Figure III-14). Nous avons ici utilisé l'autre diastéréoisomère (*R*_{Mc}) de 2-sulfinyl-azaruthénocène (la synthèse de Johansen⁶⁹ fournissant les deux diastéréoisomères en quantité quasi-égale après chromatographie). L'ester de méthyle énantiopur (*R*_{Mc})-**III-50** est obtenu simplement par réaction du méthanol avec le chlorure d'acyle (*R*_{Mc})-**II-26**.

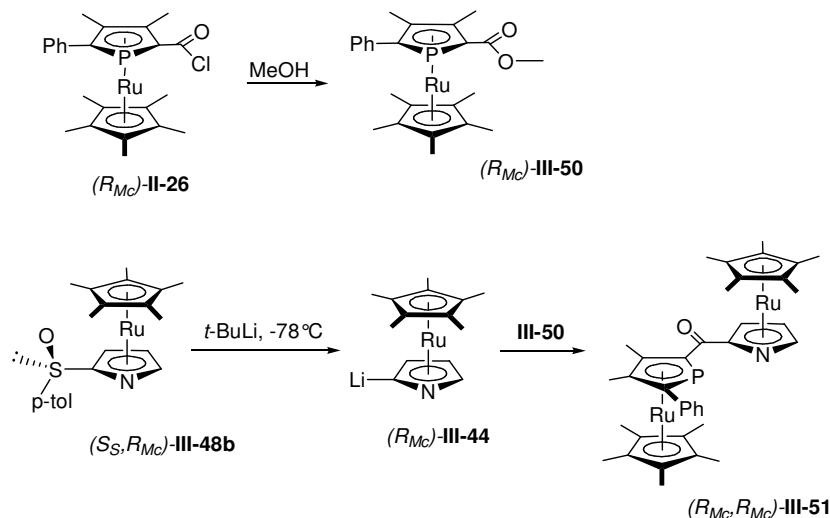


Schéma III-29

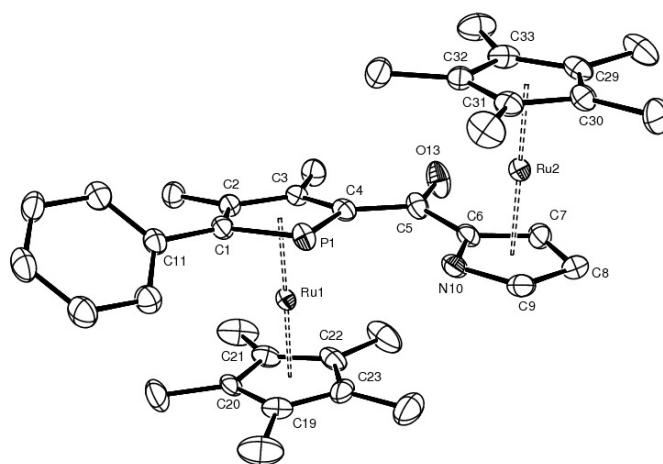


Figure III-14 : Structure RX de **III-51** ($R_{M\sigma}R_{Mc}$). Distances particulières : Ru(1)-C(1), 2.228(3) ; Ru(1)-C(2), 2.208(3) ; Ru(1)-C(3), 2.186(3) ; Ru(1)-C(4), 2.187(3) ; Ru(1)-P(1), 2.3968(8) ; P(1)-C(1), 1.791(3) ; P(1)-C(4), 1.806(3) ; C(4)-C(5), 1.481(4) ; C(5)-O(13), 1.226(3) ; C(5)-C(6), 1.481(4) ; C(6)-N(10), 1.392(4) ; N(10)-C(9), 1.381(4) ; Ru(2)-N(10), 2.193(2) ; Ru(2)-C(6), 2.164(3) ; Ru(2)-C(7), 2.206(3) ; Ru(2)-C(8), 2.226(3) ; Ru(2)-C(9), 2.175(3) Å.

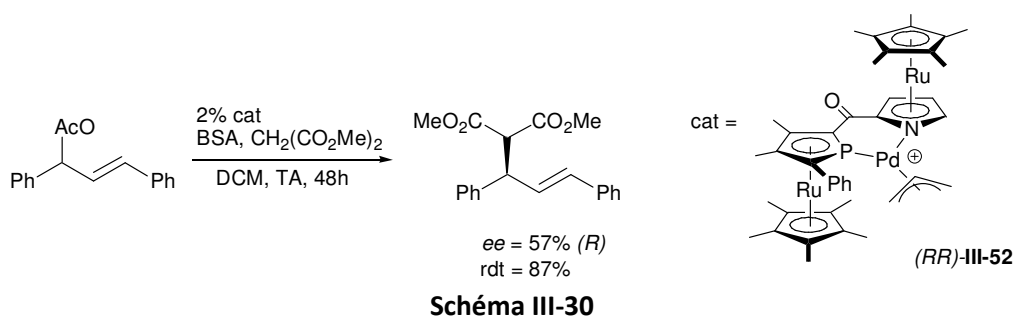
On note que l'angle entre les plans phospholyle et pyrrolyle est ici seulement de 9.76°, les torsions PCCO et NCCO sont de 169 et 175°. Ceci indique une meilleure délocalisation que dans les ligands PP apparentés, qui peut être dû en partie à la faible substitution du cycle pyrrolyle, engendrant des contraintes stériques moindres avec le carbonyle.

C.2. Test en catalyse énantiosélective

C.2.1. Alkylation allylique

Les réactions de substitution allylique au palladium ou réactions de « Tsuji-Trost »⁷⁴⁻⁷⁶ constituent une méthode puissante de formation de liaison C-C ou C-hétéroélément et sont couramment utilisées pour évaluer les ligands en catalyse asymétrique. L'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique (formation du complexe η^3 -allyle, attaque nucléophile sur celui-ci ou décooordination du produit), voir le mécanisme lui-même peut dépendre du type de ligand, de nucléophile et de groupement partant sur l'allyle.⁷⁷⁻⁷⁹ Les ligands mixtes phosphore-azote, différenciant les deux cotés de l'allyle vis-à-vis de l'attaque nucléophile, ont donné des résultats particulièrement intéressants en version asymétrique, notamment les ligands phosphine-oxazoline⁸⁰ et phosphoferrocène-oxazoline.¹

Le ligand PN **III-51** a ainsi été évalué dans le système modèle d'alkylation du 1,3-diphénylprop-2-énylacétate par le diméthylmalonate, suivant la procédure utilisant comme base le BSA⁸¹ (N,O-*bis*(triméthylsilyl)acétamide), une base faible, donc *a priori* mieux adaptée à ce ligand potentiellement électrophile. Une première expérience dans laquelle le complexe de palladium a été généré *in situ* à partir de [Pd.allyl.Cl]₂ et du ligand **III-51** a conduit à un excès modeste (11% *R*). Dans une seconde expérience, le complexe a été préformé et activé par addition d'un sel d'argent (AgPF₆), donnant le complexe palladium-allyle **III-52**, dont on peut en observer les deux isomères correspondant aux deux orientations de l'allyle (en rapport 55 : 45) en RMN ¹H à -20°C. Engagé alors dans la réaction modèle en question, ce précatalyseur activé et isolé induit une meilleure induction asymétrique (*ee* = 57 % *R*) :



C.2.2. Réaction de Kinugasa

a) bibliographie

La formation de β -lactames à partir d'une nitrone et d'un alcyne terminal en présence d'une base et d'un sel de cuivre, dite réaction de Kinugasa (découverte en 1972),⁸² est une méthode simple et originale de formation de β -lactames, composés très utilisés en tant qu'antibiotiques et intermédiaires synthétiques.⁸³ Les avancées les plus importantes dans la mise au point de protocoles catalytiques et la démonstration de versions asymétriques ont été réalisées ces quinze dernières années essentiellement par Miura,⁸⁴ Bazak⁸⁵⁻⁸⁷ et Fu.^{3,13} La disponibilité des produits de départ et la grande tolérance à différents groupements fonctionnels a attiré l'intérêt sur cette réaction. Quelques revues en traitent les développements récents,⁸⁸⁻⁹⁰ même si le nombre d'études concernant ce procédé est encore relativement restreint.

Le mécanisme proposé rapidement⁹¹ et encore admis aujourd'hui^a fait intervenir une cycloaddition [3+2] d'un acétylénure de cuivre avec la nitrone, suivi d'un réarrangement en lactame. La base a le double rôle de former l'acétylénure et de favoriser l'isomérisation vers un produit *cis* :

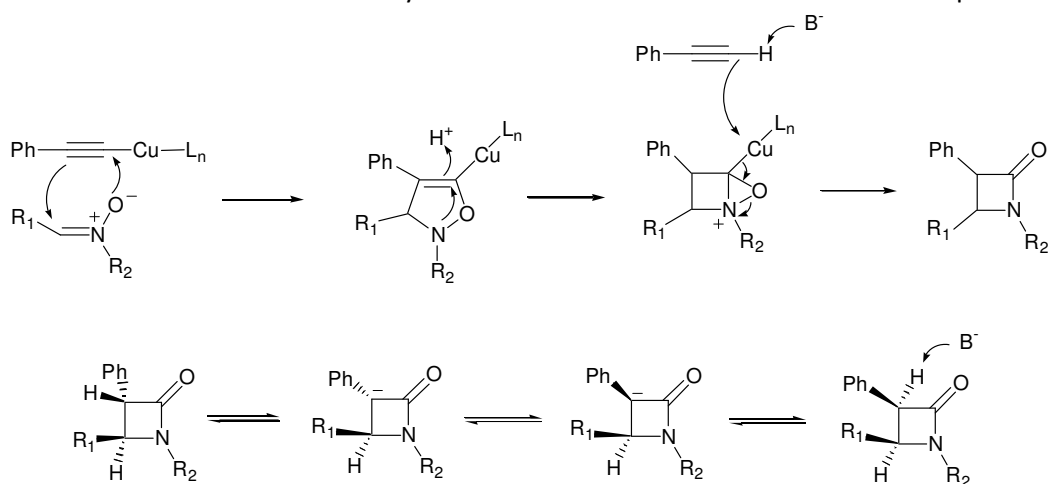


Schéma III-31 : Mécanisme proposé pour la réaction de Kinugasa

Quelques ligands chiraux ont été évalués dans cette réaction : *bis*(oxazoline),^{84,92} *tris*(oxazoline),^{93,94} phosphine-oxazoline,⁹⁵ phosphaférocène-oxazoline³ et *bis*(azaferrocène).¹³ Les meilleurs excès (jusqu'à 93 %) ont été reportés par Fu avec le ligand *bis*(azaferrocène) **III-3** (Schéma III-1).¹³ Le protocole mis au point par son équipe repose sur l'utilisation d'une base encombrée (*N,N*-diméthylcyclohexylamine) peu apte à décoordonner le cuivre du ligand, ce qui conduirait à une

^a Fu a notamment réussi à piéger l'énolate de cuivre formé *in situ*.³

catalyse racémique. La même équipe a décrit une version intramoléculaire de cette réaction,^a pour laquelle un ligand phosphaferrrocène-oxazoline associé à CuBr dans l'acétonitrile a donné les meilleurs résultats (*ee* jusqu'à 91 %).³

b) Résultats

Pour évaluer nos ligands dans ce système, nous sommes partis de ce protocole ayant montré sa compatibilité avec l'emploi de ligands hétérométallocènes à base d'azote et de phosphore.^{3,13} Il n'a pas spécialement été réoptimisé pour nos ligands. Cependant, une légère modification du solvant s'est avérée nécessaire : nos ligands PP, PN et NN et leurs complexes de cuivre (I) montrent en effet une très faible solubilité dans l'acétonitrile pure ; le DCM a donc été utilisé comme cosolvant. La présence d'acétonitrile s'est cependant montrée importante, comme remarqué précédemment,³ car il semble que ce solvant empêche la dégradation du catalyseur.^b Ainsi dans le DCM pur la réaction démarre mais s'arrête au bout de quelques heures, donnant des taux de conversion faibles.

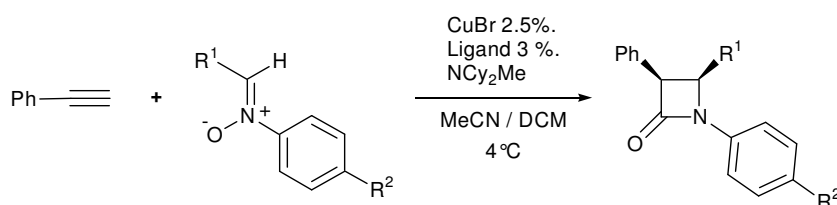


Schéma III-32 : Réaction de Kinugasa modèle effectuée

Les réactions sont réalisées en solvants deutérés ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1) en tube RMN placé au réfrigérateur. Le complexe de cuivre est généré *in situ* en une heure à température ambiante avant ajout des substrats ; sa formation est vérifiée par RMN. La conversion en β -lactame et le rapport *cis/trans* sont mesurés par intégration en RMN ^1H avant traitement de la réaction. L'excès énantiomérique du produit *cis* est mesuré par HPLC chirale après chromatographie. Les résultats sont regroupés dans le

Tableau III-7. On note tout d'abord que la réaction sans ligand a une vitesse non négligeable dans ces conditions et que le complexe du ligand PP (*R,R*)-**III-21a** n'est pas plus actif que le sel de cuivre seul (et donne également un produit racémique). Un complexe de cuivre^c est pourtant bien formé avant ajout des substrats (et encore observé en faible quantité après 4 jours). La RMN ^{31}P du milieu réactionnel en début de réaction est instructive : ce complexe de cuivre (**III-29^{Br}**) est largement majoritaire et l'excès de ligand **III-21a** (20 %) sort sous forme de signaux larges, indiquant un phénomène d'échange ; on observe également le composé non chélatant **III-21b** (présent à l'état de traces <5 % dans le ligand de départ) mais lui sous forme de signaux fins ($\delta^{31}\text{P}$: -23.7 et -37.3 ppm, J_{PP} = 32.7 Hz), ce qui confirme son absence d'interaction avec le cuivre. Cette possibilité de décooordination du cuivre en solution pourrait expliquer l'inactivité du ligand dans ce système,

^a Pour un autre exemple de réaction de Kinugasa intramoléculaire, voir ref⁸⁷

^b Des protocoles utilisant des sels de cuivre (II) sont décrits,^{92,93} mais sont suspectés de faire intervenir une réduction de ce dernier en cuivre (I), par exemple par l'acétonitrile. Le cuivre (II) est communément admis comme inactif dans ce système.

^c $\delta^{31}\text{P}$: -47.5 (d, br), -54.3 (d, br) ; J_{PP} = 363.2 Hz (composé **III-29^{Br}**). Cette augmentation importante de la constante de couplage PP est également observée lors de la coordination d'autres phosphines bidentes avec le cuivre (I), par exemple pour la Josiphos : ligand libre⁹⁶ [$\delta^{31}\text{P}$: 15.7 (d, J_{PP} = 30 Hz), -25.8 (d, J_{PP} = 30 Hz)] ; complexe de CuBr⁹⁷ [$\delta^{31}\text{P}$: 8.04 (d, J_{PP} = 186 Hz), -23.17 (d, J_{PP} = 186 Hz)]

puisque la réaction est permise sans ligand (le milieu contient une amine et de l'acétonitrile, pouvant jouer le rôle de ligands du cuivre).

Avec le ligand PN (*R,R*)-**III-51**, on observe également la coordination au cuivre en RMN ³¹P (complexe : -48.4 (s, br)) et de la même façon un signal large correspondant au ligand libre **III-51** (-18.8 ppm). Ce ligand induit une amélioration notable de la conversion en 4 jours par rapport au ligand PP (*R,R*)-**III-21a**, mais ne donne lieu qu'à un excès faible du β-lactame obtenu (10 %).

Un bien meilleur excès (64 %) et une conversion comparable sont obtenus avec le ligand NN (*S,S*)-**III-49** pour la même nitrone (**III-53**). Deux autres nitrones (**III-54** et **III-55**) ont été évaluées avec ce ligand, donnant des excès de 33 et 83 %. Les conversions moyennes obtenues dans ces cas après de long temps de réaction semblent indiquer un arrêt de la réaction, probablement dû au phénomène d'oxydation mentionné plus haut ; la faible sélectivité *cis/trans* obtenu à partir de la nitrone **III-55** suggère également un empoisonnement des entités catalytique, par exemple de l'amine (qui permet l'isomérisation *cis/trans*).

Ligand	nitrone	Temps de réaction	conversion	<i>cis/trans</i>	ee β-lactame (cis)
aucun	R ¹ = Ph R ² = CO ₂ Et III-53	4j	35 %	8/2	
(<i>RR</i>)- III-21a (PP)	R ¹ = Ph R ² = CO ₂ Et III-53	4j	35 %	8/2	0 %
(<i>RR</i>)- III-51 (PN)	R ¹ = Ph R ² = CO ₂ Et III-53	4j	85 %	8/2	10 % (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>) (Opposée du schéma)
(<i>SS</i>)- III-49 (NN)	R ¹ = Ph R ² = CO ₂ Et III-53	4j	72 %	85/15	64 % (3 <i>S</i> ,4 <i>S</i>) (Celle du schéma)
(<i>SS</i>)- III-49 (NN)	R ¹ = Ph R ² = OMe III-54	30j	36 %	9/1	33 % (3 <i>S</i> ,4 <i>S</i>) (Celle du schéma)
(<i>SS</i>)- III-49 (NN)	R ¹ = Cy R ² = OMe III-55	12 j	65 %	55/45	83 % (3 <i>S</i> ,4 <i>R</i>) (Celle du schéma)

Tableau III-7 : Résultats obtenus en formation de β-lactames par la réaction de Kinugasa. Conditions : CuBr (2.5 %), ligand (3 %), *N,N*-dicyclohexylméthylamine (50 %), MeCN 0.5 mL, DCM 0.5 mL, nitrone 0.4 mmol, phénylacétylène 1,5 eq., 4°C.

Ces résultats méritent donc une interprétation mesurée, mais tendent à montrer que la coordination des motifs 2-acyl-phosphamétalloènes n'est pas suffisamment forte pour empêcher la récupération du cuivre par les espèces présentes en solution (amine, acétonitrile). Ainsi le ligand PP (*RR*)-**III-21a** n'a aucun effet, ni sur la fréquence de rotation ni sur l'énantiosélection. Le ligand PN (*RR*)-**III-51**, influençant surtout la fréquence de rotation, doit se comporter plus ou moins comme un ligand azoté monodente, peu adapté à l'énantiosélection. Le ligand NN (*SS*)-**III-49** est lui clairement plus adapté à cette réaction. Une optimisation poussée n'a pas été entreprise et les temps de réaction et inductions asymétriques observés dans ces premières expériences ne sont pas

totale ment cohérents. Ils atteignent cependant les même ordres de grandeur que ceux décrit par Fu avec le ligand méthylène-*bis*(azaferrocène) **III-3** (Schéma III-1) : à 4°C, il obtient des excès de 67 %, 85 % et 89 % à partir des nitrones **III-53**, **III-54** et **III-55**. Les réactions sont complètes en 4 à 6 jours.¹³ Notre ligand **III-49** modifie 3 paramètres par rapport à **III-3** : le métal central (Ru contre Fe), le pont (céto contre méthylène) et les substituants en 5 et 5' (H contre Me). Une conclusion quant à l'effet d'un de ces paramètres est n'est donc pas permise, mais notons que dans **III-3** les méthyles en 5 et 5' induisent une amélioration importante de l'énantiosélection (sans les méthyles, l'excès obtenu est « modéré »¹³), le système est donc très sensible. L'énantiosélection notable montré par **III-49** dans ces premières expériences est donc de nature à rendre valable une optimisation du ligand.

D. Conclusion et perspectives

Notre objectif initial était de préparer des ligands énantio purs comportant des atomes donneurs et une chiralité apportés uniquement par des entités phosphamétallocènes pour évaluer le potentiel de ces ligands en l'absence d'autres groupements. Nous avons présenté dans ce chapitre une nouvelle chimie d'élaboration de phosphamétallocènes, qui a permis un accès prévisible, étape par étape, à des structures *bis*(phosphamétallocène) homométalliques et mixtes (M=Fe, Ru) comportant un pont cétone. Une méthode utile pour préparer sélectivement le diastéréoisomère *C*₂ plutôt que la forme *méso* a également été mise au point. Ces ligands se sont avérés avoir un angle de morsure conduisant à une coordination simple et prévisible^a à différents métaux de transition tardifs, ce qui nous a permis de générer des complexes de coordination classiques. Ces complexes ont été caractérisés par cristallographie et évalués en catalyse.

Il est généralement admis que les performances en catalyse (surtout asymétrique) sont une propriété d'un ligand dans sa globalité ; on ne peut donc pas raisonnablement s'attendre à ce qu'un simple assemblage de composants performants soit efficace dans n'importe quel système catalytique donné. Cependant, les résultats obtenus avec le ligand *bis*(phosphamétallocène) employé ici confortent l'hypothèse que la classe des phosphamétallocènes donnera de meilleurs résultats en général avec des métaux de transition mous. Dans notre étude en réaction de Kinugasa, il apparaît clair que le phosphamétallocène est un assez mauvais donneur pour le cuivre (I). Néanmoins, la possibilité d'utiliser les phosphamétallocènes comme des composants hémilabiles de ligands, dans des systèmes à base des métaux durs, semble être une application intéressante qui mérite de plus amples investigations.

Il semble donc justifié de supposer que les performances des phosphamétallocènes seront améliorées avec les métaux plus mous. La qualité des résultats obtenus en hydrogénation des énamides au rhodium et en hydroamination du styrène au palladium, sont à un niveau habituellement considéré comme suffisamment prometteur pour mériter une optimisation. En principe, la modularité nécessaire à cette optimisation pourrait être fournie par la structure cétone-*bis*(phosphamétallocène) qui donne la possibilité de changer deux centres métalliques, leurs ligands cyclopentadiényles associés, le groupement en position 5 des ligands phospholyles et la fonctionnalité cétone. Cependant, de telles variations sont pour l'instant essentiellement théoriques.

^a Contrairement notamment aux 1,1'-diphosphamétallocènes, dont la coordination par les liaisons P-Fe fournit des complexes plus originaux, éventuellement multimériques, dont la structure est difficilement prévisible *a priori*.⁹⁸ (cf. chapitre I, § A.2.3).

L'énantiopureté provenant des dérivés d'ester de (-)-menthyle **II-82** et **II-83** aisément accessibles du fait de leur grande cristallinité, une partie de la structure du ligand est donc imposée.

Nous avons choisi pour ce travail de ne pas systématiquement varier le second centre métallique et les coligands pour deux raisons. Premièrement, obtenir des *ee* optimaux n'était pas notre objectif principal, qui était le développement de nouvelles technologies permettant la disponibilité de la classe des phosphamétallocènes pour une large gamme de procédés. La seconde raison est plus fondamentale : l'analyse des données structurales dans la section B.4.2 indique que les angles de torsion autour de la fonctionnalité cétone dans cette structure *bis*(phosphamétallocène) sont très déformables ; cette déformation aisée combinée à la grande sphéricité de la paire libre du phosphore implique qu'un ligand hétérométallocène de ce type peut probablement se déplacer assez librement autour de la sphère de coordination du métal, ce qui pourrait empêcher une expression optimale de l'architecture du ligand. En conséquence, l'enjeu le plus important de la modulation du comportement du ligand repose probablement sur la rigidification de sa structure, en limitant la liberté de rotation autour de la cétone, ce qui devrait probablement être effectué au mieux par sa suppression. Dans l'étude présentée au chapitre II, nous avons montré que le degré de méthylation du carbone en α du phosphamétallocène influence sensiblement l'excès énantiomérique obtenu en hydrogénation des énamides par les complexes de rhodium de phospharuthénocène-phosphine. Ce phénomène est d'ailleurs largement observé dans d'autres systèmes, par exemple avec les ligands BOX.⁹⁹ La conclusion évidente de ces résultats est qu'augmenter l'occupation de l'espace en dehors du plan autour de l'atome pontant peut amener une plus grande rigidité dans la conformation du ligand, à travers des interactions stériques entre les groupes méthyles et les entités phospholyles. Dans le cas des ligands cétones-*bis*(phosphamétallocène), on pourrait raisonnablement attendre que celles-ci induisent une amélioration des excès.

La principale faiblesse de ce raisonnement semble être la faible réactivité de cette fonction cétone. En effet, les groupements méthyles des Cp* et des phospholyles semblent engendrer un encombrement très important autour de celle-ci, comme le montre une représentation « spacefill » de la structure du *bis*(phosphoferrocène) **III-32** (Figure III-15). Cette nouvelle gamme de ligands bidentes soulève donc encore un certain nombre de défis synthétiques quant à une élaboration ultérieure.

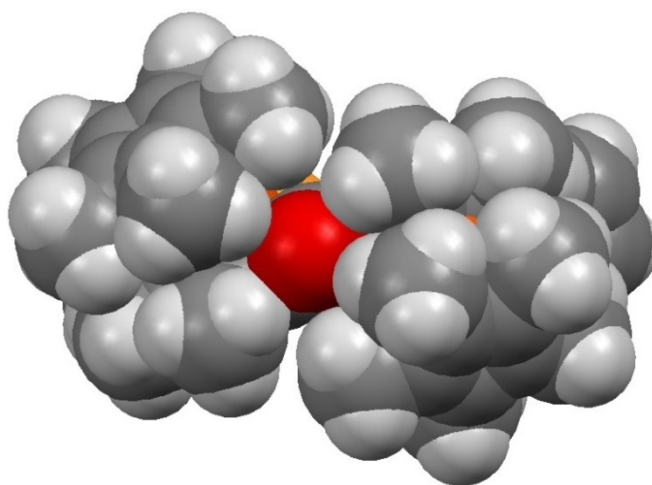


Figure III-15 : Représentation de la surface de van der Waals de **II-32** (structure RX, vue dans l'axe de la liaison C=O)

E. Références

- (1) Shintani, R.; Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Organic Letters* **2000**, 2, 3695-3697.
- (2) Shintani, R.; Fu, G. C. *Organic Letters* **2002**, 4, 3699-3702.
- (3) Shintani, R.; Fu, G. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, 4082-4085.
- (4) Shintani, R.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 10778-10779.
- (5) Carmichael, D.; Goldet, G.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Stankevici, M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, 5492-5502.
- (6) Noyori, R. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345, 15-32.
- (7) Knowles, W. S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 1999-2007.
- (8) Dang, T. P.; Kagan, H. B. *Journal of the Chemical Society D-Chemical Communications* **1971**, 481.
- (9) Burk, M. J.; Gross, M. F.; Harper, T. G. P.; Kalberg, C. S.; Lee, J. R.; Martinez, J. P. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 37-44.
- (10) Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, 299, 1691-1693.
- (11) Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Tetrahedron* **2001**, 57, 2621-2634.
- (12) Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 10270-10271.
- (13) Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 4572-4573.
- (14) Salo, E. V.; Guan, Z. B. *Organometallics* **2003**, 22, 5033-5046.
- (15) Ganter, C.; Kaulen, C.; Englert, U. *Organometallics* **1999**, 18, 5444-5446.
- (16) Agostsson, S. O.; Hu, C. H.; Englert, U.; Marx, T.; Wesemann, L.; Ganter, C. *Organometallics* **2002**, 21, 2993-3000.
- (17) Loschen, R.; Loschen, C.; Frank, W.; Ganter, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 553-561.
- (18) Mathey, F.; Mercier, F.; Nief, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 2077-2079.
- (19) Mathey, F.; Mercier, F. *Heteroatom Chemistry* **1990**, 1, 187-190.
- (20) Toullec, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **2003**, 22, 1340-1342.
- (21) Toullec, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **2002**, 21, 2635-2638.
- (22) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.
- (23) Brunkan, N. M.; White, P. S.; Gagne, M. R. *Organometallics* **2002**, 21, 1565-1575.
- (24) Brunkan, N. M.; Gagne, M. R. *Organometallics* **2002**, 21, 1576-1582.
- (25) Hegedus, C.; Carmichael, D. *résultats non publiés* **2006**.
- (26) Toullec, P. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2002**.
- (27) Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977-1979.
- (28) Clochard, M.; Duffy, M. P.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, 27, 567-570.
- (29) Stankevici, M.; Carmichael, D. *résultats non publiés* **2005**.
- (30) Mucha, B.; Klys, A.; Zakrzewski, J.; Makal, A.; Wozniak, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, 807-812.
- (31) Delauzon, G.; Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 994-1000.
- (32) Brassat, L.; Ganter, B.; Ganter, C. *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, 2148-2153.
- (33) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 155, 197-201.
- (34) Carmichael, D.; Le Floch, P.; Le Goff, X. F.; Piechaczyk, O.; Seeboth, N. *Chemistry-a European Journal, sous presse* **2010**.
- (35) Ganter, C.; Brassat, L.; Ganter, B. *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, 8, 2607-2611.
- (36) Deschamps, B.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **1999**, 18, 5688-5690.
- (37) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (38) Abel, E. W.; Clark, N.; Towers, C. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1979**, 1552-1556.

- (39) Routaboul, L.; Chiffre, J.; Balavoine, G. G. A.; Daran, J. C.; Manoury, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 637, 364-371.
- (40) Sebesta, R.; Meciariova, M.; Molnar, E.; Csizmadiova, J.; Fodran, P.; Onomura, O.; Toma, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 3131-3134.
- (41) Anderson, G. K.; Davies, J. A.; Schoeck, D. J. *Inorganica Chimica Acta-Letters* **1983**, 76, L251-L252.
- (42) Carty, A. J.; Johnson, D. K.; Jacobson, S. E. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 5612-5619.
- (43) Sava, X. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2000**.
- (44) Garrou, P. E. *Chemical Reviews* **1981**, 81, 229-266.
- (45) Sava, X.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **1999**, 18, 807-810.
- (46) Christoph, G. G.; Blum, P.; Liu, W. C.; Elia, A.; Meek, D. W. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 894-897.
- (47) Carmichael, D.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Organometallics* **2007**, 26, 2964-2970.
- (48) Robertson, G. B.; Wickramasinghe, W. A. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1987**, 43, 1694-1697.
- (49) Brown, J. M. In *Comprehensive Asymmetric catalysis*; Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., Eds.; Springer: Heidelberg, 1999; Vol. 1.
- (50) Gridnev, I. D.; Imamoto, T. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 633-644.
- (51) Qiao, S.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 4168-4169.
- (52) Corma, A.; Garcia, H. *Chemical Reviews* **2003**, 103, 4307-4365.
- (53) Kundig, E. P.; Saudan, C. M.; Bernardinelli, G. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, 1220-1223.
- (54) Rickerby, J.; Vallet, M.; Bernardinelli, G.; Viton, F.; Kundig, E. P. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, 3354-3368.
- (55) Roesky, P. W.; Muller, T. E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, 2708-2710.
- (56) Aillaud, I.; Collin, J.; Hannedouche, J.; Schulz, E. *Dalton Transactions* **2007**, 5105-5118.
- (57) Johns, A. M.; Utsunomiya, M.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 1828-1839.
- (58) Lober, O.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 4366-4367.
- (59) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9546-9547.
- (60) Tanaka, K.; Fu, G. C. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8177-8186.
- (61) Tanaka, K.; Qiao, S.; Tobisu, M.; Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 9870-9871.
- (62) Nettekoven, U.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 1166-1167.
- (63) Kowalski, K.; Winter, R. F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 2181-2187.
- (64) Fukuda, T.; Koga, Y.; Iwao, M. *Heterocycles* **2008**, 76, 1237-1248.
- (65) Kowalski, K.; Domagala, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 3100-3103.
- (66) Kowalski, K.; Winter, R. F.; Makal, A.; Pazio, A.; Wozniak, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 4069-4077.
- (67) Kowalski, K.; Winter, R. F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694, 1041-1048.
- (68) Muller, E. *Rapport de Master, Ecole Polytechnique, Palaiseau* **2006**.
- (69) Hansen, J. G.; Johannsen, M. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 68, 1266-1274.
- (70) Kelly, W. J.; Parthun, W. E. *Organometallics* **1992**, 11, 4348-4350.
- (71) Zakrzewski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 362, C31-C32.
- (72) Zakrzewski, J. *Heterocycles* **1990**, 31, 383-396.
- (73) Hansen, J. G.; Sotofte, I.; Johannsen, M. *Organic Letters* **2001**, 3, 499-501.
- (74) Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M. *Tetrahedron Letters* **1965**, 4387.
- (75) Trost, B. M.; Fullerton, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 292-294.
- (76) Trost, B. M.; VanVranken, D. L. *Chemical Reviews* **1996**, 96, 395-422.

- (77) Ozawa, F.; Okamoto, H.; Kawagishi, S.; Yamamoto, S.; Minami, T.; Yoshifuji, M. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10968-10969.
- (78) Tang, D. Y.; Luo, X. L.; Shen, W.; Li, M. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2005**, *716*, 79-87.
- (79) Piechaczyk, O.; Thoumazet, C.; Jean, Y.; le Floch, P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14306-14317.
- (80) Helmchen, G.; Pfaltz, A. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 336-345.
- (81) Tsarev, V. N.; Konkin, S. I.; Shryaev, A. A.; Davankov, V. A.; Gavrilov, K. N. *Tetrahedron-Asymmetry* **2005**, *16*, 1737-1741.
- (82) Kinugasa, M.; Hashimoto, S. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1972**, 466.
- (83) Holz, J.; Monsees, A.; Jiao, H. J.; You, J. S.; Komarov, I. V.; Fischer, C.; Drauz, K.; Borner, A. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 1701-1707.
- (84) Miura, M.; Enna, M.; Okuro, K.; Nomura, M. *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 4999-5004.
- (85) Basak, A.; Ghosh, S. C. *Synlett* **2004**, 1637-1639.
- (86) Basak, A.; Ghosh, S. C.; Bhowmick, T.; Das, A. K.; Bertolasi, V. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 5499-5501.
- (87) Pal, R.; Basak, A. *Chemical Communications* **2006**, 2992-2994.
- (88) Pal, R.; Ghosh, S. C.; Chandra, K.; Basak, A. *Synlett* **2007**, 2321-2330.
- (89) Marco-Contelles, J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 2198-2200.
- (90) Aranda, M. T.; Perez-Faginas, P.; Gonzalez-Muniz, R. *Current Organic Synthesis* **2009**, *6*, 325-341.
- (91) Ding, L. K.; Irwin, W. J. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1976**, 2382-2386.
- (92) Saito, T.; Kikuchi, T.; Tanabe, H.; Yahiro, J.; Otani, T. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 4969-4972.
- (93) Ye, M. C.; Zhou, J.; Tang, Y. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 3576-3582.
- (94) Ye, M. C.; Zhou, J.; Huang, Z. Z.; Tang, Y. *Chemical Communications* **2003**, 2554-2555.
- (95) Coyne, A. G.; Muller-Bunz, H.; Guiry, P. J. *Tetrahedron-Asymmetry* **2007**, *18*, 199-207.
- (96) Togni, A.; Breutel, C.; Schnyder, A.; Spindler, F.; Landert, H.; Tijani, A. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4062-4066.
- (97) Lopez, F.; Harutyunyan, S. R.; Meetsma, A.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2752-2756.
- (98) Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *684*, 189-193.
- (99) Desimoni, G.; Faita, G.; Jorgensen, K. A. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 3561-3651.

Chapitre IV

Phoshamétallocènes 2,5-bifonctionnels

La suite de ce travail se concentre sur l'exploitation synthétique de la méthode de fonctionnalisation des phospholures par des phoshamétallocènes présentée dans le chapitre III. Elle a en effet un intérêt synthétique important : relier des cycles phospholyles par un carbone sp^2 . Nous avons ainsi cherché à l'étendre à des entités bifonctionnelles, pour obtenir des structures *multi*(phospholyle) plus étendues comme des ligands tridentes et des macrocycles. L'aspect énantiosélectif sera donc mis de côté, le premier défi étant alors justement la synthèse de phoshamétallocènes symétriques, doublement fonctionnalisables. Mais ces structures étendues sont une piste intéressante pour exploiter plus efficacement la chiralité plane des phoshamétallocènes dans des ligands multidentes : on augmente la denticité, donc la force de la liaison du métal au ligand ; et on rapproche les entités phoshamétallocènes stéréogènes d'un éventuel substrat, en augmentant très largement l'angle de morsure de la structure.

A. Introduction : bibliographie concernant l'obtention de ligands phospholyles 2,5-bifonctionnels

Les hétérocycles bifonctionnels sur les positions en α de l'hétéroatome sont à la base de nombreux ligands pinceurs tridentes (par exemple : PyBOX,¹⁻⁴ Pyridine-NHC,⁵⁻⁷ pyridine-imines,^{8,9} pyridine-phosphines,¹⁰ pyrrole-BOX,¹¹⁻¹³ thiophène-BOX,¹⁴ ou dérivés de phosphinines¹⁵). Ces composés ont une grande variété d'applications, notamment en catalyse acide de Lewis,¹⁶ en couplage croisé, en polymérisation et en activation de liaisons C-H ou de petites molécules.^{17,18} Ils permettent par exemple de compléter la sphère de coordination d'un métal pour éviter une réaction de β -élimination. Les hétérocycles α -bifonctionnels sont également des précurseurs de macrocycles (à base de phospholes,¹⁹ thiophènes,²⁰ furanes,²⁰ pyroles,^{21,22} pyridine,^{23,24} phosphinines^{25,26}), mais

aussi de polymères²⁷⁻²⁹ et autres matériaux π -conjugués intéressants en électronique ou optique moléculaire.^{28,30-32}

L'obtention de phosphamétalloènes 2,5-bifonctionnels permettrait d'envisager leur incorporation dans de telles structures, qui sont bien plus développées à base d'oxygène, d'azote ou de soufre que de phosphore (notamment les macrocycles, *cf.* chapitre V). Cependant, s'il est décrit des phosphamétalloènes 2,5-disubstitués, il n'en existait jusqu'ici que très peu présentant deux fonctions utilisables pour une élaboration ultérieure. Comme on l'a vu aux chapitres I et II, la chimie d'élaboration des 2-organyl-phosphamétalloènes s'est développée autour de fonctions 2-formyl, 2-trifluoroacétyl, 2-méthanol, 2-ester, et 2-(chlorure d'acyle) qui ont permis la construction de ligands bidentes dont l'un des donneurs est un phosphamétalloène. Mais l'obtention de phosphamétalloènes doublement substitués par ces fonctions versatiles en synthèse semblait jusqu'ici difficile. Les trois principales approches de phosphamétalloènes fonctionnels avaient pourtant été envisagées dans ce cadre : la synthèse de phospholes 2,5-bifonctionnels et leur évolution en phosphamétalloènes ; la substitution électrophile aromatique sur un phosphamétalloène préformé ; la double fonctionnalisation d'anions phospholures *via* des attaques électrophiles/migrations [1,5] avant d'en former les phosphamétalloènes. Ces approches sont détaillées ci-dessous.

A.1. Cyclisation d'alcyne fonctionnels

La méthode la plus répandue d'obtention de phosphamétalloènes 2,5-disubstitués est la cyclisation réductrice d'alcyne (au zirconium,³³⁻³⁵ au titane^{36,37}) ou la double addition d'une phosphine primaire sur un 1,3-butadiyne.³⁸ Les phospholes symétriques 2,5-disubstitués ainsi obtenus conduisent aux phospholures correspondants par clivage alcalin de la liaison au phosphore exocyclique (*cf.* chapitre I). Avec des groupements alkyles,^{39,40} aryles⁴¹⁻⁴³ ou silyles⁴⁴⁻⁴⁶ en 2,5-l'obtention de phosphamétalloènes est alors en général aisée. Une approche pourrait donc consister à utiliser des dérivés fonctionnalisables de ces groupements. Mathey et Le Floch⁴⁶ décrivent ainsi la synthèse d'un 2,5-di(alcynylsilane)phosphamétalloène **IV-3**, qui donne accès au 2,5-di(silylphosphinine)phosphamétalloène tridente **IV-6** :

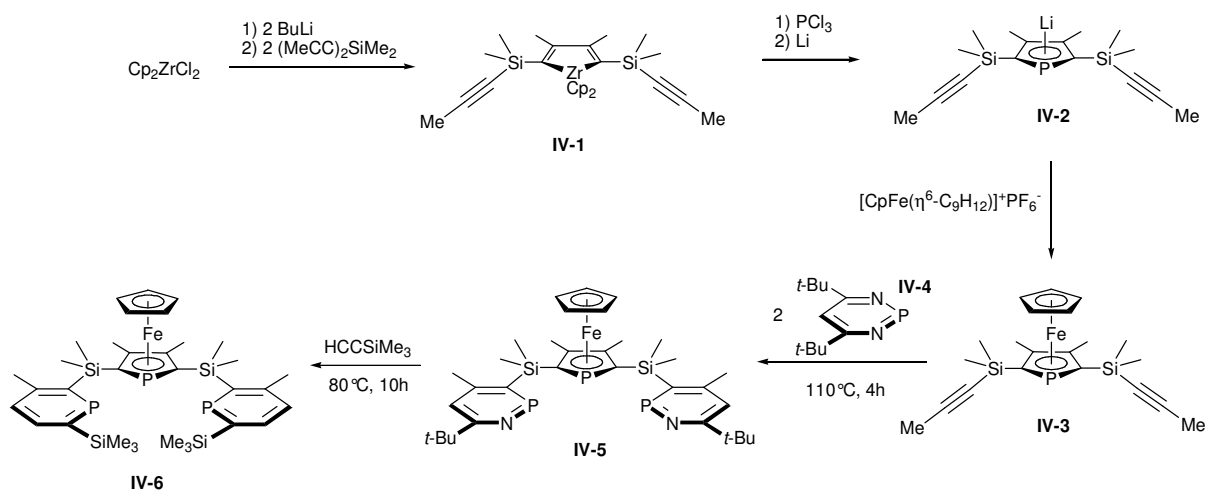


Schéma IV-1

Cependant, la gamme de phosphamétalloènes-2,5-bifonctionnels accessibles ainsi semble restreinte ; cette méthode limite intrinsèquement l'étendue des fonctions possibles, qui doivent être

compatibles avec les conditions d'obtention de l'alcyne, du phosphole, du phospholure et du phosphamétallocène. L'exemple présenté ci-dessus est d'ailleurs à notre connaissance la seule synthèse exploitant la réactivité de deux fonctions sur un phosphamétallocène obtenu par cette méthode classique de synthèse de phospholes 2,5-disubstitués.^a

A.2. Substitutions électrophiles aromatiques

La gamme des électrophiles utilisables pour fonctionnaliser un phosphamétallocène par substitution électrophile aromatique est restreinte. Comme on le montre au chapitre I (§ B.3.2), le chemin réactionnel semble impliquer une attaque initiale sur le phosphore suivie d'une migration [1,5] ; cela limite les électrophiles possibles à ceux qui migrent facilement du phosphore au carbone en α . Ainsi le tribromure de bore^{49,50} et le bromure de benzyle⁵¹ qui ne migrent pas, conduisent à la dégradation du phosphamétallocène par quaternarisation du phosphore. Les réactions de substitution électrophile aromatique sont donc limitées aux acylations, formylations et carboxylations, dans lesquelles le carbone sp^2 peut aisément augmenter son nombre de coordination, et donc migre sans difficulté. Dans ces cas, il est possible de fonctionnaliser avec d'assez bons rendements un carbone en alpha du phosphore (*cf.* chapitre I).

La situation est intéressante en ce qui concerne une double fonctionnalisation par ces méthodes. En effet, la double acylation d'un même cycle cyclopentadiényle d'un métallocène simple est décrite avec un faible rendement dans une publication assez ancienne,⁵² la fonction acyle désactivant fortement le cycle aromatique vis-à-vis d'une nouvelle attaque électrophile. En ce qui concerne les phosphamétallocènes, après quelques essais sporadiques infructueux,⁴⁵ une étude récente effectuée au laboratoire⁵³ a montrée que le phospharuthénocène **I-70** pouvait être diacylé dans des conditions classiques de Friedel et Crafts (Schéma IV-2), les 2,5-diacyclphospharuthénocènes (**IV-7** et **IV-8**) étant même le produit majoritaire en présence d'un seul équivalent de chlorure d'acyle :

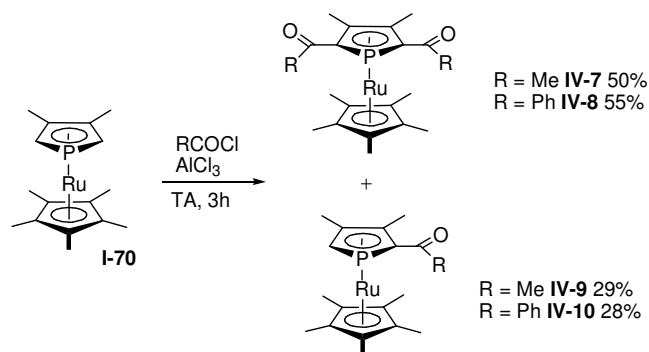


Schéma IV-2

Appuyés par des calculs DFT, ces résultats montrent que le phosphore joue un rôle crucial pour faciliter (et orienter) cette double acylation. Cependant, un inconvénient est la propension des simples mono- et di-phosphamétallocènes à subir séquentiellement des monosubstitutions de

^a Un autre exemple de fonction possible pourrait être les méthoxy-aryles, compatibles avec cette méthode,⁴¹ car la possibilité de transformation en phosphine d'un méthoxyaryle attaché à un phospharuthénocène a été montrée.⁴⁷ On pourrait également imaginer polymériser des simples 2,5-diaryl-phosphamétallocènes, comme cela a été fait avec des 2,5-diaryl-azaferrocènes²⁹ et 2,5-diaryl-phospholes.⁴⁸

chaque cycle. Pour effectuer une disubstitution, le second cycle doit être totalement substitué (par exemple un Cp*),^a ce qui limite la gamme des produits accessibles.

A.3. Anions phospholures substitués 2,5-diacyle et 2,5-dicarboxyle

Quelques 2,5-diorganylphospholures (diester,⁵⁴ disilylester,⁵⁵ diacyle⁵⁶) ont été décrits, bien qu'aucun n'ait été isolé sous forme pure. Au début de ce travail, la formation de phosphamétallocènes à partir de ces espèces était annoncée infructueuse.^{45,57-59} Ces tentatives infructueuses de coordination aux métaux de transition, souvent attribuées à une absence de réactivité due à la désactivation des phospholures en question par les fonctions électroattractrices en 2 et 5, étaient cependant effectuées avec des précurseurs de phosphamétallocènes peu réactifs (mais commerciaux) du type [Cp.Fe.arène]⁺ ou FeCl₂ (Schéma IV-3) et avec des phospholures non isolés.

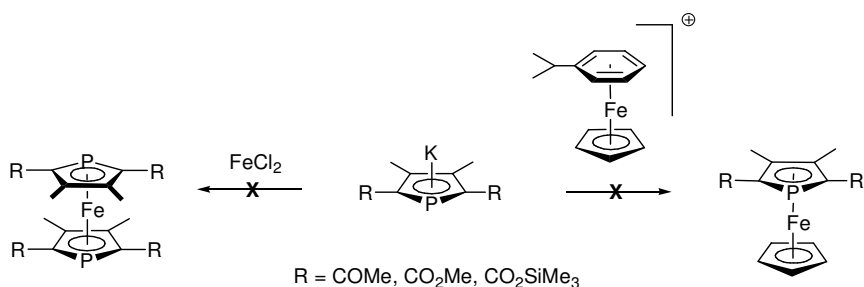


Schéma IV-3

D'ailleurs, des résultats préliminaires obtenus au laboratoire⁶⁰ avaient montré la possibilité d'obtenir un phospharuthénocène à partir du 2,5-di(carboxy(-)-menthyl)phospholure **IV-11** (certes encombré) et de [RuCp*Cl]₄ :

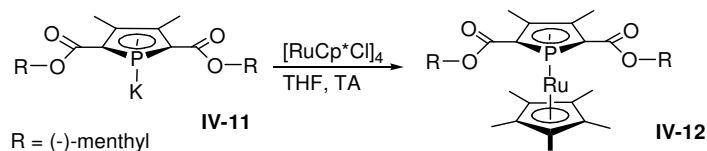


Schéma IV-4

La richesse de la chimie de transformation des phosphamétallocènes substitués position 2 par des groupements esters décrite dans les chapitres précédents nous a donc poussés à réexplorer la synthèse de phosphamétallocènes substitués en positions 2 et 5 par des fonctions acyles (partie B) et esters (partie C) *via* les phospholures fonctionnalisés correspondants.

B. 2,5-silyl-phospholures comme précurseurs de 2,5-acyl-phospholures.

Comme mentionné précédemment, la littérature est assez claire sur le fait que l'accès aux 2-acyl-phospholures (et encore plus aux 2,5-diacyl-phospholures) n'est pas aisé. La difficulté provient de

^a Cela rend également le cycle phospholyle plus riche en électron, ce qui favorise la substitution électrophile aromatique.

l'acidité des 1-acyl-phospholes : quand un phosphole de ce type est formé en présence d'un phospholure non acylé, la séquence migration [1,5]/déprotonation a lieu instantanément, le phospholure de départ agissant comme base. Si un 2,5-diacyl-phospholure est désiré, une très grande partie du phospholure sera perdue sous forme de son acide conjugué, le cyclodimère (le proton migre immédiatement pour former un phosphole-2*H*, cf. chapitre I). Ainsi l'anion 2,5-diacyl-phospholure n'a jamais été obtenu pur (probablement en raison de la quantité importante de coproduits) et au début de ce travail n'avait jamais été converti en un complexe de phospholyne. L'étude la plus aboutie de la littérature était la synthèse du 2,5-dibenzoyl-3,4-diméthylphosphole obtenu sous la forme soufrée **IV-14** avec un rendement de 30 % après purification par chromatographie (Schéma IV-5).⁶¹

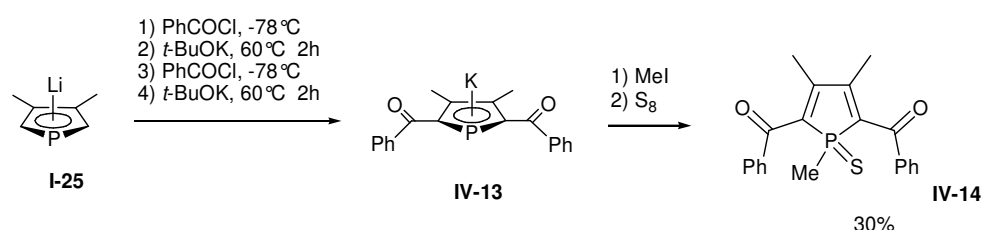


Schéma IV-5

La méthode de mono-acylation des phospholures exploitée au chapitre III est efficace, mais peu économique (le phospholure sert de base) et limitée aux phospholures comportant un seul proton sur les carbones en α du phosphore. Nous avons donc voulu aller plus loin dans le contrôle de l'acylation du carbone 2 des phospholures, non seulement pour permettre l'accès à des 2,5-diacyl-phospholures purs, mais également pour élargir la gamme de produits *multi*(phosphamétalloène) envisageables, étant donné l'accès aisé à des phosphamétalloènes substitués par des fonctions chlorure d'acyle (dont on obtiendra d'ailleurs d'autres exemples plus loin dans ce chapitre).

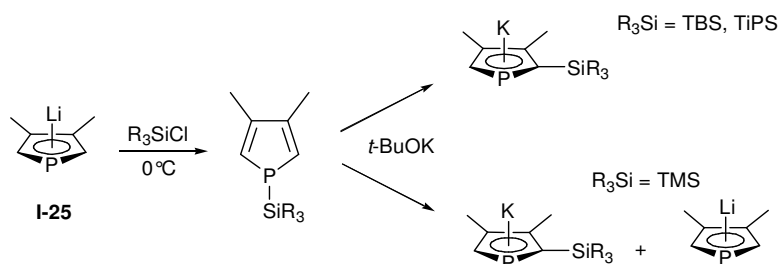
L'approche synthétique la plus évidente consiste à employer des phospholures précurseurs comportant des « équivalents de protons » en positions 2 et/ou 5. Les groupements silyles sont connus pour migrer aisément autour du cycle phosphole, mais à une énergie plus élevée que le proton.⁶² De plus, si une désilylation d'une espèce silyl-phosphole (1*H*, 2*H* ou cyclodimères) est naturellement envisageable (et même l'objectif final de cette approche), cette désilylation ne devrait pas être provoquée par un phospholure parent en solution (contrairement à la déprotonation), étant donné l'encombrement d'une telle S_N2 et la faiblesse de la liaison Si-P ainsi formée.

B.1. Bibliographie

La compréhension des phénomènes de migration sigmatropiques des groupements silyles autour du cycle phosphole est essentielle à cette approche. S'il n'existe que relativement peu d'études concernant ce phénomène, la littérature supporte assez fortement la méthodologie envisagée :

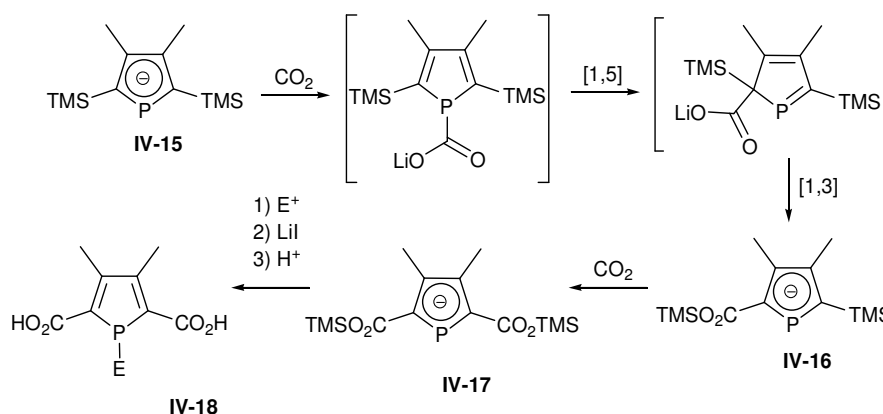
Tout d'abord, en ce qui concerne la migration d'un groupement silyle du phosphore au carbone en α , rappelons quelques phénomènes exposés au chapitre I (§ B.1.2.c). Notre groupe⁴⁴ avait précédemment montré que les 2-(trialkylsilyl)phospholures pouvaient être préparés par une séquence migration/déprotonation avec des groupements silyles suffisamment encombrés (TBS, TiPS, Schéma IV-6). L'intermédiaire 1-silyl-phosphole peut être isolé quasi-quantitativement et stocké. La migration sigmatropique n'est provoquée que par l'addition de la base, ce qui indique que

la forme P-silylé (phosphole-1*H*) est favorisée thermodynamiquement (contrairement aux cas des groupements esters, acyles et hydrogène, où c'est le phosphole-2*H* cyclodimérisé).



Dans le cas du groupement peu encombré TMS, cette méthode n'est pas concluante, car le *tert*-butylate provoque alors en grande partie (plus de 50%) une désilylation conduisant aux phospholure parent **I-25**. La S_N2 sur le silicium est donc alors compétitive avec la déprotonation. D'ailleurs, le 1-TMS-phosphole est en équilibre avec des cyclodimères de phosphole-2*H*, l'encombrement du silyle jouant logiquement un rôle non négligeable sur la stabilité du phosphole-1*H* par rapport au -2*H*.

L'interaction des fonctions silyles et acyles par réarrangements sigmatropiques autour de motifs phospholes a donné lieu à des observations intéressantes. Un réarrangement particulièrement pertinent pour l'application que nous envisageons a été observé dans la préparation de 2,5-dicarboxy-phospholes.⁵⁵ La réaction du CO_2 avec le 2,5-*bis*(triméthylsilyl)phospholure **IV-15** conduit à l'insertion du CO_2 dans les liaisons C-Si. Bien que le schéma réactionnel n'ait pas été totalement établi, le mécanisme proposé fait intervenir une série de sigmatropies [1,3] et [1,5] du carboxyle et du silyle :



Etant donné la complexité de la méthode, les rendements sont excellents (70-80%), ce qui suggère que la mise à profit de la migration de groupements silyles dans de tels systèmes peut être viable.

Une réactivité apparentée a été proposée par Toullec dans sa thèse⁵⁷ : la réaction du 2-acylphospholure brut **IV-21** (Schéma IV-9) avec un halogénure de silyle encombré (TiPSCl) donne lieu à deux signaux en RMN ^{31}P (167.7 et 185.1 ppm) qui ont été attribués à deux isomères de phosphafulvène **IV-22** et **IV-23**. Ces composés n'ont pas été caractérisés de manière plus approfondie, mais notons que ces structures proposées sont cohérentes avec le siloxyfulvène **IV-20** décrit par Heck (Schéma IV-8),^{63,64} dont la structure a été confirmée par cristallographie.

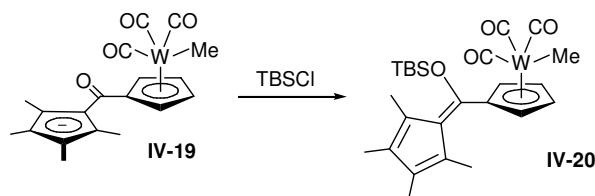


Schéma IV-8

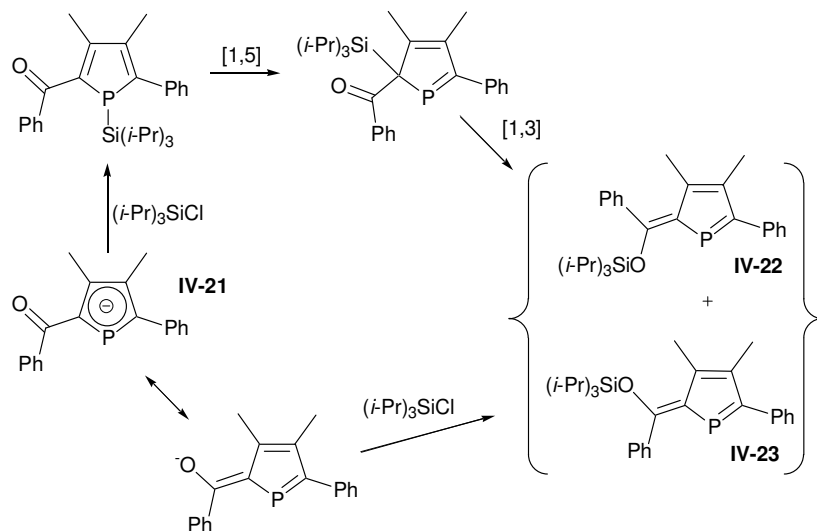


Schéma IV-9

Le site d'attaque nucléophile du phospholure initial **IV-21** (Schéma IV-9) n'a pas pu être déterminé : soit il s'agit de l'oxygène et le phosphafulvène se forme directement ; soit il s'agit du phosphore et deux sigmatropies ($[1,5]$ puis $[1,3]$) du silyle suivent. Mais on s'aperçoit que la désilylation (l'inverse de cette réaction) devrait redonner le 2-acyl-phospholure **IV-21**. Il est donc envisageable de générer un 2-acyl-phospholure par la stratégie opposée : en acylant un phospholure 2-silylé, puisque les acyles migrent également aisément du phosphore au carbone en α .

La désilylation anionique, effectuée sur le 1-TMS-phosphole par le *tert*-butylate (Schéma IV-6), a d'ailleurs déjà été utilisée pour générer d'autres anions aromatiques : cyclopentadiénures et azolures (Schéma IV-10).^{65,66}

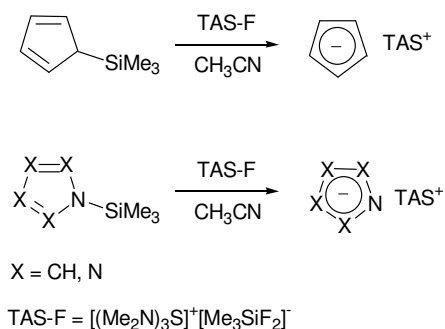


Schéma IV-10

D'un point de vue synthétique, les produits de départ 2- et 2,5-disilyl-phospholures nécessaires à cette approche sont obtenus soit par la méthode migration $[1,5]$ /déprotonation décrite ci-dessus (Schéma IV-6) qui a l'avantage de pouvoir fournir des composés dissymétriques ; soit par cyclisation

réductrice d'alcynes au zirconium (Schéma IV-11),^{46,67} méthode qui permet notamment d'obtenir le 2,5-bis(triméthylsilyl)-phospholure **IV-15**. Ces deux méthodologies fournissent des phospholures comportant de nombreuses fonctionnalités silyles différemment substituées, permettant *a priori* de moduler la réactivité du système par le choix du silyle approprié.

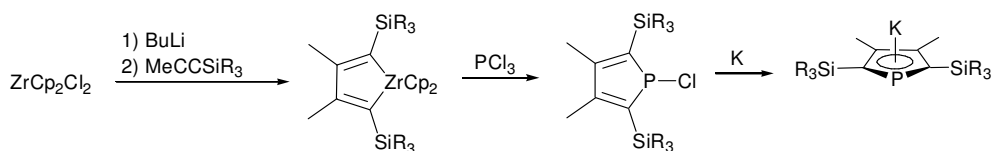


Schéma IV-11

B.2. Résultats

B.2.1. Expérience préliminaire : étude en RMN à température variable

Pour commencer l'étude de la réactivité des phospholures silylés avec les halogénures d'acyles, une étude en RMN ³¹P à température variable a été menée. Un excès de chlorure d'acétyle a été ajouté au 2-TiPS-phospholure **I-27** dissous dans le THF à -78°C dans un tube RMN. Ce tube a été rapidement placé dans l'appareil RMN préalablement refroidi à -78°C. En remontant progressivement la température, nous avons observé : jusqu'à -60°C, le phospholure de départ ($\delta^{31}\text{P}$: 112.6 ppm) et donc aucune réaction ; à -50°C, une conversion rapide et propre en un produit à 51.5 ppm ($J_{\text{PH}} = 37$ Hz), en accord avec la formation du 1-acyle-phosphole **IV-24** (déplacement dans la zone des phospholes 1-acyles⁶⁸ et couplage $^2J_{\text{PH}}$ classique). Ce produit est stable à -50°C. A -30°C, il évolue lentement vers un produit majoritaire à -22.1 ppm ($J_{\text{PH}} = 227$ Hz, probablement **IV-25**) qui se transforme lui-même en un autre à -35.4 ppm ($J_{\text{PH}} = 37$ Hz, probablement **IV-26**), l'évolution est complète après une vingtaine de minutes à -20°C. La forte constante de couplage P-H du composé intermédiaire et le fait que le produit d'arrivée soit dans la zone des 1-silylphospholes font penser à des « échanges », par migrations [1,5], de l'acyle et du silyle avec l'hydrogène. On peut ainsi proposer que ces deux composés sont les phospholes **IV-25** et **IV-26**. On note également la présence de composés à forte constante de couplage P-P, probablement des cyclodimères. Par contre, aucun signal à champ faible susceptible de correspondre à un phosphafulvène n'est observé.

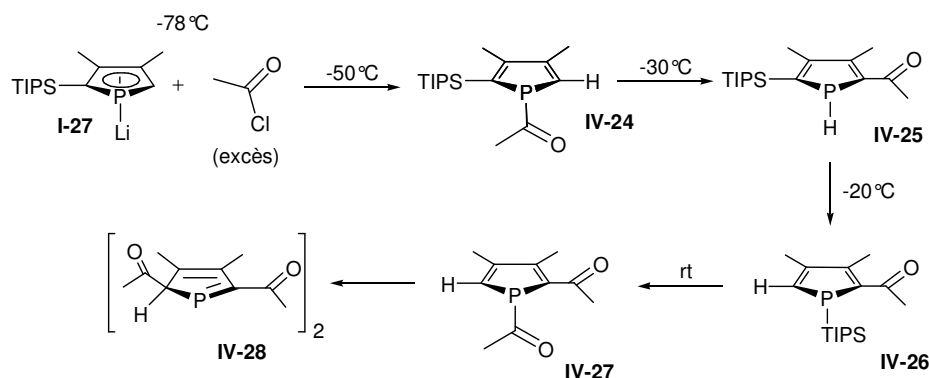


Schéma IV-12

Enfin, à température ambiante, le 1-silyl-2-acylphosphole **IV-26**, comportant une liaison P-Si fragile, réagit avec l'excès de chlorure d'acétyle et après 1h à température ambiante la RMN montre de nombreux cyclodimères, probablement issus de phospholes-2H de type **IV-28**. La spectrométrie de masse est en accord avec la formation de diacétyl-diméthylphospholes.

Ces observations tendent à confirmer que la migration [1,5] des silyles s'effectue à basse température et que la position 1 est thermodynamiquement favorisée (surtout quand ils sont encombrés) ; ceci est en accord avec les données théoriques obtenues par Mathey,⁶² qui indiquent que la migration du groupement silyle vers la position 2 pour former le phosphole-2*H* est légèrement endothermique (2.5 kcal.mol⁻¹), phénomène certainement amplifié par les interactions stériques entre un groupement silyle encombré et les méthyles sur les carbones en positions 3 et 4. Notons que la migration de l'acyle sur le 1-acyl-2-silylphosphole **IV-24** se fait vers la position 5 et non vers la position 2 où se trouve le silyle ; ces deux groupements ont donc tendance, quand cela est possible, à éviter de se trouver sur le même carbone, probablement pour de simples raisons stériques.

B.2.2. Synthèse d'un 2,5-diacyl-phosphaferrocène

Pour en venir à notre objectif initial, la synthèse efficace d'un 2,5-diacyl-phospholure, le 2,5-*bis*(TMS)-phospholure **IV-15** est le précurseur le plus évident, puisque les groupements TMS sont les plus faciles à désilyler. L'idée étant de provoquer la désilylation d'espèces du type de celles représentées au Schéma IV-9, nous avons étudié la réactivité de **IV-15** en présence d'une source d'acyle et d'un agent désilylant comme un anion fluorure. Nos premiers essais de réaction entre **IV-15** et un chlorure d'acyle en présence de KF/kryptofix 2,2,2 ont donné des résultats encourageants, mais la désilylation ne semble pas très propre : des signaux correspondant à plusieurs α -acyl-phospholures et à des cyclodimères sont observés en RMN ³¹P. Pour provoquer une désilylation efficace, nous avons alors supposé que la source d'ions fluorures la plus simple, économique en atome et disponible en solution pourrait être l'halogénure d'acyle lui-même. Ainsi, la réaction avec un fluorure d'acyle s'est avérée très efficace : le traitement de **IV-15** dans le THF par deux équivalents de fluorure de benzoyle génère très proprement le 2,5-dibenzoyl-phospholure **IV-13** ($\delta^{31}\text{P}$: +193 ppm). Le seul coproduit est le fluorure de triméthylsilyle (bp = 16°C) dont on observe le dégagement gazeux. L'ajout de [FeCp*Cl.TMEDA] conduit alors au phosphaferrocène correspondant **IV-29** (caractérisé par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C et MS) avec un très bon rendement (85% de rendement global, après une chromatographie flash sur silice) :

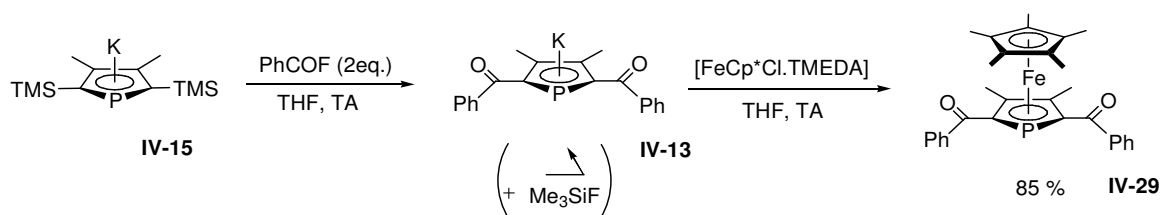


Schéma IV-13

Les contrôles RMN ³¹P au cours de l'addition du fluorure d'acyle indiquent que les substitutions des groupements TMS se produisent l'une après l'autre, c'est-à-dire que le premier équivalent donne un phospholure monoacylé, qui réagit ensuite avec le deuxième équivalent de fluorure d'acyle :

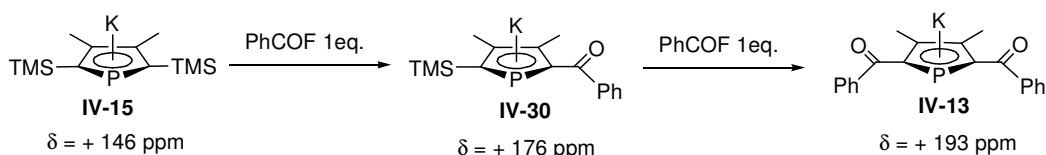


Schéma IV-14

Ceci n'est pas surprenant puisque que le phospholure mono-acylé **IV-30** est vraisemblablement moins nucléophile que le phospholure **IV-15** de départ. Le même phénomène d'insertions successives a d'ailleurs déjà été observé dans le cas du traitement de **IV-15** par le CO_2 (Schéma IV-7).⁵⁵ On a donc ici également une méthode potentiellement efficace d'obtention de phospholyes mono-acylés (en position 2). Cet échange silyle-acyle en position 2 d'un phospholure en présence d'ions fluorures sera par ailleurs la technologie clef pour l'obtention de macrocycles à phosphores sp^2 (chapitre V). Son efficacité et son intérêt synthétique nous ont conduits à en étudier le mécanisme par DFT (*cf.* ci-dessous).

Au moment de ce travail, aucun 2,5-diacyl-phosphaferrocène n'était publié.^a Etant donné l'absence de réactivité décrite des 2-acyl- et 2,5-diacyl-phospholures avec $[\text{FeCp}.\text{arène}]^+$,⁵⁷ une clef de la synthèse de phosphaferrocène avec des phospholures très désactivés est donc d'utiliser un coligand du Fer plus donneur, comme un Cp^* .

B.3. Etude DFT du mécanisme d'échange silyle/acyle en position 2 d'un phospholure

Bien qu'aucun intermédiaire ne soit observé, le résultat général de la réaction présenté au Schéma IV-14 – positionnement de l'acyle sur le carbone en α du phosphore et désilylation conduisant à un phospholure – est cohérent avec les propriétés connues ou proposées des silyl- et acyl-phospholes (Schéma IV-7 et Schéma IV-9). Les réarrangements sigmatropiques qu'on peut imaginer (Schéma IV-15) doivent conduire à des composés défavorisés thermodynamiquement et/ou très réactifs en présence de fluorure. La formation de liaisons Si-F et du phospholure (aromatique) sont sans doute les forces motrices de la réaction. Dans une première approche, qu'on verra très schématique, on peut imaginer la formation initiale d'un 1-acyl-phosphole par attaque nucléophile habituelle du phosphore sur la source d'acyle, puis une migration [1,5] de l'acyle. Les migrations [1,5] ou [1,3] postulées du silyle (Schéma IV-7 et Schéma IV-9),^{55,57} conduisent alors respectivement à un siloxyphosphafulvène ou à un 1-silyl-2-acyl-phosphole.

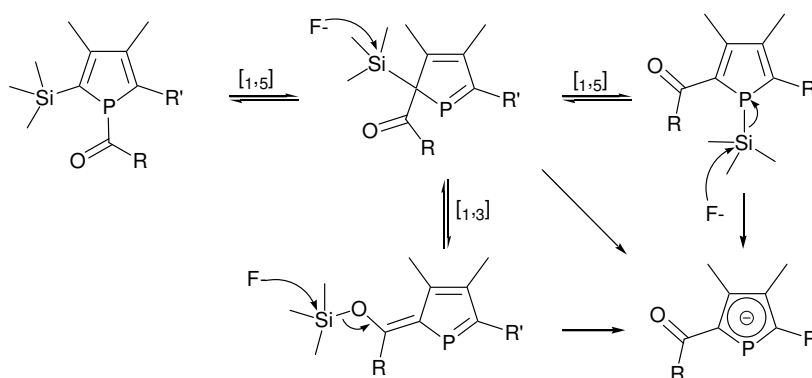


Schéma IV-15

A part le 1-acyl-phosphole initial, toutes ces espèces (hypothétiques) conduisent directement à un 2-acyl-phospholure par fluorodésilylation.

^a Très récemment, Mathey⁶⁹ a également décrit l'obtention de **IV-29**, par addition à -78°C du phospholure **IV-13** préparé *in situ*, FeCl_2 et LiCp^* (le rendement est de 33 %).

B.3.1. Méthode de modélisation

Les calculs ont été réalisés au niveau B3LYP/6-31+G(d), qui a montré sa validité⁷⁰ pour la modélisation des entités pentacoordinées du silicium (les siliconates) qui seront des intermédiaires clefs.^a Les optimisations de géométrie ont été confirmées par un calcul de fréquences montrant une absence de fréquence imaginaire pour les minimums d'énergie et une unique fréquence imaginaire pour les états de transition. Le contre ion potassium n'a pas été pris en compte, non seulement pour simplifier le calcul, mais également car dans notre cas il est complexé par 18C6, ce qui diminue son interaction. De plus, il a été montré qu'il avait une faible influence sur la structure du phospholure⁷¹ et de précédentes modélisations sans contre ions ont montré un bon accord avec les données expérimentales.⁷²

Les effets de solvant ont été pris en compte par des calculs PCM (polarized continuum model) réalisés sur les géométries optimisées en phase gazeuse, en considérant comme solvant le toluène^b ($\epsilon=2.379$). Des réactions bimoléculaires étant en jeux, les effets entropiques peuvent également avoir un effet sensible. Les corrections thermodynamiques à l'énergie ont donc été prises en compte via les calculs vibrationnels réalisés en phase gazeuse et extrapolées pour les molécules solvatées par la méthode proposée par Maseras⁷³ : $\Delta G_{\text{PCM}} = \Delta G + (\Delta E_{\text{PCM}} - \Delta E)$.

Ces calculs n'ont pas pour prétention de prédire exactement les énergies d'activation des transformations, on cherche ici seulement à déterminer les réarrangements *possibles* autour d'un motif phosphole modèle, pour proposer des explications aux transformations observées : désilylation, passage de l'acyle de la position 1 à la position 2. Le modèle de calcul est donc un phosphole substitué uniquement par les groupements silyle et acyle les plus simples : SiH₃ et COMe.

Avec ce modèle, le groupement acyle conjugué avec le cycle phosphole peut quasi-systématiquement admettre deux conformations correspondant à deux minima d'énergie proches (de l'ordre de 0.5 kcal.mol⁻¹). Quand il est en position 2, nous avons considéré systématiquement l'isomère comportant l'oxygène et le phosphore en *anti*, qui correspond à la structure observée dans la plupart des phosphamétallocènes⁵³ et qui est probablement favorisé avec des acyles encombrés. Quand il est en position 1, nous avons choisi des conformères cohérents entre eux et avec les états de transitions. Car de même, l'état de transition de la migration [1,5] d'un acyle peut adopter deux géométries (l'acyle est placé de façon perpendiculaire à la liaison P-C), et nous avons choisi la géométrie du carbonyle mettant l'oxygène vers l'intérieur du cycle.^c Les représentations spatiales des

^a En particulier, il semble important d'utiliser des orbitales diffuses. Ce niveau de calcul permet de prédire correctement l'énergie de formation du difluorotriméthylsiliconate ($\text{Me}_3\text{SiF} + \text{F}^- = \text{Me}_3\text{SiF}_2^-$) pour laquelle des données expérimentales en phase gazeuse sont disponibles.⁷⁰

^b S'il nous semble important de présenter une approche du mécanisme ici, cette étude théorique s'appuie sur l'ensemble de nos observations expérimentales, en particulier la synthèse de macrocycles (chapitre V) qui utilisera cet échange silyle/acyle autour de motifs phospholures. Dans ces modèles DFT, le principal effet du solvant est de modifier l'énergie relative de l'ion fluorure libre ; ici la libération totale du fluorure est peu probable (ce que confirmera le calcul), le solvant doit donc avoir peu d'effets. Cependant l'action d'un fluorure « extérieur » sera mise à profit dans la réorganisation des macrocycles, pour laquelle le solvant de choix est le toluène. Le point de départ choisi de cette étude DFT a été de déterminer les espèces clefs envisageables, en considérant les différents isomères de silyl-acyl-phospholes accessibles et l'approche d'un ion fluorure sur ces composés. Le toluène nous a donc paru plus cohérent avec l'expérience pour cette première étape de « défrichage ». Ayant identifié les espèces clefs, nous proposons un mécanisme pour la réaction avec un fluorure d'acyle, dont nous vérifions le peu de sensibilité aux effets de solvants.

^c De précédents calculs sur un acyl-phosphole simple trouvent une différence de 2.1 kcal.mol⁻¹ entre les énergies d'activation de la migration suivant que l'état de transition adopte l'une ou l'autre géométrie.⁵⁸

structures optimisées des minimums d'énergie et des états de transitions sont regroupées en Annexe 2 en fin de manuscrit.

B.3.2. Réorganisation du phosphole

Dans un premier temps, nous avons modélisé les réarrangements sigmatropiques autour du motif acyl-silyl-phosphole pour comparer la stabilité des différents isomères possibles et les barrières d'activation mises en jeu (Schéma IV-16). Si le phospholure réagit classiquement avec l'électrophile (halogénure d'acyle) sur le phosphore, le premier réarrangement possible est la sigmatropie [1,5] de l'acyle vers la position 2 occupée par le groupement silyle (dans le système réel, les deux positions α sont silylé). Le groupement silyle peut ensuite migrer vers le phosphore ou vers la position 3, puis sur l'oxygène via une sigmatropie [1,7] donnant le phosphafulvène :

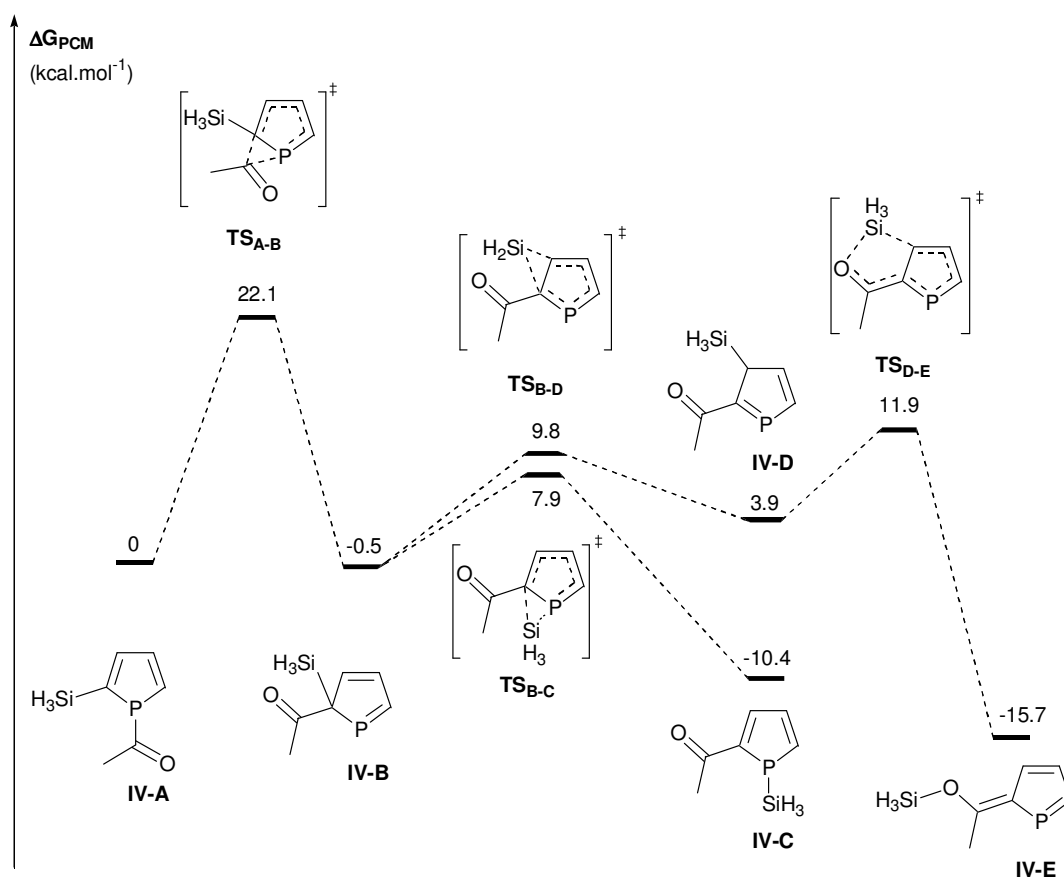


Schéma IV-16

On note que la barrière d'activation la plus importante est celle de la première migration [1,5] de l'acyle. Le groupement silyle peut ensuite migrer soit sur le phosphore soit sur l'oxygène via des sigmatropies peu coûteuses en énergie. Nous n'avons pas trouvé d'états de transition pour une transformation directe **IV-B** en **IV-E** via une sigmatropie [1,3]. En effet, la formation de la double liaison du phosphafulvène semble incompatible avec la géométrie perpendiculaire de l'acyle dans un éventuel état de transition pour le passage de SiH_3 de la position 2 à l'oxygène. La séquence

[1,5]-[1,7] (phosphole-2*H* – phosphole-3*H* – phosphafulvène) permet de mieux respecter les géométries des composés et procède effectivement via des barrières énergétiques très faibles.^a

B.3.3. Désilylation

En phase gazeuse, l'approche d'un ion fluorure sur les composés **IV-B**, **IV-C** et **IV-D** conduit, sans barrière énergétique, à la libération de FSiH₃ et du 2-acyl-phospholure **IV-G**.^b L'approche du fluorure sur **IV-A** conduit par contre au silicate **V-F** (Schéma IV-17).^c Le fait que le calcul ne montre pas de barrière énergétique pour ces transformations traduit la grande stabilité des phospholures et des silicates fluorés par rapport à l'ion fluorure libre en phase gazeuse : le fluorure forme systématiquement un silicate, qui libère le phospholure quand cela est possible. En DFT, la formation de silicates fluorés sans barrière est connue^{70,74,75} et ce phénomène est même classique pour les calculs en phase gazeuse de S_N2 avec des espèces chargées.⁷⁶

Les effets de solvants sont ainsi susceptibles de jouer un rôle important dans ce système. Pour commencer, ils induisent une barrière énergétique pour les transformations élémentaires (formation du silicate, libération du phospholure), qui doit cependant être faible, simplement liée à la réorganisation du solvant.⁷⁰ Par contre, l'effet sur l'énergie du silicate par rapport aux réactifs est très important, lié à la grande stabilisation du fluorure par le solvant. Dans notre cas, avec un solvant de polarité faible (toluène, $\epsilon=2.38$), la différence entre ΔG_{PCM} et ΔG entre **IV-A** et **IV-F** est déjà de 26.2 kcal.mol⁻¹. On peut supposer que ces effets sont sous-estimés par rapport au THF, mais on verra que le fluorure libre n'est probablement pas impliqué dans la formation de **IV-13**.

Si on envisage alors la migration [1,5] de l'acyle sur **IV-F** (Schéma IV-17), même si son énergie relative (par rapport à **IV-A**) est sujette à cautions, le produit d'arrivée correspond à celui de l'approche d'un ion fluorure sur **IV-B**, c'est-à-dire le phospholure libre **IV-G** et FSiH₃. L'état de transition (**TS_{F-G}**) est assez similaire à **TS_{A-B}** et, de façon intéressante, la barrière d'activation de cette migration est plus faible (18.9 kcal.mol⁻¹) que pour l'espèce non fluorée **IV-A** (22.1 kcal.mol⁻¹) (Schéma IV-18). Le produit final étant dans ce cas aromatique (phospholure), on a probablement une légère aromatisation de l'état de transition par le groupement fluoro-silicate.

^a Notons qu'une sigmatropie [1,7] du groupement silyle du phosphore vers l'oxygène à partir de **IV-C** est également envisageable et doit donner l'autre isomère de phosphafulvène.

^b L'optimisation de géométrie conduit à des complexes [FSiH₃ - phospholure], qui sont légèrement plus bas en énergie (ΔE et ΔG_{gaz}) que les produits pris séparément, mais défavorisés si on considère ΔG_{PCM} .

^c Dans un premier temps, nous avons considéré à chaque fois l'approche apicale du fluorure avec les trois hydrogènes en position équatoriale. Les S_N2 sur le silicium sont connus pour passer par ce genre d'intermédiaires pentacoordinés, suffisamment stables pour permettre des réorganisations et ainsi changer éventuellement la stéréochimie classique de la S_N2 (inversion de configuration).

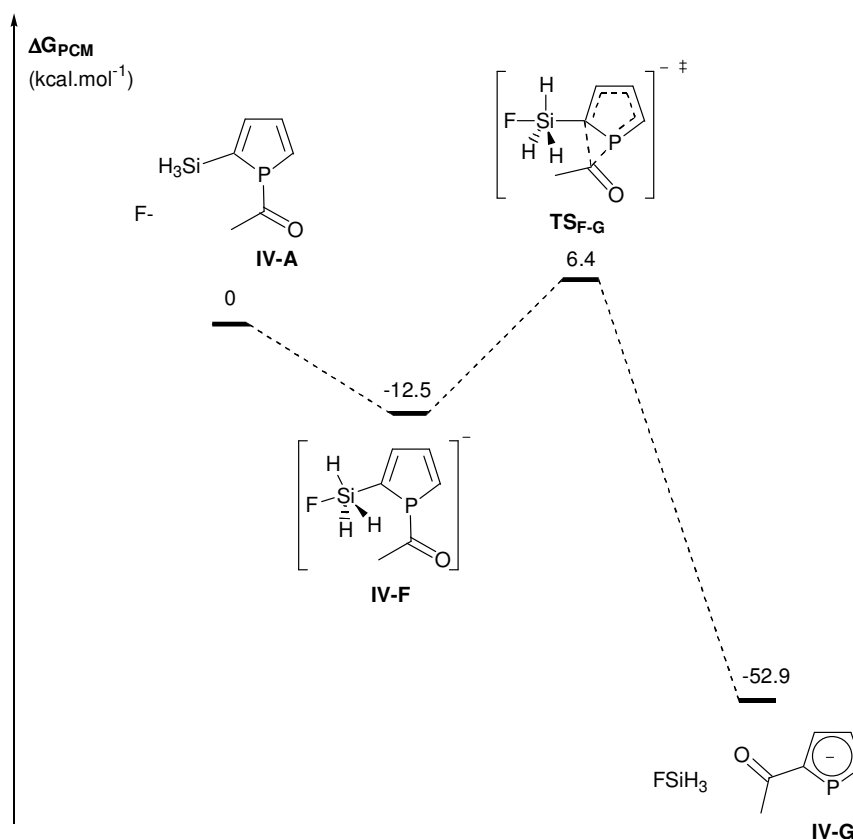


Schéma IV-17

L'étude théorique indique donc qu'on peut probablement visualiser ce mécanisme comme une migration [1,5] de l'acyle provoqué par la fluorodésilylation et non l'inverse. Ceci est notable car la fluorodésilylation est équivalente dans ce système à la déprotonation générant habituellement les phospholures, dont il est souvent admis qu'elle s'effectue sur un phosphole-2*H* issue d'une première étape de réarrangement sigmatropique. Cette étude suggère que le mécanisme de ces migrations/déprotonation pourrait être plus concerté.

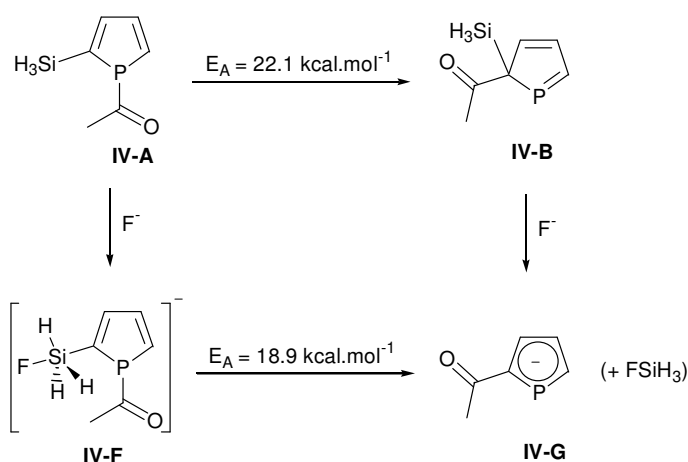


Schéma IV-18

B.3.4. Mécanisme possible de l'échange

Evidemment, on ne libère pas forcément le fluorure en solution au cours de la réaction qui nous intéresse (Schéma IV-14). Le premier minimum d'énergie trouvé en DFT par l'approche du fluorure sur **IV-A** est le siliconate **IV-F**, mais il n'a été considéré jusqu'ici que l'isomère le plus évident, issu de l'approche apicale du fluorure en trans du phosphole. Le fluor étant connu pour préférer la position apicale,^{70,74} nous avons considéré l'autre isomère de cette sorte (**IV-H**, Schéma IV-19) dans lequel le phosphole est en position équatoriale, qui s'avère être légèrement plus haut en énergie que **IV-F**.^a Dans **IV-H**, le fluor est dans une bonne position pour interagir avec le carbonyle. Le passage du fluor sur le carbone du carbonyl induit la séparation du fluorure d'acyle et du 2-silyl-phospholure **IV-I**.^b

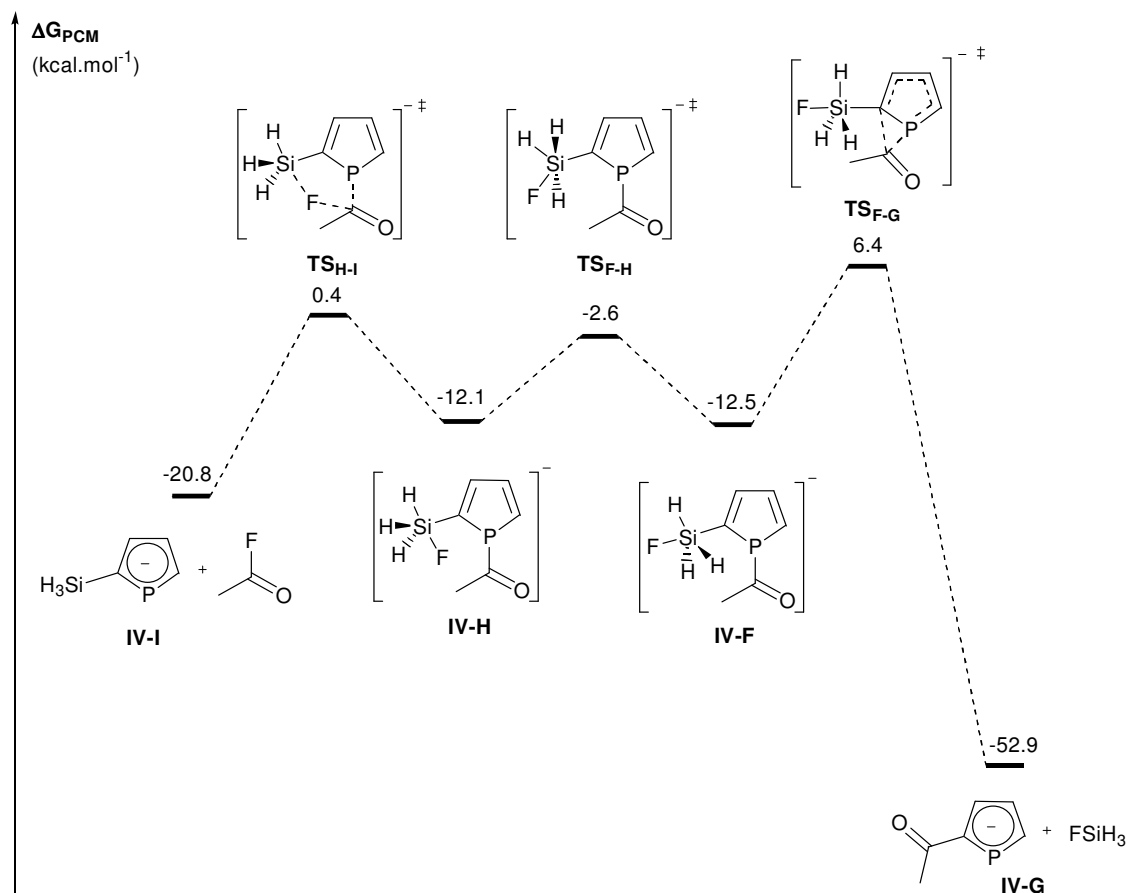


Schéma IV-19

On s'aperçoit que cette « ouverture » est très facile ($E_a = 12.5$ kcal.mol⁻¹) et que la somme des produits est assez haute en énergie pour permettre la réaction inverse ($E_a = 21.2$ kcal.mol⁻¹). L'isomérisation du siliconate **IV-H** en **IV-F** est également facile ($E_a = 9.5$ kcal.mol⁻¹). On a donc ici (Schéma IV-19) un mécanisme plausible pour la réaction de **IV-I** à **IV-G**, c'est à dire la substitution d'un groupement silyle par un groupement acyle en position 2 d'un phospholure par réaction avec un fluorure d'acyle. Ce mécanisme n'implique pas la libération d'un ion fluorure et est donc peu sensible aux effets de solvant : les calculs PCM ont été répétés sur **IV-I**, **TS_{H-I}**, **TS_{F-G}** et avec comme

^a La migration [1,5] de l'acyle n'a pas été étudiée sur **IV-H** car la géométrie du départ de FSiH_3 est bien moins évidente. On considèrera cependant l'isomérisation de **IV-H** en **IV-F**.

^b Le calcul IRC à partir de **TS_{H-I}** ne montre pas d'intermédiaire entre **TS_{H-I}** et **IV-I**, ce qui est étonnant car **TS_{H-I}** a une géométrie classique d'attaque nucléophile sur un carbonyl à l'angle de Bürgi-Dunitz (angle F-C-O = 112,3°, liaison C-O courte : 1.23 Å). C'est donc probablement encore un artefact dû au calcul en phase gazeuse.

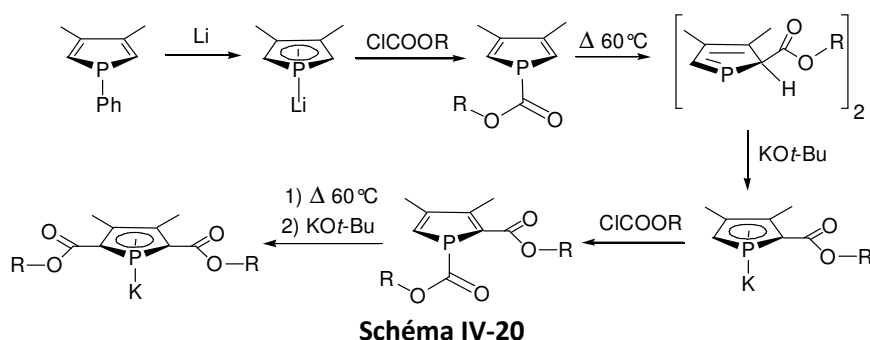
solvant le THF ($\epsilon=7.58$), les modifications en ΔG_{PCM} sont très faibles : $G_{\text{THF}}(\text{TS}_{\text{H-I}}) - G_{\text{THF}}(\text{V-I}) = 20.3$ kcal.mol⁻¹ contre 21.2 dans le toluène (Schéma IV-19) et $G_{\text{THF}}(\text{TS}_{\text{F-G}}) - G_{\text{THF}}(\text{V-I}) = 28.0$ kcal.mol⁻¹ contre 27.2 dans le toluène.

Dans l'ensemble, il apparaît qu'une chimie de mono- ou double acylation contrôlable du cycle phospholure peut être accessible par l'emploi comme produit de départ de phospholures 2-silyle ou 2,5-bis(silyle).

C. Phosphamétalloènes 2,5-diester et 2,2',5,5'-tetraester

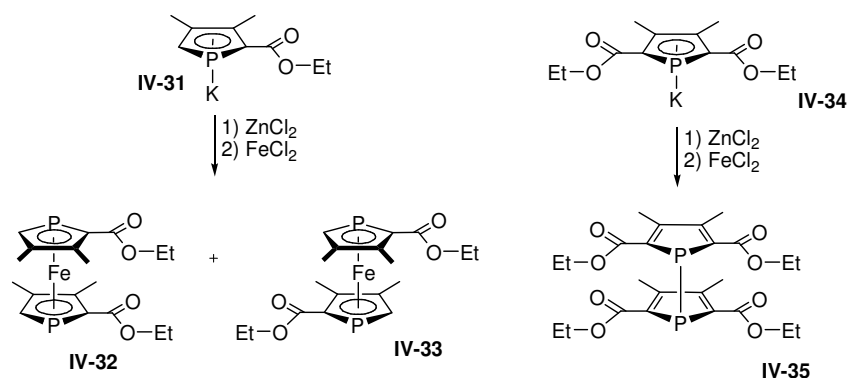
C.1. Bibliographie

La synthèse des phospholures 2,5-diester⁵⁴ repose sur deux séquences consécutives d'attaque nucléophile, sigmatropie[1,5] et déprotonation :

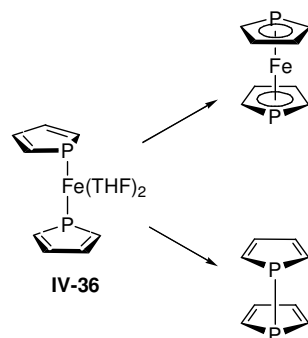


Cette synthèse, « one pot » dans la littérature, génère inévitablement des coproduits : des sels, des produits issus d'une imperfection dans la stœchiométrie, ou de réactions parasites comme l'attaque S_N2 du *tert*-butylate sur le carbonyle. Or en entreprenant de telles séquences de synthèse de phospholures sans purifications intermédiaires, on observe souvent des irreproductibilités dans la facilité des migrations sigmatropiques, des déprotonations et dans la réactivité des phospholures obtenus.

Comme on l'a dit, ces phospholures ont été décrits comme incapables de donner accès aux phosphamétalloènes correspondants.^{45,59} Nous avons été spécialement intrigués par les réactivités décrites par Mathey et coll.⁵⁹ qui décrivent que le phospholure monoester potassique **IV-31** ne donne pas de produit identifiable par réaction avec FeCl_2 , tandis que son sel de zinc réagit proprement pour donner un mélange rac/méso de 2,2'-diester-1,1'-diphosphaferrocènes (Schéma IV-21). Dans le cas du phospholure 2,5-diester **IV-34**, la même méthode de transmétallation par le zinc conduit les auteurs au biphosphole tetraester **IV-35** (caractérisé par diffraction des rayons X) :



Aucune de ces réactions n'a été réalisée avec des phospholures purs ; ces derniers ont été préparés et employés *in situ*. En s'appuyant sur des calculs DFT, les auteurs postulent un intermédiaire *bis*(η^1 -phospholye) à 14 ve **IV-36** (Schéma IV-22) pouvant soit passer au métalloène, soit subir une élimination réductrice engendrant le biphosphole. Cette dernière trajectoire étant d'après eux favorisée dans le cas des 2,5-diester.



Cependant, il serait surprenant qu'un tel complexe η^1 de 2,5-diester-phospholure soit plus sensible à l'élimination réductrice du fer que son analogue monoester (et que le simple 3,4-diméthylphospholure) dont le cycle phospholye est plus riche en électrons. De plus, des travaux précédents effectués au laboratoire avaient montré que dans le cas du ruthénium, la fonctionnalité ester en position 2 d'un anion phospholure a pour effet de favoriser la coordination η^5 du phospholye, c'est-à-dire le phospharuthénocène par rapport au dimère ponté $\mu^2-\eta^1$ (cf. chapitre I)⁷⁷ ; cela suggère que l'intermédiaire proposé *bis*(η^1 -phospholye) **IV-36** devrait être défavorisé par les fonctions esters.

Par ailleurs, les réactions d'oxydoréduction sont à notre connaissance sans précédent dans la littérature quand des phospholures purs réagissent avec des métaux de transition à l'état d'oxydation (+II).^{78-82, a}

C.2. Synthèse de 2,2',5,5'-tetraester-1,1'-diphosphaferrocènes

La synthèse des 2,5-di(carboxyalkyl)phospholures (R = Me, Et, (-)-menthyle) a été effectuée de façon à obtenir les phospholures les plus purs possibles. Cela implique une méthodologie étape par

^a On peut cependant considérer le cas du couplage de Stille des 1-stanylphospholes avec les bromoarènes⁸³ comme une oxydation d'un phospholure par un centre de palladium (II).

étape, avec extraction des phospholes intermédiaires à l'hexane pour retirer les sels et lavage des phospholures (intermédiaires et finaux) à l'hexane :

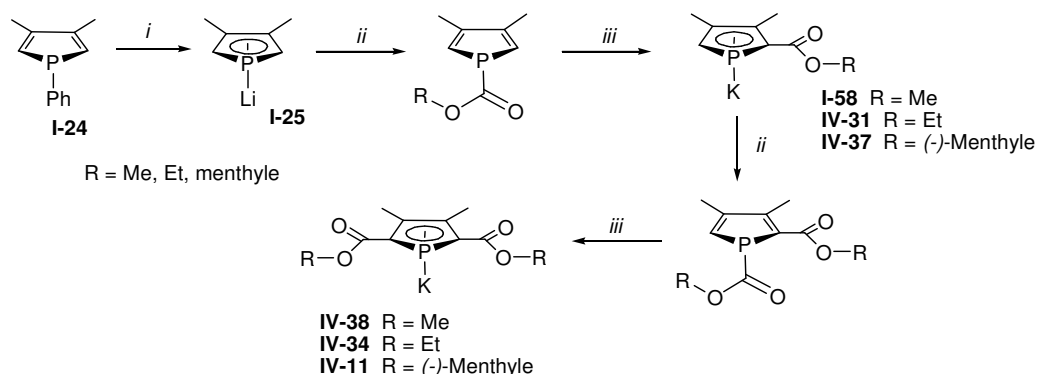


Schéma IV-23 : i) Li(s), THF, TA, 5h ; ii) ClCO₂R, THF, puis évaporation et extraction à l'hexane ; iii) Δ 60°C 3h, puis t-BuOK, THF, puis évaporation et rinçage à l'hexane.

Les phospholures 2,5-diester **IV-38**, **IV-34** et **IV-11** sont ainsi isolés avec un rendement global de l'ordre de 50 %. Le phospholure 2,5-di(carboxyméthyl) **IV-38** est particulièrement simple à obtenir pur : il précipite du milieu réactionnel (THF), sans même nécessiter le passage dans un solvant apolaire comme l'hexane ; il a ainsi été synthétisé à l'échelle de 30 grammes. Très peu soluble au THF, il peut être dissous sans dégradation (sur une période de plusieurs jours) dans le DME, l'acétonitrile et le DMSO. On peut conserver ces phospholures en boîte à gants sur de longues périodes.

Les 2,5-di(carboxyalkyl)-phospholures de potassium ainsi préparés montrent une très faible réactivité avec FeCl₂ (aucune réaction observée après plusieurs heures de reflux dans le THF). On note donc comme attendu un effet désactivant important des fonctions esters. Par contre, en utilisant des phospholures préparés *in situ*, on observe effectivement la formation du biphosphole **IV-35** décrit par Mathey. Ce composé est donc plus probablement issu de réactions secondaires impliquant des impuretés que de la réaction avec le centre de Fer (II). Cette hypothèse est renforcée par la réaction de ces phospholures diester purs avec [Fe(MeCN)₆(BF₄)₂], qui donne rapidement et avec de bons rendements (80-90%) les 1,1'-diphosphaferrocènes correspondants :

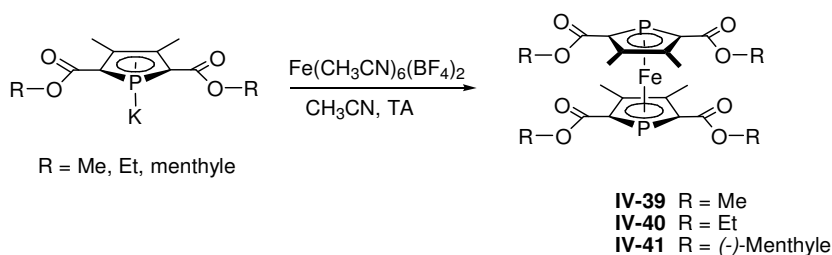
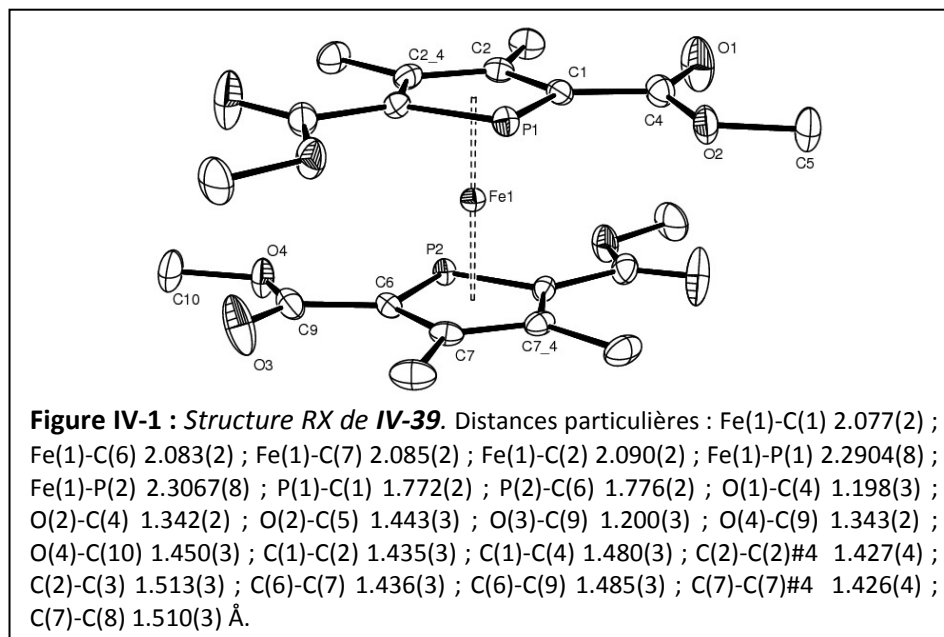


Schéma IV-24

Les données RMN ¹³C de **IV-40** sont caractéristiques d'une coordination η⁵ du phospholyle.^a Le tetra(carboxyméthyl)-diphosphaferrocène **IV-39**, quasiment insoluble dans les solvants classiques,

^a Par exemple sur le carbone en α du phosphore [δ : 86.7 (d, J_{PC} = 60.2 Hz)], beaucoup plus déblindé et moins couplé au phosphore dans les complexes η¹, comme **IV-46** (décrit ci-après) [δ : 153.9 (d, J_{PC} = 19.6 Hz)].

n'a pu être caractérisé par cette méthode, mais des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de 1,1,2,2-tétrachloroéthane :



On observe donc qu'un centre de Fer (II) « nu », normalement plus sensible à l'oxydoréduction que FeCl_2 , ne conduit pas à l'oxydation des phospholures 2,5-diester en biphospholes. Ce précurseur permet par contre de s'adapter à la faible nucléophilicité de ces phospholures diester.

Il est également possible d'obtenir ces 1,1'-diphosphaferrocènes tetraester à partir de $[\text{Fe}(\text{AlCl}_4)_2]$, préparé *in situ* par réaction entre FeCl_2 et AlCl_3 ⁸⁴ (le rendement isolé est alors légèrement inférieur : par exemple 65 % pour IV-40). Remarquons que dans les synthèses reportées de 1,1'-diphosphaferrocènes, une grande variété de sels ont, à l'occasion, été ajoutés aux phospholures préparés *in situ* avant de les traiter par FeCl_2 (MgCl_2 ,⁸⁵ AlCl_3 ,⁸⁶ ZnX_2 ,⁵⁹ SnCl_4 , BF_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , SbX_3 , etc.⁸⁷). L'amélioration des rendements observés est alors comme dans le cas explicité plus haut⁵⁹ souvent mise sur le compte de la modification des propriétés oxydoréductrices du phospholyle par rapport au complexe de métal alcalin. Ces résultats suggèrent que l'intérêt du sel ajouté pourrait être en fait d'améliorer la disponibilité du Fer (II) en solution.

C.3. Synthèse de 2,5-diester-phosphamétalloènes (M = Ru, Fe)

C.3.1. Synthèse de 2,5-diester-phosphamétalloènes comportant un coligand Cp*

La réaction du 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure IV-38 avec les précurseurs de $[\text{M}(\text{II})\text{Cp}^*]^+$ $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ et $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ est également possible et donne les phosphamétalloènes IV-42 et IV-43 correspondants avec de bons rendements (70-80 %). Les réactions sont faites dans les conditions habituelles : température ambiante dans le cas du fer, plus grande dilution (0.02 M) et léger chauffage (50°C) dans le cas du ruthénium. Le phospholure est ici mis en solution dans le DME et non dans le THF utilisé habituellement, car ce dernier dissout mal ce phospholure ; cela peut poser problème surtout dans le cas du ruthénium (où la formation de

dimères cinétiques $\mu^2\text{-}\eta^1$ est augmentée en présence de ruthénium en excès). Après une chromatographie rapide sur alumine, ces produits sont isolés sous forme de solides stables à l'air :

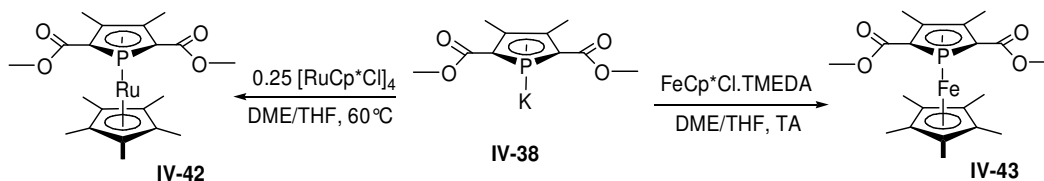


Schéma IV-25

Ces composés peuvent être obtenus à une échelle intéressante (IV-42 a été synthétisé à l'échelle de 5 g et IV-43 de 15 g), ce qui en fait de bons points de départ pour une double élaboration du motif phosphamétallocène.

C.3.2. Synthèse d'un 2,5-diester-phosphaferrocène comportant un coligand Cp

La réaction du phospholure IV-38 avec $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{H}_5i\text{-Pr})]^+\text{PF}_6^-$ (précurseur classique $[\text{FeCp}]^+$) ne conduit pas au phosphaferrocène correspondant, même après reflux dans le THF pendant 3h. Pourtant, l'ajout de $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{H}_5i\text{-Pr})]^+\text{PF}_6^-$ sur une suspension de IV-38 dans le THF conduit à une homogénéisation rapide de la solution. L'évaporation partielle du solvant et la cristallisation à 4°C de cette solution fournit des cristaux jaune très pâle qui correspondent en RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C à une paire d'ions (1 : 1) entre le phospholure et $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{H}_5i\text{-Pr})]^+$ (Schéma IV-26). On peut d'ailleurs vérifier la présence de l'ion PF_6^- dans les eaux mères par RMN ^{31}P .

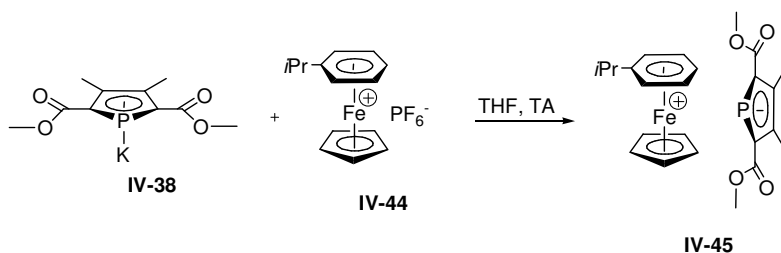


Schéma IV-26

Cet échange d'ions entre les précurseurs confirme la faible nucléophilicité de ce phospholure. En mettant ces cristaux en solution concentrée dans un tube RMN (60 mg/mL dans CD_3CN), on observe quand même au bout d'une nuit une faible conversion (5 %) en phosphamétallocène IV-47. Une synthèse plus pratique de IV-47 a donc été développée : le phospholure IV-38 réagit rapidement avec $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{Br}]$ dans le DME pour donner l'intermédiaire η^1 IV-46 isolable. La décarbonylation de ce composé par photolyse donne le phosphamétallocène IV-47, isolé avec un rendement correct (66 %) :

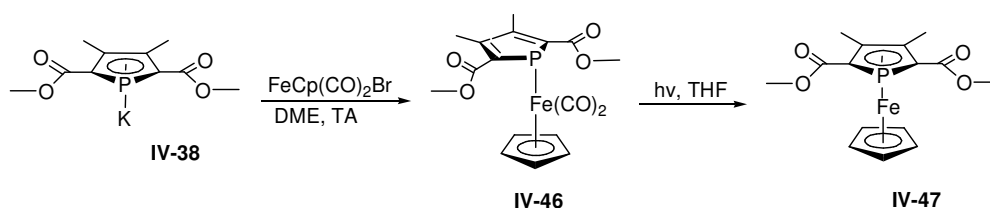
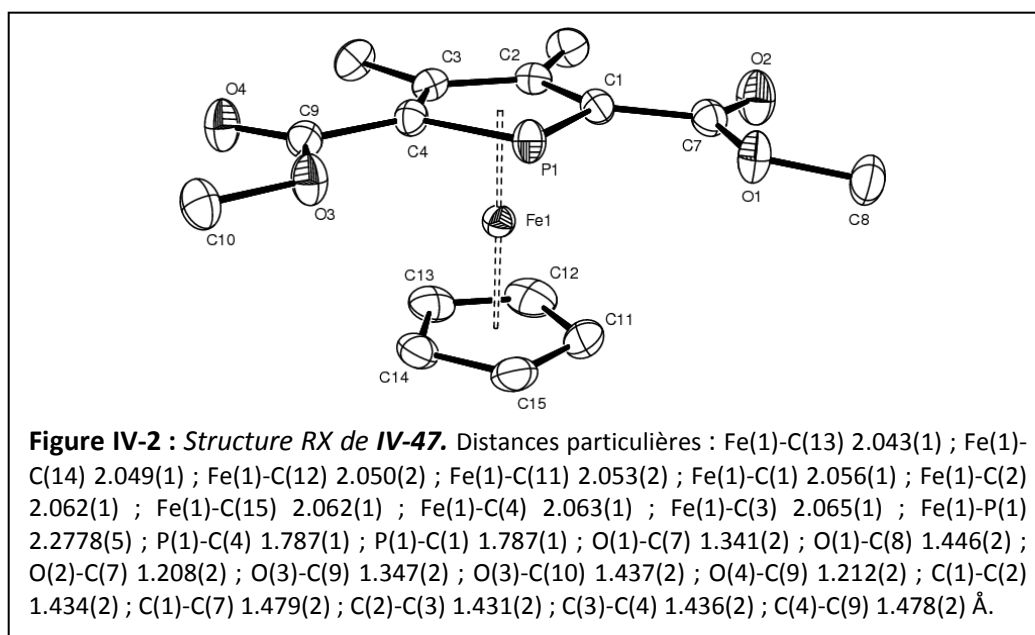


Schéma IV-27

Des cristaux de **IV-47** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation dans le benzène. On note l'orientation classique des groupements esters (carbonyles en *anti* du phosphore) :



C.4. Réactivité des 2,5-diester-phosphamétalloènes

Stables et accessibles simplement à l'échelle de la dizaine de grammes, les phosphamétalloènes **IV-42** et **IV-43** sont des points de départ captivants pour élaborer des briques élémentaires bifonctionnels de phosphamétalloènes. L'hydrolyse et la réduction de ces esters, fournissant des briques élémentaires très utiles avec les phosphamétalloènes mono-ester, ont donc été développées pour ces entités bifonctionnelles.

C.4.1. Réactivité en milieu basique : réaction d'un 2,5-diester-phospharuthénocène avec KOH

Les phosphoferrocènes sont connus pour être sensibles aux bases dures, l'atome de phosphore étant le site privilégié d'attaque d'un nucléophile, ce qui conduit généralement à leur dégradation.^{88,89} Les sels de phosphacobaltocéniums (très électrophiles puisque cationiques) réagissent même avec des traces d'eau en milieu légèrement basique pour donner des adduits neutres de type η^4 -(1-oxo-phosphole) (cf. chapitre II, § A.3.3). On peut raisonnablement prévoir que dans les complexes décrits ci-dessus, la présence de deux fonctions esters appauvrit fortement en électrons le cycle phospholyle, augmentant ainsi l'électrophilicité sur le phosphore. L'étude du comportement du phospharuthénocène **IV-42** en conditions basiques (qui sont potentiellement intéressantes pour hydrolyser ces esters) peut donc être également un indicateur des propriétés électroniques du phospholyle.

La réaction du phospharuthénocène **IV-42** avec la potasse en suspension dans le THF à 60°C pendant 2h conduit quasi-quantitativement à un complexe η^4 -(1-oxo-phosphole) **IV-48**, caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C et diffraction des rayons X (Figure IV-4). Ce composé est apparenté à ceux formés par les sels de phosphacobaltocéniums en présence de traces d'eau, mais on obtient ici une

espèce chargée^a ; de la même façon, le traitement par quelques gouttes de TMSI permet de repasser à la forme phospharuthénocène :

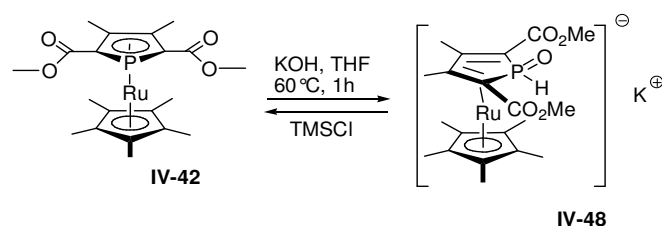
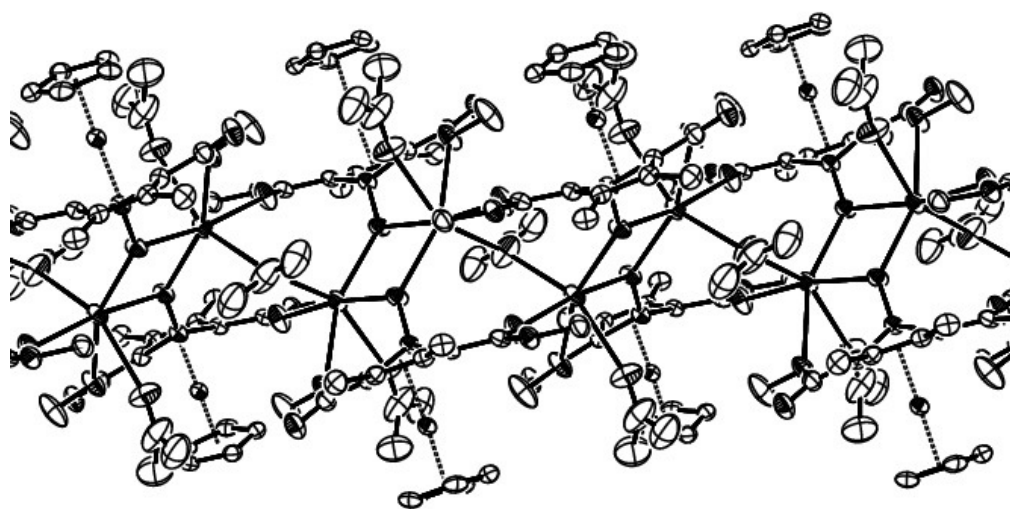
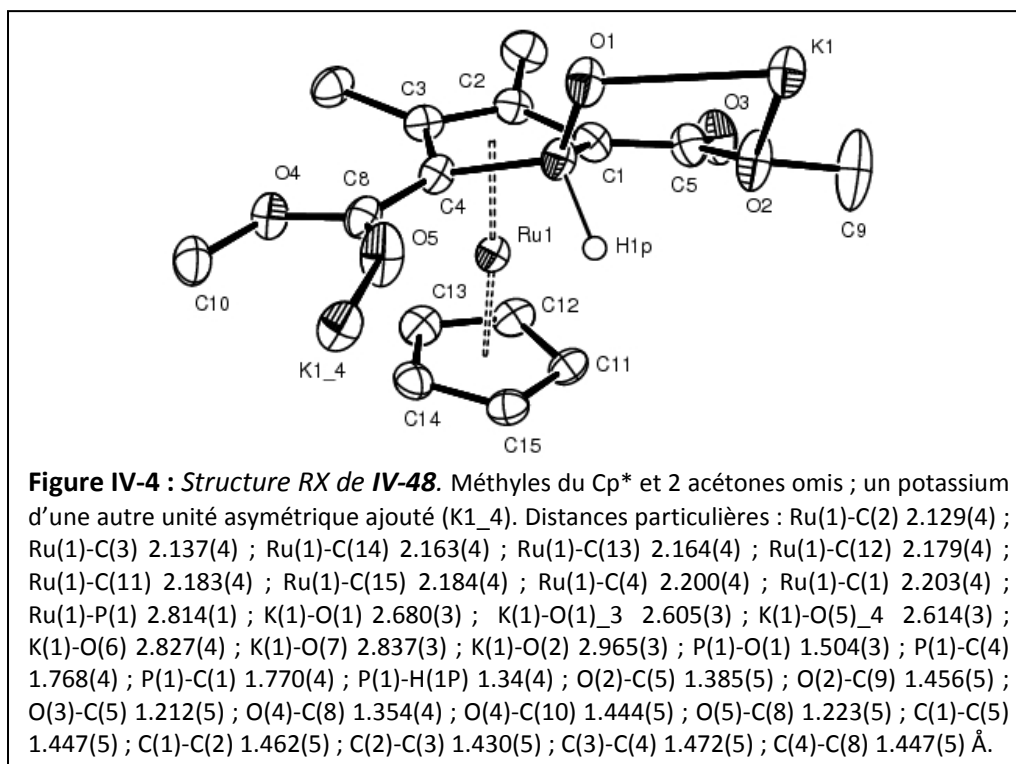


Schéma IV-28

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation de **IV-48** dans un mélange THF/acétone. Il s'agit d'un polymère unidimensionnel, incorporant 1.5 molécules d'acétone par complexe. Le potassium est coordonné par deux oxygènes d'oxyde de phosphine, un carbonyle, un méthoxy, et deux acétones.

Figure IV-3 : Structure polymérique de **IV-48**

^a Le même type de complexe a récemment été obtenu par la réaction d'un phosphacymantrène avec KOH/18C6.⁹⁰



Les deux fonctions esters adoptent des conformations opposées, l'une coordonnant un potassium par son méthoxy, l'autre un potassium différent par son carbonyle. L'hydrogène lié au phosphore a été affiné, la grande distance Ru-H (3.019 Å) montre qu'il n'y a pas d'interaction agostique Ru-H. La liaison Ru-P est clairement rompue (distance Ru-P = 2.804 Å ; la somme des rayons covalents⁹¹ de P et Ru est de 2.36 Å et on observe habituellement une distance de 2.35 à 2.40 Å dans les phospharuthénocènes). La liaison P=O est essentiellement double (1.504 Å ; contre 1.482 Å dans Ph₃P=O).

La formation de ce produit est bien plus difficile que dans le cas des sels de phosphacobaltocéniums, mais cette réactivité montre tout de même qu'on est en présence d'une espèce réellement électrophile sur le phosphore. Dans le cas de l'attaque de l'anion hydroxyde, l'isomérisation en oxyde de phosphine secondaire favorise thermodynamiquement cette réaction d'addition, mais elle est probablement généralisable à d'autres bases.

C.4.2. Réactivité en milieu acide : hydrolyse des 2,5-di(carboxyméthyl)-phosphamétalloènes

Etant donné la réactivité décrite ci-dessus, des conditions acides semblent plus propices à l'hydrolyse de ces esters. L'hydrolyse du phospharuthénocène ester de menthyle **I-82** dans l'acide trifluoroacétique (TFA) avait été testée avec succès⁷² : **I-82** est simplement dissous dans le TFA, après trois jours à température ambiante et évaporation on obtient un rendement de 90 % en acide **II-24**. Les esters de méthyles étant moins difficiles à hydrolyser que les esters de menthyle, nous avons opté pour cette méthode qui a l'avantage de permettre une montée en échelle aisée. Ainsi, en chauffant légèrement (55°C) **IV-42** et **IV-43** dans le TFA additionné d'eau (5% vol. H₂O) pendant quelques heures, on obtient les diacides correspondants avec de très bons rendements (Schéma IV-29). La montée en échelle est simple : si le milieu réactionnel est concentré (250mg/mL), le

produit précipite et est simplement filtré et rincé à l'éther. Le phosphaférocène diacide **IV-50** a ainsi été synthétisé à l'échelle de 13 g (avec un rendement de 92 %).

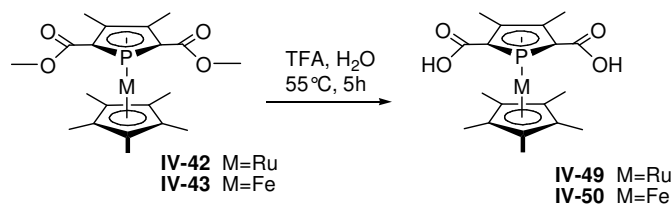


Schéma IV-29

C.4.3. Obtention de 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétallocènes

Nous avons vu au chapitre II (§ B.2.2) que PCl₅ dans le DCM est le système de choix pour transformer les phosphamétallocènes 2-acides en chlorures d'acyles. Cependant, il est important de ne pas dépasser la stœchiométrie en PCl₅. Les phosphamétallocènes diacides décrits ci-dessus étant très peu solubles dans le DCM (contrairement à PCl₅ qui s'y solubilise très bien), l'utilisation de ce solvant ne donne pas de résultats concluants. Par rapport au DCM, le THF solubilise mieux **IV-49** et **IV-50** (leur solubilité est d'environ 10 g/L) et moins bien PCl₅ ; la réaction se fait proprement et avec de très bons rendements (92 %) dans ce solvant :

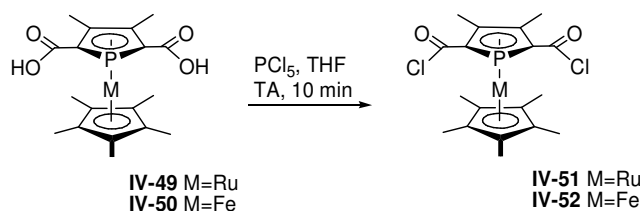
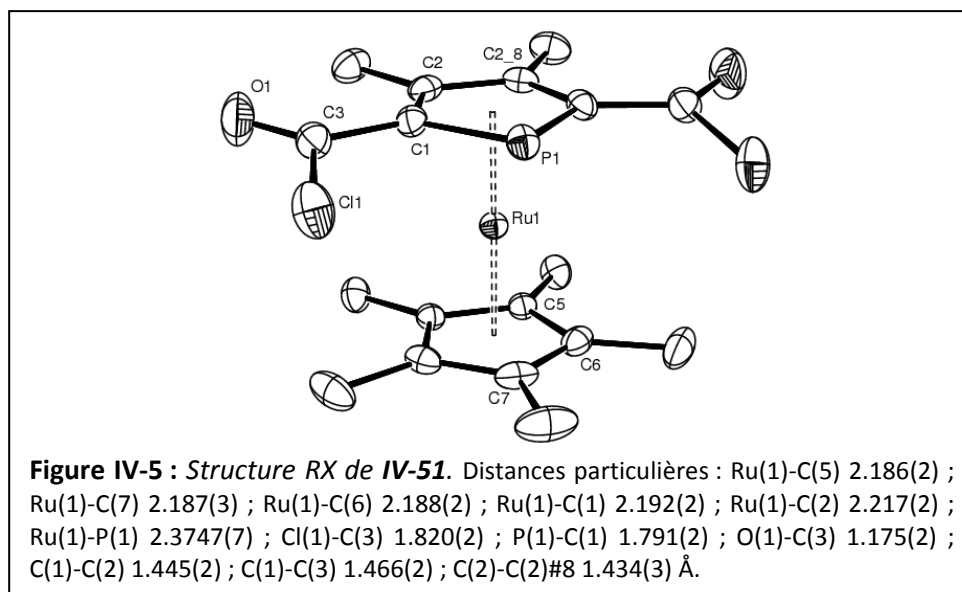


Schéma IV-30

A petite échelle, on peut mettre assez de THF pour dissoudre complètement le 2,5-dicarboxy-phosphamétallocène. A plus grande échelle (réaction réalisée sur 15g de **IV-50**), on peut commencer avec un diacide partiellement dissous et ajouter PCl₅ petit à petit ce qui finit par rendre la solution homogène. Le coproduit (POCl₃) est retiré sous vide et on isole quasi quantitativement des solides que l'on peut conserver sous atmosphère inerte plusieurs mois. Des cristaux de **IV-51** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation dans le THF :



La structure admet un plan de symétrie qui passe par le phosphore, le ruthénium et le carbone C(7). On observe la géométrie prévue, qui maximise la délocalisation entre le cycle phospholyle et le carbonyle. Le groupement chlore, le plus encombrant de la fonction chlorure d'acyle, est dans la zone la moins encombrée, *syn* par rapport au phosphore.

C.4.4. Réduction des 2,5-di(carboxyméthyl)-phosphamétallocènes

Par ailleurs, D. Carmichael^a a montré qu'on pouvait effectuer la réduction des diester **IV-42** et **IV-43** en dialcools, avec un rendement quasi-quantitatif, dans des conditions similaires à celles utilisées pour les phosphamétallocènes ester de menthyle⁹² :

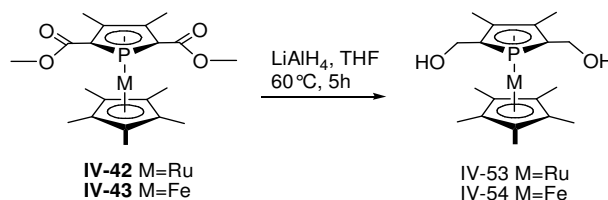


Schéma IV-31

D. Etude de la synthèse de *Tris*(phosphaferrocène)

La construction de structures faisant se succéder des complexes sandwichs à base de métaux de transition est un sujet d'un intérêt grandissant. Plusieurs études récentes s'intéressent au développement de métallocènes oligo- et polymériques, souvent obtenus par « ring opening polymerisation » (ROP) de ferrocénophanes.^{93,94} Dans cette classe de composés, les structures à base de ferrocènes reliés par des hétéroéléments (Si, P, Sn, *etc.*) montrent un potentiel particulier, par exemple en électronique moléculaire, céramiques magnétiques, *etc.*⁹⁴⁻⁹⁶ Tout atome de phosphore incorporé dans la structure métallocène sera sensible à la nature du centre métallique et du

^a Résultats non publiés.

squelette organique, et donc probablement plus sensible aux modulations de la structure si il se trouve dans la chaîne principale de celle-ci. Si on envisage l'obtention d'oligomères de phosphamétallocènes, on remarque qu'il n'existe pas de précurseurs évidents pour une ROP de phosphamétallocène.^a Notre objectif synthétique à ce stade a donc été de rendre les oligomères de phosphamétallocènes accessibles à partir de précurseurs relativement disponibles et de fournir une méthodologie où le produit d'homologation comporte le même groupe fonctionnel que son précurseur, permettant potentiellement la « croissance » d'oligomères ensuite.

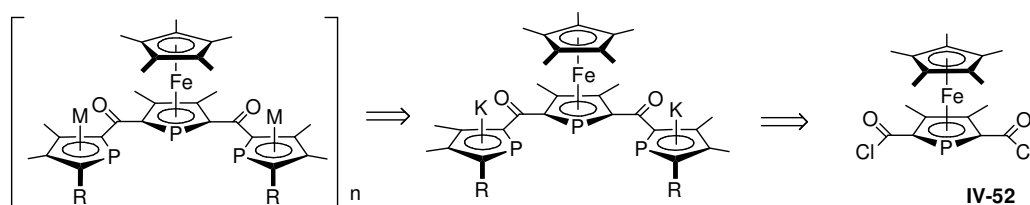


Schéma IV-32

Notons que ce type de chimie est probablement plus simple à mettre en œuvre avec des anions phospholures qu'avec les cyclopentadiényles correspondants. En effet, l'atome de phosphore crée deux positions α bien définies, qu'on peut fonctionnaliser facilement avec des fonctions acyles. La chimie correspondante des cyclopentadiénures n'est pas particulièrement bien développée, ce qui explique probablement le peu de progrès dans le domaine des polymères de métallocènes à pont carbonyle. A notre connaissance, si les structures *bis*(métallocène) pontées par un carbonyle existent, aucun exemple de trimère ou d'oligomère de plus haut rang à base de cycles diacyl-cyclopentadiényle n'est publié.

Les di(chlorure d'acyle) **IV-51** et **IV-52** sont certainement de bons points de départ pour la construction de ligands linéaires ou cycliques comprenant des phosphamétallocènes. Parmi la grande diversité de structures envisageables, nous avons choisi dans ce travail de nous concentrer sur les réactions impliquant la transformation en acylphospholure des fonctions chlorure d'acyles en positions 2 et 5. Ceci s'inscrit naturellement dans la continuité de l'approche mise en place au chapitre III. Ces entités bifonctionnelles *bis*(2'-acyl-phospholure)-phosphamétallocène pourraient alors être des précurseurs d'oligomères de phosphamétallocènes,^b soit par réaction avec une source métallique disubstituée (comme FeCl_2), soit par formation de *tris*(phosphamétallocène) comportant des fonctions permettant une répétition du procédé d'élaboration fournissant **IV-51** et **IV-52** (par exemple des esters de méthyle). Le cas des *tris*(phosphamétallocène) nous a particulièrement intéressés. On verra qu'à nouveaux, les enjeux de la synthèse sont la compétition entre la coordination η^1 et η^5 des motifs phospholyles et son influence sur la sélectivité *rac/méso*.

^a Bien que Mathey⁹⁷ ait brièvement décrit la synthèse d'un silyl-*bis*(2'-phospholure) dont la chimie de coordination n'a pas été explorée.

^b Et d'ailleurs d'autres de ligands dérivés des phospholures, comme les phospholes et les phosphanorbornadiènes.

D.1. Synthèse de structures *bis*(2'-acyl-phospholure)

D.1.1. Synthèse

La réactivité de phospholures avec des di(chlorures d'acyle) a déjà été étudiée brièvement. Ces réactions ont donné des résultats inattendus quand les deux fonctions acyles peuvent se trouver facilement dans la même zone de l'espace. Ainsi Mathey et coll.⁶¹ décrivent la formation de 1,1'-*bis*(phospholyl)lactames originaux quand des cycles à 5 ou 6 chaînons sont accessibles :

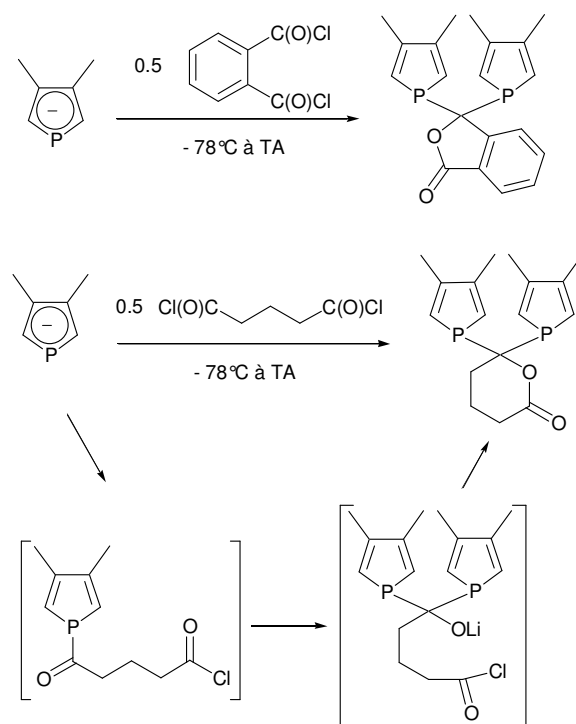


Schéma IV-33

Avec nos composés, il semble que la structure rigide imposée par le schéma de 2,5-substitution du cycle phospholyle devrait empêcher ce type de réactivité, ce qui s'est montré juste. Cette hypothèse a d'abord été testée avec le dichlorure d'isophtaloyle **IV-55** et le 2,5-di(chlorocarbonyl)-thiophène **IV-56** qui ne montrent pas de comportement inattendu et mènent aux arène-*bis*(2'-acylphospholure) **IV-57** et **IV-58** (Schéma IV-34). Les phospholures de départ choisis dans un premier temps sont le 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-42**, déjà utilisé pour former les cétone-*bis*(phosphamétalloène) au chapitre III et le 2-(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **I-58**, dont la fonction ester permet d'envisager une élaboration ultérieure. Le phospholure sert encore de base, quatre équivalents sont donc nécessaires. Cette méthodologie s'étend sans difficulté au di(chlorocarbonyl)phosphaferrocène **IV-52** (Schéma IV-35) conduisant aux phosphaferrocène-*bis*(phospholure) **IV-59** et **IV-60**.

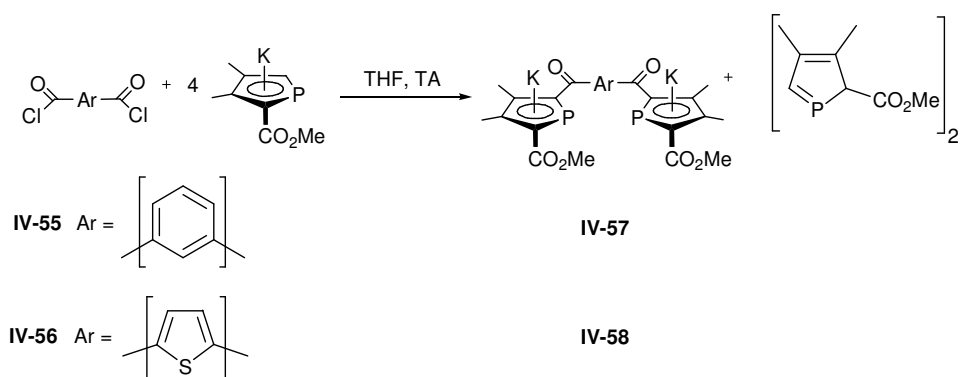


Schéma IV-34

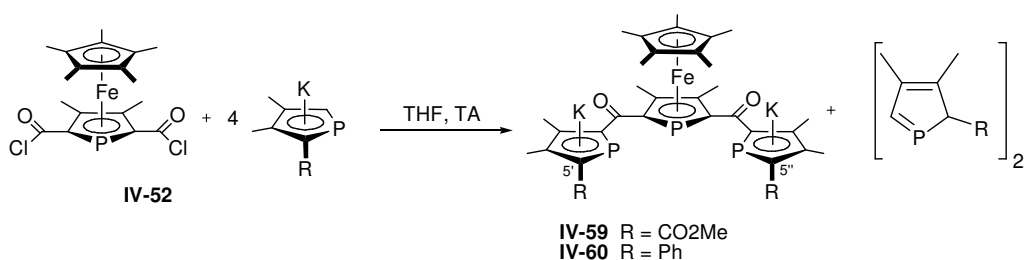


Schéma IV-35

Dans tous les cas, le di(chlorure d'acyle) est additionné à température ambiante (en quelques minutes) sur la solution de phospholure vigoureusement agitée. La formation du *bis*(phospholure) est suivie en RMN ³¹P, on ajoute ainsi le di(chlorure d'acyle) jusqu'à la disparition complète du phospholure de départ. On observe en cours d'addition uniquement le phospholure de départ, le *bis*(phospholure) d'arrivée et des cyclodimères (produits de protonation du phospholure de départ). Ces diphospholures peuvent être isolés par précipitation à l'hexane avec des rendements corrects (50-70 %).

D.1.2. Conformation des dianions *bis*(2'-acyl-phospholure)

On remarque que le 2,5-*bis*(5'-carboxyméthyl-phospholure)-phosphaferrocène **IV-59** a une constante de couplage en RMN ³¹P entre des phospholures et le phosphaferrocène central bien plus élevée que son analogue 5',5''-diphényle^a **IV-60** (Tableau IV-1). La constante de couplage *J*_{PP} de ce dernier correspond assez bien à celle observée pour le 2-(5'-phényl-phospholure)-phosphaferrocène **III-14** (77 Hz dans le THF, cf. chapitre III § B.2.2)

Composé	δ ³¹ P (ppm) phosphaferrocène	δ ³¹ P (ppm) phospholures	<i>J</i> _{PP} (Hz)
IV-59 (5,5'-CO ₂ Me)	-38.6	156.1	154.1
IV-59 +kryptofix 222	-25.5	161.3	101.7
IV-60 (5,5'-Ph)	-20.1	112.1	71.4
IV-60 +kryptofix 222	-26.3	128.9	100.5

Tableau IV-1 : Données RMN ³¹P dans le THF

^a On appellera 5' et 5'' les positions extérieures des cycles phospholures en bout de chaîne dans ces structures *tris*(phospholures) (Schéma IV-35).

Les esters permettent donc probablement de compléter la sphère de coordination des ions potassium, libérant ainsi les carbonyles pontants qui favorisent alors une conformation où tous les méthyles arrière des phospholyles sont à l'extérieur (Figure IV-6 à gauche) :

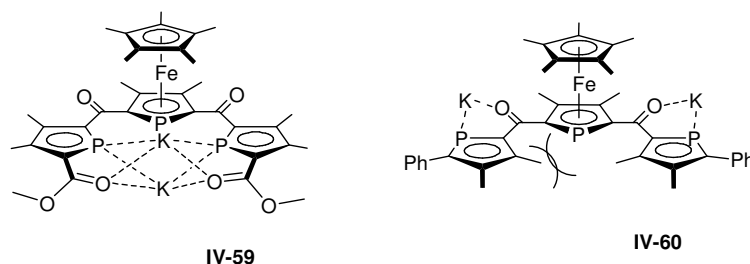


Figure IV-6 : Conformations postulées de **IV-59** et **IV-60** dans un solvant peu coordonnant

Dans **IV-60**, de façon analogue au cas du mono-phospholure **III-14** (cf. chapitre III), les carbonyles en pont ne doivent pas être contrôlés uniquement par des aspects stériques et la conformation *anti* des phosphores est probablement possible si le potassium se lie alors à l'oxygène (Figure IV-6, à droite). On remarque d'ailleurs que pour **IV-59** et **IV-60**, l'ajout d'un cryptant du potassium ramène la constante de couplage PP à une valeur très proche (101.7 et 100.5 Hz) et intermédiaire entre les valeurs sans cryptant (154.1 et 71.4 Hz). La différence de constante de couplage observée dans le THF est donc sans doute liée à une coordination différente de l'ion potassium.

D.2. Réactivité des structures *bis*(phospholure) avec [FeCp*Cl.TMEDA]

D.2.1. Bibliographie

La plupart des synthèses des structures *bis*(phosphaferrocène) représentés en introduction du chapitre III (Figure III-2) reposent sur le couplage entre deux entités phosphamétalloènes. L'approche à partir d'entités bifonctionnelles *bis*(phospholure) ou *bis*(phosphole) est assez peu étudiée et conduit en général à des mélanges de deux isomères (*rac* et *méso*). Il est ainsi décrit l'obtention de structures *bis*(phosphaferrocène) à partir du *bis*(phospholure) **IV-61** (Schéma IV-36)⁹⁸ ou de phospholes liés par un cycle benzénique (**IV-62**), subissant des sigmatropies [1,5] dans les conditions de formation des phosphamétalloènes (Schéma IV-37).⁹⁹

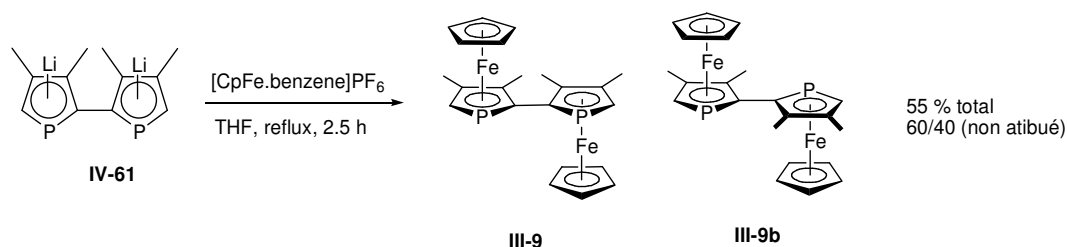


Schéma IV-36

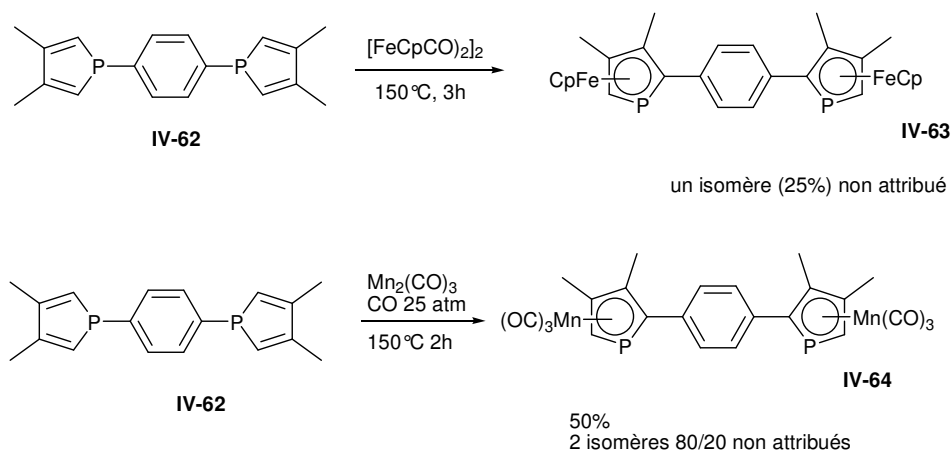


Schéma IV-37

D.2.2. Synthèse de *tris*(phosphaferrocène), rôle du phosphamétallocène central

La possibilité de générer un nombre exponentiellement croissant de diastéréoisomères constitue un problème potentiel majeur si on cherche à aligner de multiples entités (stéréogènes) phosphamétallocènes. Naturellement, tout contrôle de ce phénomène constituerait un avantage synthétique important. L'étude qui suit s'intéresse donc particulièrement à l'obtention de complexes ayant une stéréochimie bien définie, ainsi qu'à mettre en lumière des mécanismes possibles de son contrôle. En effet, nous avons observé qu'un choix judicieux des substituants de l'entité *bis*(phospholure) de départ peut permettre un certain degré de sélectivité.

a) Synthèse de 5',5''-di(carboxyméthyl)-*tris*(phosphaferrocène)

Dans des expériences préliminaires, les composés *bis*(phospholure) **IV-57** et **IV-58** à base d'isophtaloyle ou de 2,5-diacyl-thiophène, traités par deux équivalents de $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$, ont conduit à des mélanges de deux isomères de *bis*(phosphamétallocène), en rapport 2 : 3 pour **IV-65** ($\delta^{31}\text{P}$ -26.3 et -26.8 ppm) et 1 : 1 pour **IV-66** ($\delta^{31}\text{P}$ -32.9 et -33.4 ppm). La spectroscopie de masse est également en accord avec les structures représentées. On a ainsi dans ces cas formation des deux isomères possibles (*rac* et *méso*), sans préférence très significative pour l'un ou l'autre : les entités phospholures semblent réagir de façon à peu près indépendante.

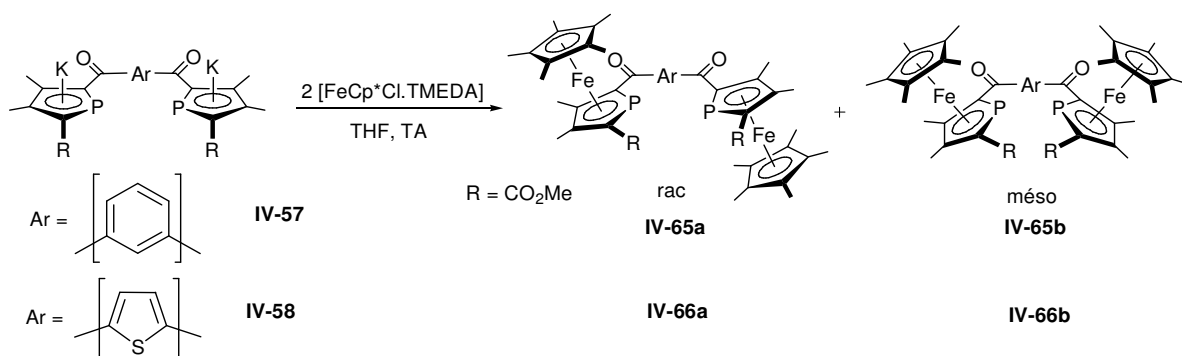


Schéma IV-38

Un comportement totalement différent est observé quand le motif reliant les deux entités 2'-acyl-phospholure du composé de départ est un phosphamétallocène. En effet, la réaction du

phosphaferrocène *bis*(5'-carboxyméthyl-phospholure) **IV-59** avec deux équivalents de $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ conduit, après chromatographie flash sur silice, à l'obtention de l'isomère *rac*-**IV-68** (Schéma IV-39) avec une sélectivité supérieure à 95 %. Pour tenter de comprendre les raisons de cette préférence, le schéma réactionnel a été exploré en détail.

Après ajout à température ambiante de deux équivalents de $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ sur une solution de **IV-59** dans le THF, l'analyse du milieu réactionnel par RMN ^{31}P permet d'observer un composé unique comportant trois phosphores différents, chacun étant couplé aux deux autres ($J_{\text{PP}} = 51.5$ Hz, 16.1 Hz et 64.2 Hz), avec des déplacements chimiques dans une zone plutôt incompatible avec les simples phosphaferrocènes (84.2, 80.9 et 28.3 ppm). Ce produit a pu être intercepté par cristallisation du milieu réactionnel et caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C et diffraction des rayons X (Figure IV-7). Il s'agit du complexe fortement dissymétrique **IV-67**, où un des fragments $[\text{FeCp}^*]^+$ ajouté est coordonné η^5 à un phospholyle, et le second *tris*- η^1 aux trois phosphores. Sa stabilité à l'air à l'état solide est au moins suffisante pour pratiquer ces analyses sans précautions particulières.

La filtration de **IV-67** sur gel de silice dans l'éther provoque la migration du fragment FeCp^* et conduit à l'obtention du *tris*(phosphaferrocène) **IV-67** avec un rendement (non optimisé) de 26 % par rapport à **IV-52**. Cette migration peut également être effectuée par un chauffage prolongé : en portant **IV-67** brut (dans le THF) à 70°C pendant 24h, on observe uniquement **IV-68** en RMN ^{31}P . La signature RMN ^{31}P de **IV-68** est très claire : il comporte trois phosphores différents dans la zone des phosphaferrocènes non coordonnés (-19.8 à -27.0 ppm), deux ne sont plus couplés entre eux, et montrent une constante de couplage faible (11.1 Hz) et une importante (173.1 Hz) par rapport au troisième. Le composé est donc dissymétrique, avec un phospholyle certainement très écarté du plan des deux autres pour des raisons stériques. La cristallisation dans le benzène- d_6 fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X, la structure (Figure IV-8) confirme cet configuration *rac*-*tris*(phosphaferrocène).

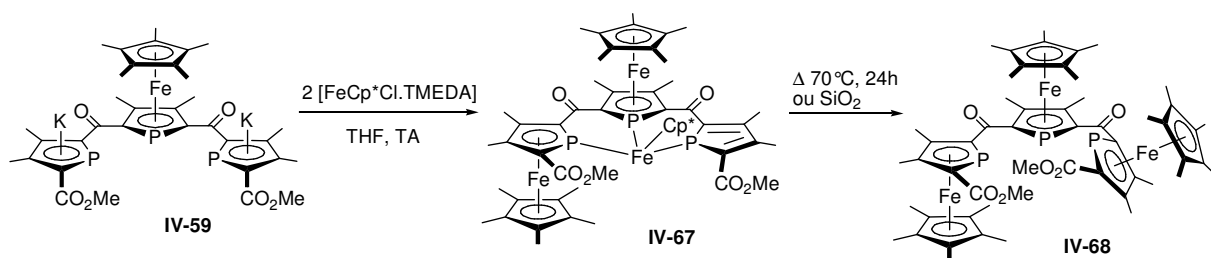


Schéma IV-39

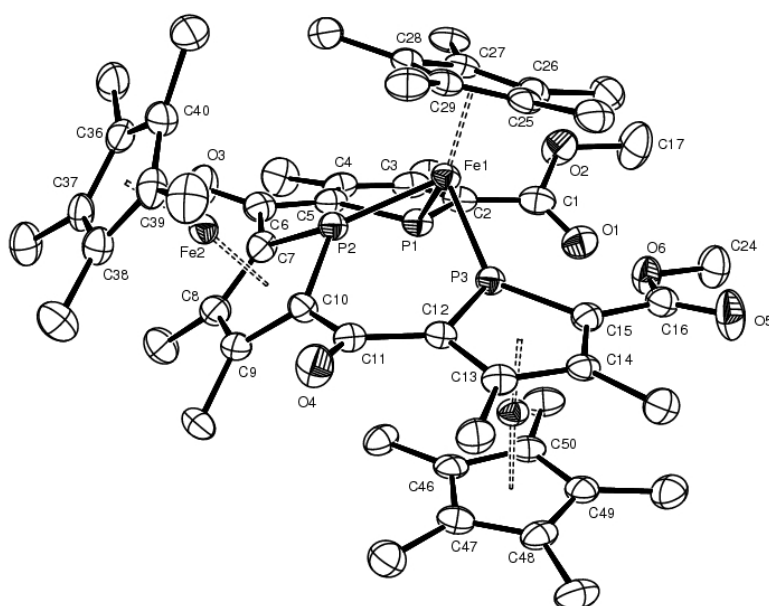


Figure IV-7 : Structure de IV-67. Une molécule de THF omise pour raison de clarté. Ellipsoïdes à 30% probabilité. Distances et angles particuliers : Fe(1)-P(2) 2.149(1); Fe(1)-P(3) 2.192(1); Fe(1)-P(1) 2.276(1); Fe(2)-P(2) 2.292(1); Fe(3)-P(3) 2.236(1); angle entre les plans P(3)C₄-P(2)C₄ 41.7°; P(2)C₄-P(1)C₄ 47.2°.

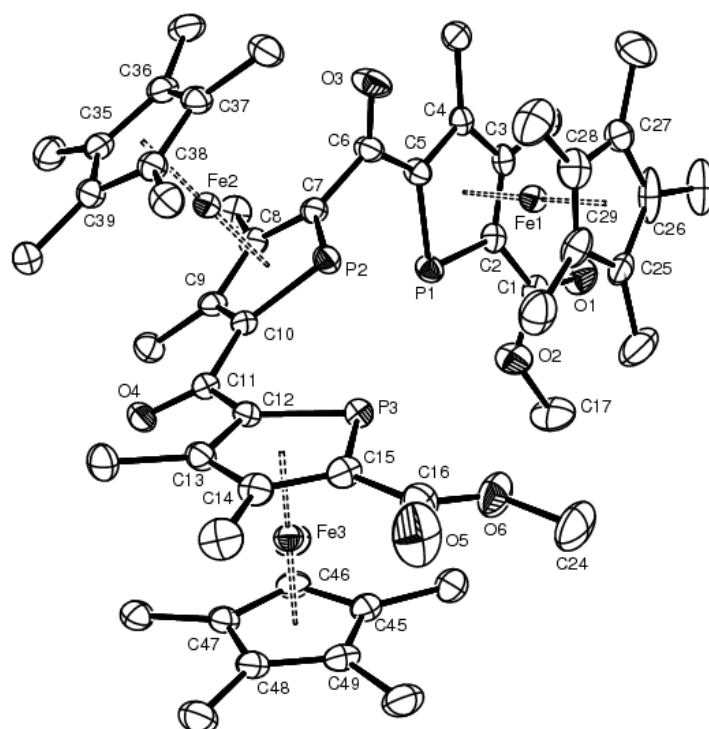


Figure IV-8 : Structure RX de IV-68 (rac). Deux molécules de benzène omises pour raison de clarté. Ellipsoïdes 30% probabilité. Distances et angles particuliers : Fe(1)-Ct(phospholyle) 1.642 ; Fe(2)-Ct(phospholyle) 1.632 ; Fe(3)-Ct(phospholyle) 1.637 ; Fe(1)-Ct(Cp*) 1.673 ; Fe(2)-Ct(Cp*) 1.677 ; Fe(3)-Ct(Cp*) 1.674 Å ; angle entre les plans P(3)C₄-P(2)C₄ 36.1°; P(2)C₄-P(1)C₄ 76.7°.

On note comme attendu une forte répulsion stérique entre les deux Cp* en *cis* (Fe(1)-Cp* et Fe(2)-Cp*). Ainsi les plans des cycles phospholyles correspondants font un angle de 76.7° ; le phospholyle du Fe(3), dont le Cp* est sur la face opposée, favorise la délocalisation en adoptant une conformation plus coplanaire (36.1° avec le plan du phospholyle de Fe(2)). Ceci a naturellement un effet très important sur les couplages RMN entre les phosphores ($J_{P2-P3} = 173.1$; $J_{P2-P1} = 11.1$ Hz).

Enfin, si on ajoute un seul équivalent de [FeCp*Cl.TMEDA] sur le *bis*(phospholure) **IV-59**, on obtient, très proprement d'après la RMN ^{31}P , un produit symétrique (Figure IV-9) sensible à l'air : ce composé, qui s'est avéré très difficile à isoler, comporte un phosphore dans la zone des phosphamétallocènes coordinés (12.5 ppm, t, $J_{PP} = 47.7$ Hz), couplé à deux phosphores identiques, un peu moins déblindés (107.7 ppm) que ceux du *bis*(phospholure) de départ **IV-59** (156.1 ppm) :

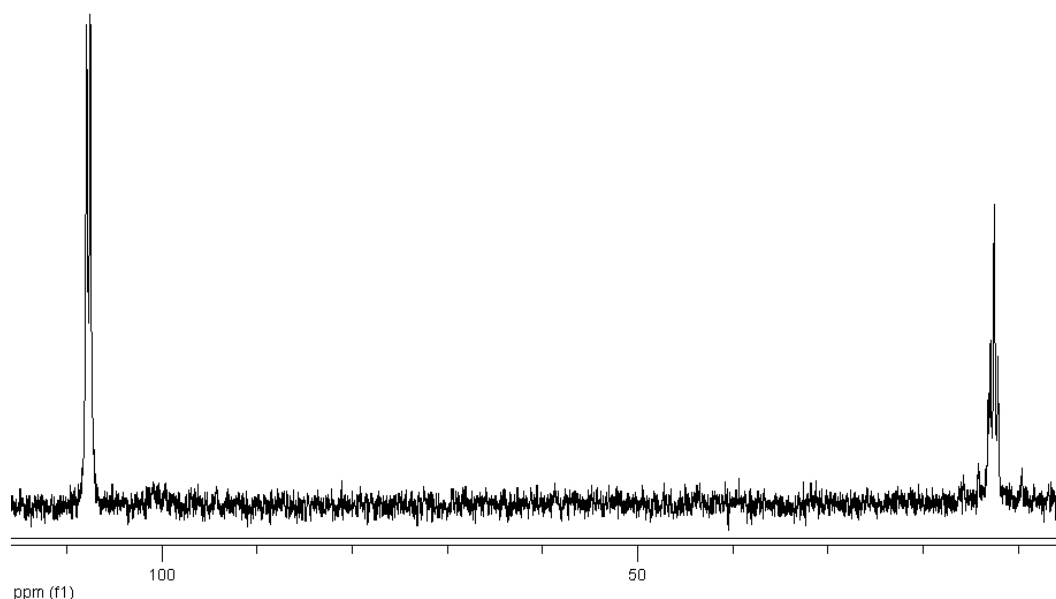


Figure IV-9 : Spectre RMN ^{31}P de **IV-69**

Cette première espèce est donc probablement formée par la coordination du phosphamétallocène-*bis*(phospholure) **IV-59** en mode *tris- η^1* au fragment $[Fe-Cp^*]^+$:

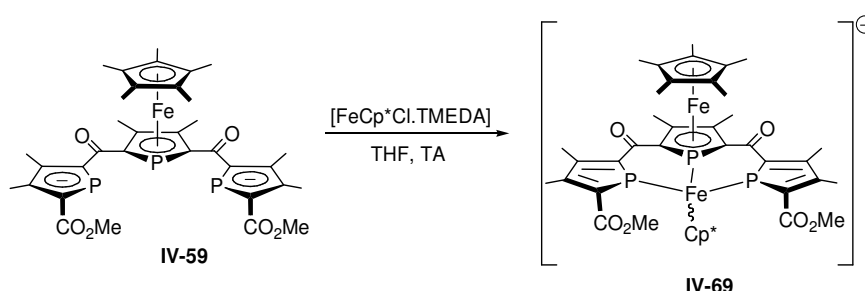


Schéma IV-40

Cette coordination du premier fragment $[FeCp^*]^+$ en mode *tris- η^1* permet d'expliquer la grande diastéréospécificité de la réaction, ce premier centre de fer ayant un effet template. Notons que cet effet template n'est pas observé dans le cas du thiophène-*bis*(phospholure) **IV-58**, ayant pourtant semble-t-il une géométrie assez proche. On a donc ici un effet induit par le motif

phosphamétallocène, peut-être dû aux méthyles en positions 3 et 4 qui influent sur la conformation de la fonction carbonyle (*vide supra*).

Le centre de fer *tris*- η^1 organise l'espace de façon assez similaire au centre de ruthénium dans le cas des entités bidentes décrites au chapitre III, le second fragment $[\text{FeCp}^*]^+$ arrivant par la face la moins encombrée (en *anti* du Cp* du phosphamétallocène initial), pour former l'intermédiaire observé par cristallographie **IV-67**. Ce second complexe semble n'être pas spécialement contraint stériquement (notamment, la partie cétone-*bis*(phosphamétallocène) de **IV-67** a une géométrie très proche des complexes du fragment RuCp^*Cl **III-23** et **III-24** décrits au chapitre III

Tableau IV-2), mais dans des conditions relativement dures (chauffage prolongé ou SiO_2) le fragment FeCp^* « glisse » en position η^5 pour donner le *tris*(phosphaferrocène) **IV-68**.

	M (cycle P1)	M (cycle P2)	fragment métallique coordiné	Torsion P1-C α - C=O°	Torsion P2-C α - C=O°	Angle entre les plans moyens P(1)C $_4$ / P(2)C $_4$	Distance du métal au plan moyen P(1)C $_4$	Distance du métal au plan moyen P(2)C $_4$	Angle de morsure
III-24	Ru	Fe	RuCp^*Cl	148.9	174.5	32.1	0.77	0.68	83.1
III-23	Ru	Ru	RuCp^*Cl	149.5	177.3	33.6°	0.80	0.64	83.0
IV-68	Fe	Fe	$\text{FeCp}^*(\eta^1\text{-phospholyle})$	142.8	168.3°	41.7°	0.84	0.82	83.4

Tableau IV-2 : Comparaison de la géométrie de la partie cétone-*bis*(phosphamétallocène) de **IV-68** avec celle des cétone-*bis*(phosphamétallocène) simples coordonnées à RuCp^*Cl

b) 5',5''-diphényl-*tris*(phosphaferrocène)

Le complexe intermédiaire supposé **IV-69**, anionique, est aussi probablement stabilisé par les deux fonctions électroattractrices que comportent chacune des entités phospholures : acyle et ester. En effet, La réaction du composé *bis*(5'-phényl-phospholure) **IV-60** avec deux équivalents de $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ conduit à la formation immédiate d'un *tris*(phosphaferrocène), qu'on isole avec un rendement correct (47 % après chromatographie, non optimisé). Un isomère est encore très majoritaire (plus de 9/1 d'après la RMN ^{31}P), mais cet isomère est cette fois symétrique : la RMN ^{31}P montre un triplet intégrant pour 1 phosphore (-26.8 ppm) et un doublet intégrant pour 2 deux phosphores (-32.5 ppm). Les données RMN ^1H et ^{13}C sont en accord avec cette structure symétrique. Il s'agit donc d'un composé *méso*, **IV-70a** ou **IV-70b**. On a ainsi étonnamment dans ce cas orientation opposée de la réaction ; et pas de complexe *tris*- η^1 cinétiquement stable.

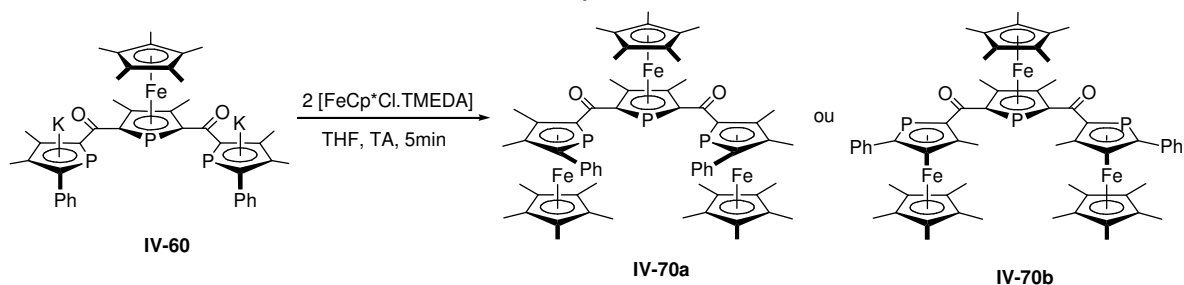


Schéma IV-41

N'ayant pas été en mesure d'obtenir une structure cristallographique, on ne peut définitivement savoir s'il s'agit de l'isomère chélatant **IV-70a** ou de **IV-70b**. La faible constante de couplage entre les phosphores ($J_{pp} = 15.5$ Hz) indiquerait **IV-70b**, mais plusieurs observations nous font penser qu'il s'agit plutôt de **IV-70a** :

Le mono(phospholure)-phosphamétallocène **III-13** correspondant (5-phényle) donne un mélange de deux isomères en proportion 4/5 lorsqu'il est traité par $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ (cf. chapitre III, § B.3.1) ; une sélectivité de 90 % vers un composé « *méso-méso* » de type **IV-70b** paraît donc improbable. La diastéréospécificité importante observée ici est plus vraisemblablement due à un effet template apparenté à celui observé avec le dérivé 5',5''-diester **IV-59**, ce qui devrait conduire à **IV-70a**. Pour expliquer l'obtention directe et rapide d'un *tris*(phosphaferrocène), on peut proposer que les complexes anioniques du fragment FeCp^* coordonné *tris*- η^1 soit dans ce cas moins stables, car le ligand ne comporte plus les fonctions électroattractrices ester en positions 5' et 5''. Cela mène à envisager un mécanisme de formation des entités phosphaferrocènes une par une, conduisant à un composé *méso*, si le premier intermédiaire formé par **IV-60** « templaté » n'est pas stable comme dans le cas ci-dessus (**IV-69**). Les deux fragments $[\text{FeCp}^*]^+$ s'ajoutant de façon habituelle en *anti* du phosphaferrocène d'origine, l'un après l'autre :

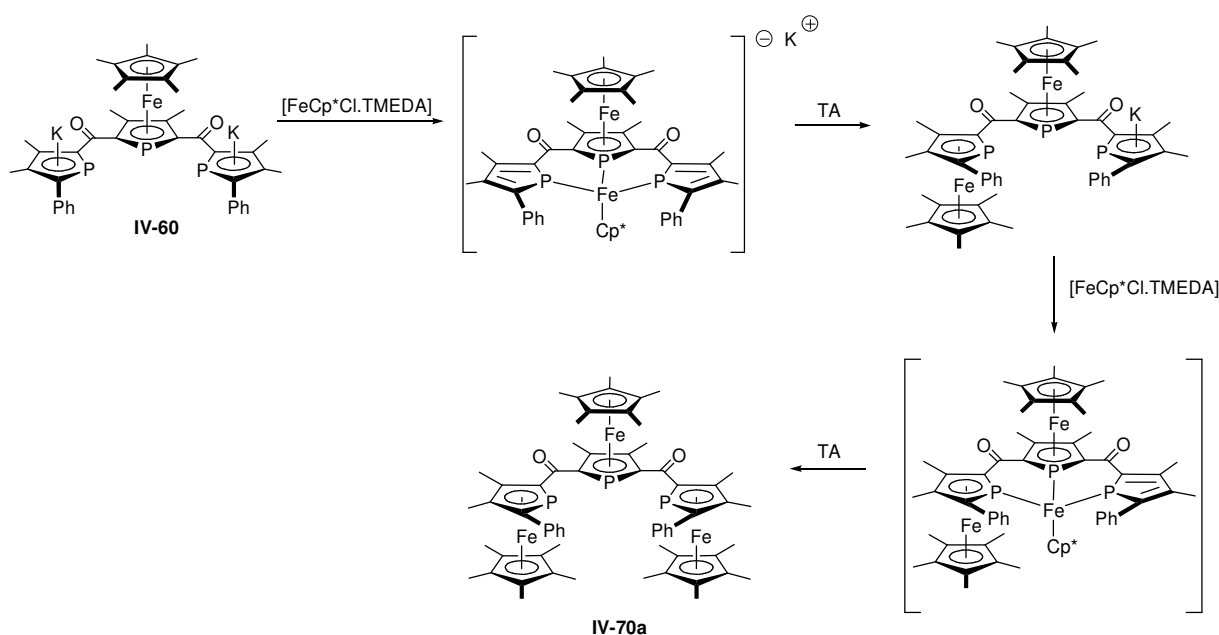


Schéma IV-42

Enfin, la coordination de **IV-70** au rhodium (I) a été évaluée. Sa réaction avec $[\text{Rh.COD.Cl}]_2$ dans le DCM est très rapide et le produit cristallise en quelques dizaines de minutes, permettant de l'isoler sous forme de microcristaux rouge sombre avec un bon rendement (78 %). La constante de couplage entre les phosphores est bien plus importante dans ce complexe de rhodium (89.9 Hz) que dans le ligand libre (15.5 Hz) et est proche de celle du complexe $\text{Rh}(\text{COD})$ -[cétone-*bis*(phosphamétallocène)] **III-37** (82 Hz). Les constantes de couplage phosphore-rhodium sont également classiques pour des phosphaferrocènes (161.5 Hz pour le phosphore central et 180.2 Hz pour les latéraux).

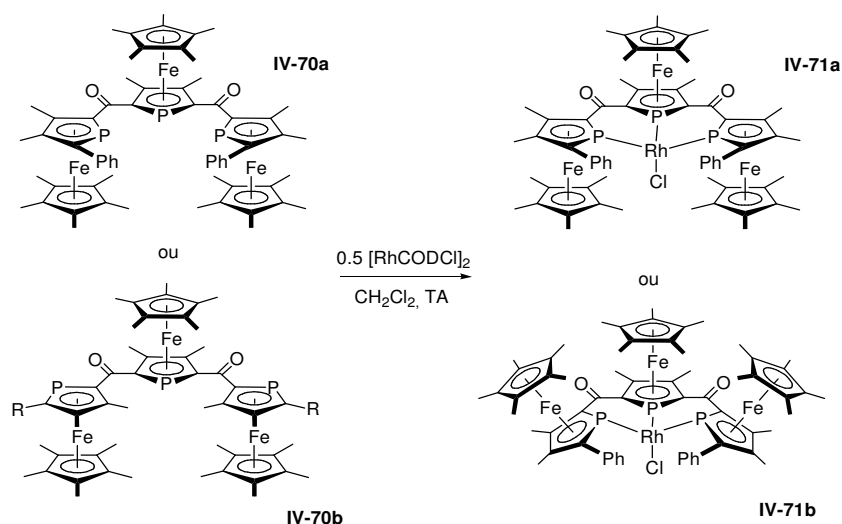


Schéma IV-43

Les caractéristiques de **IV-71** (déplacements chimiques, couplages, vitesse de formation), tout à fait apparentées au déplacement du COD sur le rhodium par le ligand bidenté (*R_{MC}R_{MC}*)-bis(phosphamétalloène) **III-21a**, ne vont pas non plus dans le sens de **IV-70b**, dont le complexe, **IV-71b**, devrait être plus original, de par la répulsion entre les Cp*.

E. Conclusions et perspectives

Ce chapitre expose des voies d'accès simples et efficaces à différents phosphamétalloènes 2,5-bifonctionnels : diacyl-, dicarboxyalkyl-, dicarboxy-, dichlorocarbonyl-, dihydroxyméthyl- et bis(phospholure)-. Ces derniers permettent des synthèses de tris(phosphamétalloène) « auto-templées » par un précurseur de phosphamétalloène comme [FeCp*Cl.TMEDA].

Mais seule une faible partie des possibilités synthétiques de ces composés semble avoir été explorée. La possibilité d'obtenir des ligands pinceurs, macrocycles ou polymères rédox actifs, via par exemple l'obtention d'analogues cobaltocènes, est prometteuse. Des motifs multidentés aux capacités coordinantes simplement modulables pourraient alors s'appliquer dans diverses synthèses « templates » sophistiquées, comme celles des caténanes et rotaxanes.^{100,101}

L'activation des deux fonctions alcools de **IV-53** ou **IV-54** promet également un très vaste champ d'applications, aux vues de possibilités offertes par le cation phospharuthénocène méthylum **II-9**. La méthode de synthèse de macrocycle phosphoré de Matano,¹⁹ qui s'appuie sur des 2,5-di(hydroxyméthylène)phospholes, pourrait ainsi potentiellement être appliquée aux phosphamétalloènes :

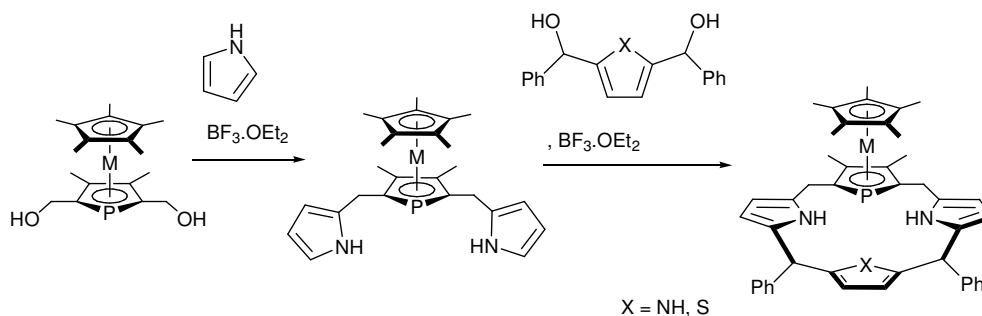


Schéma IV-44

Les entités phosphamétallocène-*bis*(phospholure), dont on montrera la capacité à former aussi des macrocycles dans le chapitre suivant, sont comme on l'a dit des points de départ intéressants pour envisager la formation de polymères de phosphamétallocènes. Notamment, Curtis¹⁰² a décrit la polymérisation d'entités arènes-*bis*(cyclopentadiénure) avec FeI_2 , obtenant ainsi des polymères π -conjugués à base de motifs ferrocènes (Schéma IV-45).

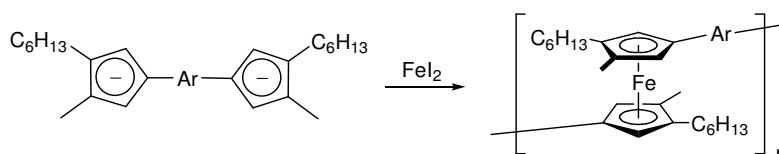


Schéma IV-45

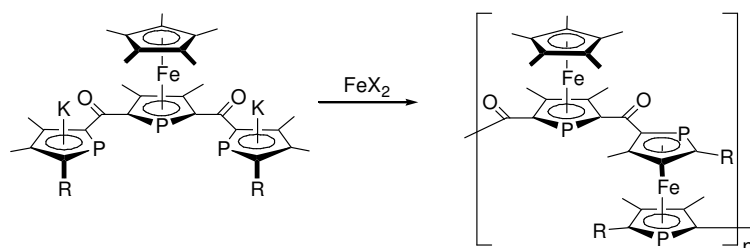


Schéma IV-46

Des esters énantiopurs pourraient également être mis à profit pour résoudre le *tris*(phosphaferrocène) *rac* IV-68 obtenu :

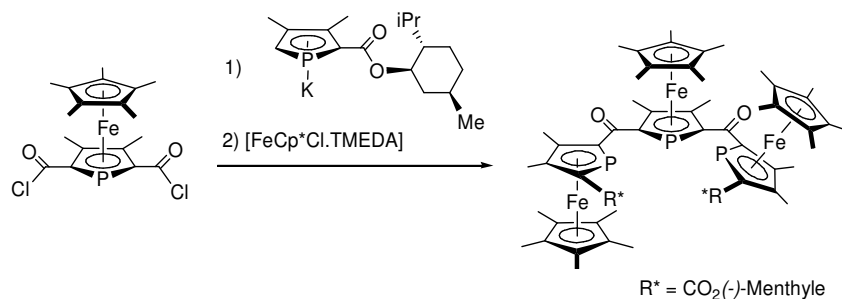


Schéma IV-47

Enfin, la double 2,5-acylation des phospholures mise au point dans ce chapitre est elle aussi une voie d'accès potentielle à des ligands pinceurs. Par exemple, en l'appliquant à un 2-(halogénocarbonyl)-

phosphamétallocène énantio pur du type de ceux décrits au chapitre II, on pourrait ainsi avoir accès à des ligands tridentes anioniques énantio purs C_2 symétriques (Schéma IV-48).

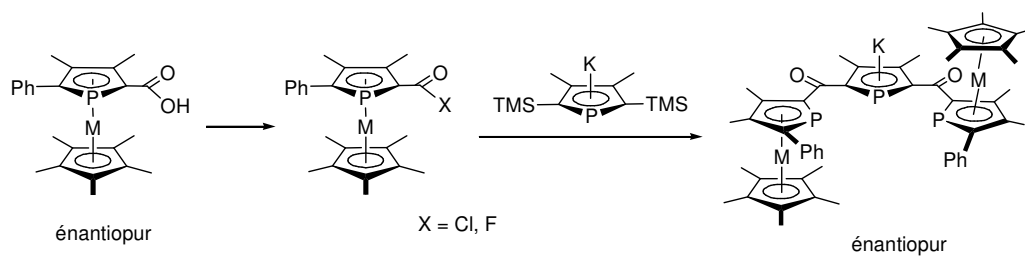


Schéma IV-48

F. Références

- (1) Nishiyama, H.; Kondo, M.; Nakamura, T.; Itoh, K. *Organometallics* **1991**, *10*, 500-508.
- (2) Evans, D. A.; Murry, J. A.; Kozlowski, M. C. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5814-5815.
- (3) Evans, D. A.; Wu, J.; Masse, C. E.; MacMillan, D. W. C. *Organic Letters* **2002**, *4*, 3379-3382.
- (4) Evans, D. A.; Masse, C. E.; Wu, J. *Organic Letters* **2002**, *4*, 3375-3378.
- (5) Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Kofron, W. G.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Chemical Communications* **2001**, 1780-1781.
- (6) Melaiye, A.; Simons, R. S.; Milsted, A.; Pingitore, F.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, *47*, 973-977.
- (7) Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 6008-6020.
- (8) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stromberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8728-8740.
- (9) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chemical Communications* **1998**, 849-850.
- (10) Benito-Garagorri, D.; Becker, E.; Wiedermann, J.; Lackner, W.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kisala, J.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 1900-1913.
- (11) Mazet, C.; Gade, L. H. *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 1759-1767.
- (12) Inoue, M.; Suzuki, T.; Nakada, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1140-1141.
- (13) Inoue, M.; Nakada, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 252-255.
- (14) Gao, M. Z.; Kong, D. Y.; Clearfield, A.; Zingaro, R. A. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 5649-5652.
- (15) Le Floch, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 627-681.
- (16) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 201-213.
- (17) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857.
- (18) Morales-Morales, D. J., C.M., *The chemistry of pincer Compounds*; Elsevier, 2007.
- (19) Matano, Y.; Imahori, H. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1193-1204.
- (20) Jang, Y. S.; Kim, H. J.; Lee, P. H.; Lee, C. H. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 2919-2923.
- (21) Nguyen, L. T.; Senge, M. O.; Smith, K. M. *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 998-1003.
- (22) Paine, J. B.; Kirshner, W. B.; Moskowitz, D. W.; Dolphin, D. *Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41*, 3857-3860.
- (23) Zhang, E. X.; Wang, D. X.; Zheng, Q. Y.; Wang, M. X. *Organic Letters* **2008**, *10*, 2565-2568.
- (24) Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Talley, J. M.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1276-1278.
- (25) Avarvari, N.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Science* **1998**, *280*, 1587-1589.
- (26) Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 2109-2118.
- (27) Tarazona, M. P.; Boileau, S.; Deleuze, A.; Saiz, E.; Sanchez, E.; Diazcalleja, R.; Riande, E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5020-5025.
- (28) Poornesh, P.; Hegde, P. K.; Umesh, G.; Manjunatha, M. G.; Manjunatha, K. B.; Adhikari, A. V. *Optics and Laser Technology*, *42*, 230-236.
- (29) Byrne, P. D.; Muller, P.; Swager, T. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 10596-10604.
- (30) Gidron, O.; Diskin-Posner, Y.; Bendikov, M. *Journal of the American Chemical Society*, *132*, 2148.
- (31) Salzner, U. *Journal of Physical Chemistry A*, *114*, 5397-5405.
- (32) Hissler, M.; Lescop, C.; Reau, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2482-2487.
- (33) Fagan, P. J.; Nugent, W. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-9.
- (34) Nief, F.; Turcitu, D.; Ricard, L. *Chemical Communications* **2002**, 1646-1647.

- (35) Graule, S.; Rudolph, M.; Vanthuyne, N.; Autschbach, J.; Roussel, C.; Crassous, J.; Reau, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3183.
- (36) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Matsutani, Y.; Imahori, H. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 5792-5795.
- (37) Yamaguchi, S.; Jin, R. Z.; Tamao, K.; Sato, F. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 10060-10062.
- (38) Markl, G.; Potthast, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **1967**, *6*, 86.
- (39) Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1167-1168.
- (40) Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 1014-1019.
- (41) Ogasawara, M.; Ito, A.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 2715-2718.
- (42) Zhang, L. Z.; Hissler, M.; Bu, H. B.; Bauerle, P.; Lescop, C.; Reau, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5369-5376.
- (43) Hay, C.; Fave, C.; Hissler, M.; Rault-Berthelot, J.; Reau, R. *Organic Letters* **2003**, *5*, 3467-3470.
- (44) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (45) Loschen, R.; Loschen, C.; Frank, W.; Ganter, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 553-561.
- (46) Sava, X.; Mezailles, N.; Maigrot, N.; Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4205-4215.
- (47) Carmichael, D.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Organometallics* **2007**, *26*, 2964-2970.
- (48) de Talance, V. L.; Hissler, M.; Zhang, L. Z.; Karpati, T.; Nyulaszi, L.; Caras-Quintero, D.; Bauerle, P.; Reau, R. *Chemical Communications* **2008**, 2200-2202.
- (49) Scheibitz, M.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Wagner, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2049-2053.
- (50) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3556-3559.
- (51) De Lauzon, G.; Deschamps, B.; Mathey, F. *Nouveau Journal de Chimie* **1980**, *4*, 683.
- (52) Nesmeyanov, A. N.; Leonova, E. V.; Kochetkova, N. S.; Malkova, A. I.; Makarovskaya, A. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *96*, 275-278.
- (53) Carmichael, D.; Le Floch, P.; Le Goff, X. F.; Piechaczyk, O.; Seeboth, N. *Chemistry-a European Journal, sous presse* **2010**.
- (54) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 98-100.
- (55) Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organic Letters* **2002**, *4*, 1245-1247.
- (56) Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977-1979.
- (57) Toullec, P. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2002**.
- (58) Melaimi, M. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau* **2003**.
- (59) Escobar, A.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1887-1891.
- (60) Klankermayer, J.; Carmichael, D. *résultats non publiés* **2002**.
- (61) Duan, Z.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 450-453.
- (62) Mathey, F. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 954-960.
- (63) Kornich, J.; Haubold, S.; He, J.; Reimelt, O.; Heck, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *584*, 329-337.
- (64) Heck, J.; Kornich, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *543*, 153-163.
- (65) Wessel, J.; Behrens, U.; Lork, E.; Mews, R. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 443-446.
- (66) Wessel, J.; Lork, E.; Mews, R. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 2376-2378.
- (67) Visseaux, M.; Nief, F.; Ricard, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *647*, 139-144.
- (68) van Zutphen, S.; Mora, G.; Margarit, V. J.; Le Goff, X. F.; Carmichael, D.; Le Floch, P. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 1734-1737.
- (69) Escobar, A.; Mathey, F. *Organometallics*, *29*, 1053-1056.

- (70) Dilman, A. D.; Levin, V. V.; Karni, M.; Apeloig, Y. *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 7214-7223.
- (71) Grundy, J.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7716-7717.
- (72) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.
- (73) Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 3647-3658.
- (74) Damrauer, R.; Crowell, A. J.; Craig, C. F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10759-10766.
- (75) Ignatyev, I. S.; Schaefer, H. F. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 7665-7671.
- (76) Cossi, M.; Adamo, C.; Barone, V. *Chemical Physics Letters* **1998**, *297*, 1-7.
- (77) Carmichael, D.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2004**, 1144-1145.
- (78) Cabon, Y.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Organometallics* **2007**, *26*, 5468-5472.
- (79) Burney, C.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Green, J. C.; Mathey, F.; Ricard, L. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 5381-5390.
- (80) Burney, C.; Carmichael, D.; Forissier, K.; Green, J. C.; Mathey, F.; Ricard, L. *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 2567-2573.
- (81) Feher, R.; Kohler, F. H.; Nief, F.; Ricard, L.; Rossmayer, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 4606-4610.
- (82) Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *524*, 293-297.
- (83) Gilbertson, S. R.; Genov, D. G.; Rheingold, A. L. *Organic Letters* **2000**, *2*, 2885-2888.
- (84) Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Inorganic Syntheses* **1992**, *29*, 116.
- (85) Delauzon, G.; Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 994-1000.
- (86) De Lauzon, G.; Mathey, F. In *Organometallic syntheses*; Eisch, R. B. K. a. J. J., Ed. New York, 1986; Vol. 3.
- (87) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *119*, 165-169.
- (88) Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A.; Ricard, L. *Organometallics* **1982**, *1*, 312-316.
- (89) Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3252-3259.
- (90) Bashilov, V. V.; Ginzburg, A. G.; Smol'yakov, A. F.; Dolguschin, F. M.; Petrovskii, P. V.; Sokolov, V. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 4121-4123.
- (91) Pyykko, P.; Atsumi, M. *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15*, 186-197.
- (92) Carmichael, D.; Goldet, G.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Stankevici, M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 5492-5502.
- (93) Herbert, D. E.; Mayer, U. F. J.; Manners, I. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 5060-5081.
- (94) Bellas, V.; Rehahn, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 5082-5104.
- (95) Whittell, G. R.; Manners, I. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3439-3468.
- (96) Hudson, R. D. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637*, 47-69.
- (97) Clochard, M.; Duffy, M. P.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 567-570.
- (98) Dupuis, A.; Gouygou, M.; Daran, J. C.; Balavoine, G. A. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1997**, *134*, 357-363.
- (99) Mathey, F.; Mercier, F. *Heteroatom Chemistry* **1990**, *1*, 187-190.
- (100) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Durot, S.; Frey, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Lock, C. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 315-328.
- (101) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Mangano, C.; Pallavicini, P. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 488-493.
- (102) Southard, G. E.; Curtis, M. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5618-5620.

Chapitre V

Macrocycles à base de phosphamétalloènes

A. Introduction^a

A.1. Macrocycles

En chimie de coordination, on nomme habituellement « macrocycle » un ligand multidentate cyclique comportant au moins trois atomes donneurs compris dans un cycle à neuf chaînons ou plus.¹ Les capacités de coordination exacerbées de ces cycles sont connues sous le nom d'« effet macrocycle »² qui est un cas particulier et renforcé de l'effet chélatant. Ces « effets » sont la traduction de l'avantage entropique évident que présente un ligand multidentate par rapport à plusieurs ligands monodentes à donneurs identiques, quant à la stabilité des complexes formés. Cet effet est particulièrement intéressant pour former des complexes stables avec des atomes donneurs peu usuels pour un métal donné.

Les macrocycles présentent une « poche » dont la taille est définie, ce qui leur confère un paramètre de sélectivité supplémentaire par rapport à un ligand multidentate « ouvert ». Par exemple, si les éthers simples forment des complexes peu stables avec les ions des métaux alcalins, les éthers couronnes se coordinent fortement (et spécifiquement suivant leur taille) à Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ .^{3,4} Cette analyse simple doit être relativisée par des notions de rigidité et de forme des ligands multidentates et des macrocycles, qui déterminent également la versatilité de ces ligands. Mais si leur géométrie et leur propriétés électroniques leur confèrent des affinités particulières, les macrocycles s'avèrent souvent être des ligands extrêmement versatiles. Une famille de macrocycles « rigides » (car

^a Cette introduction n'a pas pour prétention de passer en revue l'ensemble de la chimie des macrocycles. Pour rester cohérents avec nos objectifs synthétiques, nous nous concentrerons ici sur les ligands (essentiellement phosphorés) comportant un seul macrocycle, laissant de côté les cryptants et autres molécules cages.

aromatiques) comme les porphyrines a été décrite sous forme de complexe avec quasiment tous les métaux.⁵

Il est particulièrement intéressant d'incorporer des ligands faibles σ -donneurs comme les phosphamétalloènes dans ce genre de structures. On pourrait alors exploiter au maximum leurs propriétés électroniques (π -acceptrices) et géométriques tout en garantissant la stabilité des complexes au cours, par exemple, d'un cycle catalytique. La gamme de métaux accessibles à la coordination serait probablement étendue, en particulier aux métaux durs. De plus, un des intérêts majeurs des macrocycles est souvent la richesse de leur chimie d'oxydoréduction. Or, un des potentiels fondamentaux des phosphamétalloènes (et des métalloènes en général) est justement leur capacité à générer des ligands redox actifs.

A.2. Macrocyclus phosphorés

Les phosphines et autres dérivés du phosphore sp^3 ont été largement incorporés dans des macrocycles depuis les années 70.⁶⁻⁸ Cependant, ces ligands présentent un certain nombre de caractéristiques indésirables. Premièrement, la haute barrière d'inversion des phosphines classiques (de l'ordre de 30 kcal.mol⁻¹)⁹ implique que ces macrocycles sont souvent obtenus sous forme de mélanges de diastéréoisomères, ce qui rend les synthèses peu économiques en atomes et donne souvent des produits difficilement séparables.^{10,11} De plus, les phosphines ont en général un fort potentiel coordinant. La force et le nombre des liaisons phosphine-métal posent souvent des problèmes de libération du macrocycle dans les synthèses effectuées par effet template qui sont largement répandues.¹¹⁻¹⁵

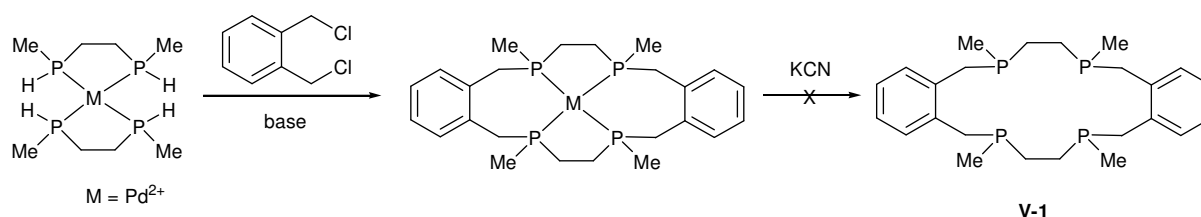


Schéma V-1 : Exemple de synthèse par effet template

Les phosphines étant également de bons σ -donneurs, on peut imaginer qu'un trop grand nombre de ce type de donneurs coordonnés au même métal puisse provoquer la dégradation du ligand lui-même (le macrocycle) par activation C-H.¹⁶

Il est donc intéressant de considérer les macrocycles à base de quatre unités phospholes^{17,18} obtenues par Mathey. Bien que plus accepteur que la plupart des phosphines, le phosphole présente également un phosphore sp^3 , mais assez inversible (sa barrière d'inversion est d'environ 16 kcal.mol⁻¹)¹⁹ ce qui permet potentiellement d'éviter les problèmes de séparation de diastéréoisomères. Cependant, ces macrocycles ne présentent pas de réelle « cavité » : les trois liaisons σ P-C autour du phosphore étant inscrites dans un cycle, les paires libres des phosphores ne se dirigent pas vers le même endroit. Ces produits ont donc tendance à se comporter comme des ligands bidentes (Figure V-1).¹⁸

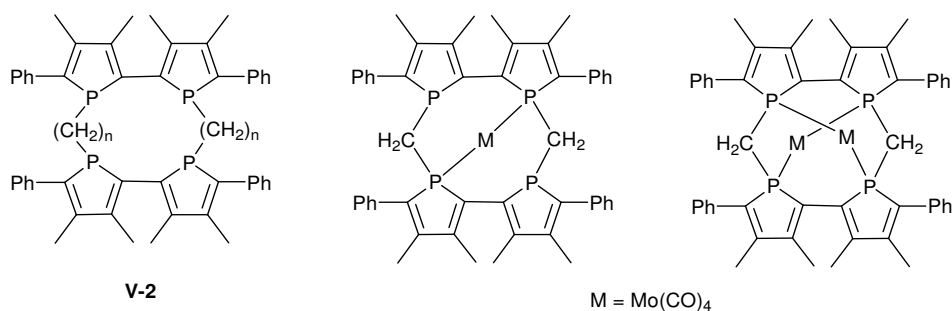


Figure V-1

Des macrocycles entièrement délocalisés à base de phospholes ont également été obtenus, le premier par condensation de Wittig à partir d'un *bis*(2-formyl-phosphole),²⁰ (sans que sa chimie de coordination soit explorée, Schéma V-2) ; mais les avancées les plus importantes dans ce domaine sont probablement les travaux récents du groupe de Matano,²¹ qui ont permis la synthèse de calixpyrroles,^{22,23} calixphyrins^{24,25} et porphyrines²⁶ hybrides contenant un motif phosphole (Schéma V-3). Le phosphore n'interagit que faiblement avec le système délocalisé (le macrocycle peut être aromatique^{23,26}) à travers la liaison P-C exocyclique et il peut diriger sa paire libre vers l'intérieur de la cavité (en s'écartant légèrement du plan du macrocycle), comme les autres donneurs du macrocycle.

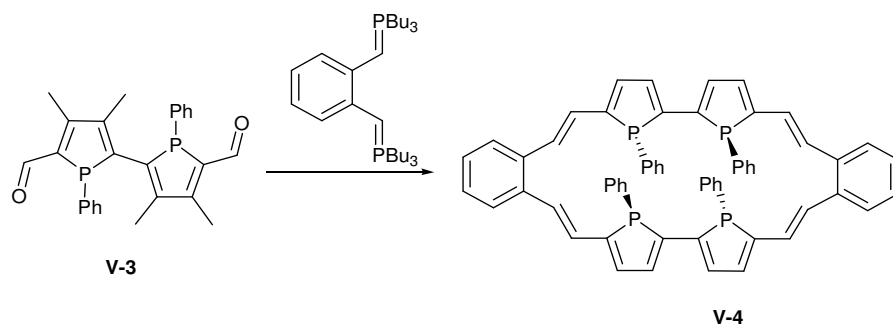


Schéma V-2

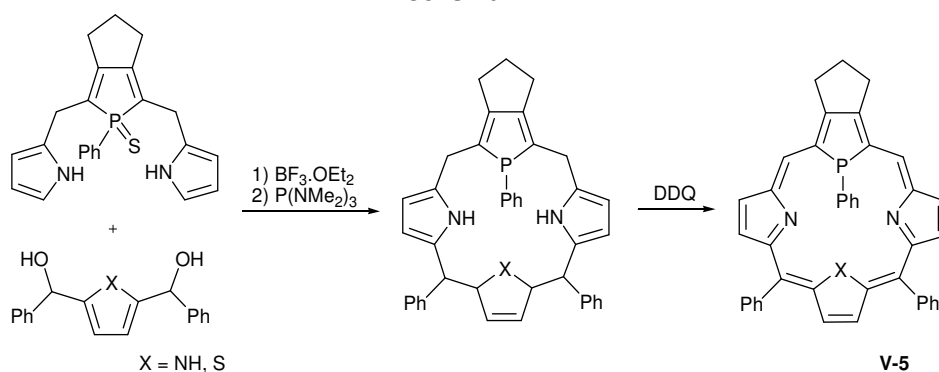


Schéma V-3

La coordination à un métal du groupe 10 à l'état d'oxydation (0) réduit le macrocycle **V-5**, ce qui provoque sa désaromatisation et mène au complexe M(II) correspondant (Schéma V-4).²⁷ Cette réactivité laisse entrevoir des propriétés oxydo-réductrices très intéressantes pour ce type de système. Les mesures par voltamétrie cyclique et les calculs DFT montrent en effet que le gap HOMO-LUMO est significativement réduit dans **V-5** (2.59 eV) par rapport à la tétraphénylporphyrine (2.94 eV).^{26,28}

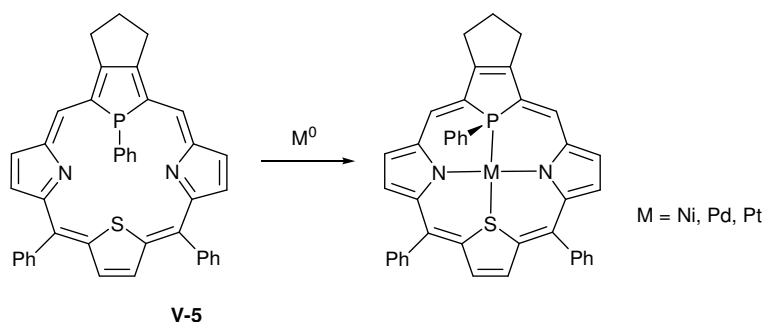


Schéma V-4

A notre connaissance, les seuls macrocycles à donneurs phosphores sp^2 sont des multi-phosphinines reliées par des ponts silicium^{29,30} et silicium-éther^{31,32} (Figure V-2).^a Le pont silicium autorise la délocalisation électronique entre plusieurs phosphinines par hyperconjugaison, mais est *a priori* fragile vis-à-vis de la protodésilylation. Le potentiel de ces ligands en chimie de coordination est confirmé par l'étude de leur réduction, ainsi que par celle de ligands libres plus simples comportant deux³⁴⁻³⁷ unités phosphinines.^b Par exemple, **V-7** peut subir une réduction monoélectronique quand il est coordonné à l'or (I)⁴¹ et des réductions mono- et di-électroniques coordonné au rhodium (I).⁴²

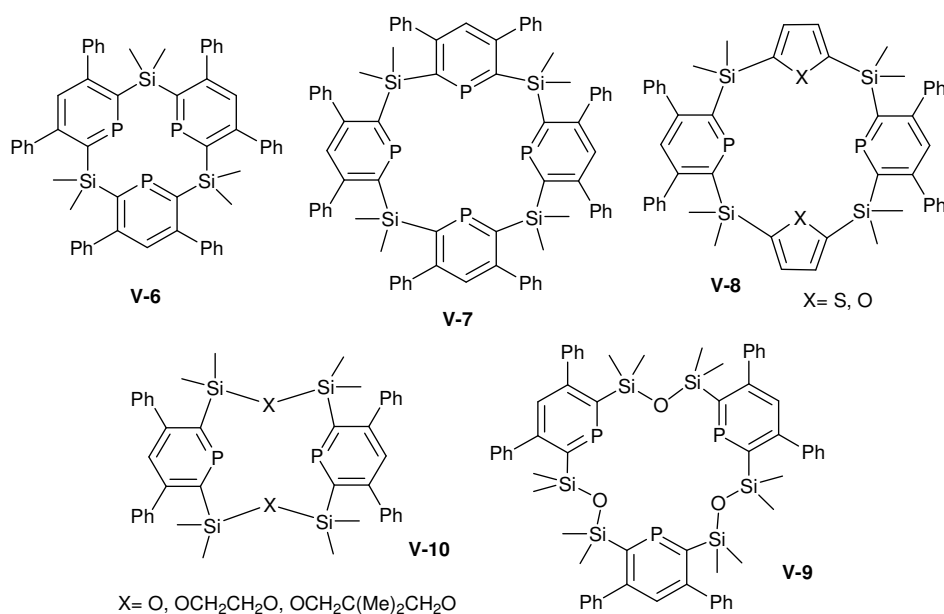


Figure V-2

^a Notons que Märkl décrit la synthèse de calixpyrroles et porphyrines partiellement phosphorées au niveau des positions « méso », c'est-à-dire comportant des hétérocycles élémentaires pontés par des phosphores (sp^2 ou sp^3).³³

^b Plus généralement, les dérivés du phosphore sp^2 délocalisés peuvent souvent être réduits en radicaux-anions, par exemple les phosphaalcènes-aryle,³⁸ les phosphafulvènes,³⁹ ou les phosphaaillènes.⁴⁰

A.3. Cible

Les macrocycles les plus développés sont à base d'azote sp^2 , souvent incorporé dans des cycles à cinq chaînons, dont les pyrroles fournissent le plus d'exemples (calixpyrroles, porphyrines, ...). Or, il n'existe qu'un type (Figure V-2) de macrocycles à base de phosphores sp^2 présentant une réelle « cavité » et aucun comportant le phosphore dans un cycle à cinq chaînons.

Les 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétalloènes (**IV-51** M=Ru et **IV-52** M=Fe) permettent d'envisager la synthèse de tels macrocycles à base de phosphores sp^2 . L'idée de construire des phosphamétalloènes bifonctionnels pour former des macrocycles a d'ailleurs été proposée dans la littérature,⁴³ mais sans résultats. Au vu des succès obtenus dans la synthèse des phosphamétalloènes bidentes et tridentes (chapitre III et IV), la cible naturelle de notre chimie est dans un premier temps un macrocycle à ponts cétones dont les entités phospholyles seraient soit sous forme phospholure, soit sous forme phosphamétalloène :

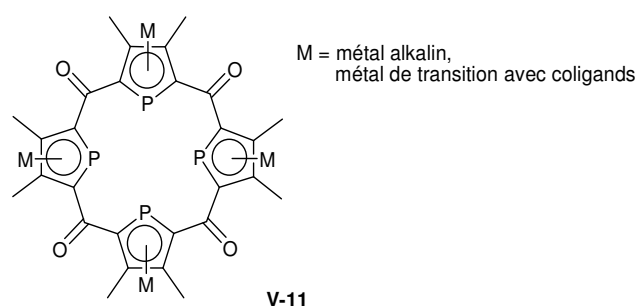


Figure V-3

Un tel cycle aurait l'intérêt d'être composé entièrement d'atomes donneurs et de ponts sp^2 , de comporter des phosphores inscrits dans des cycles à 5 chaînons aromatiques et d'être grossièrement de la même taille (16 chaînons) qu'une porphyrine. Les liaisons autour du phosphore sont cependant plus longues et forment un angle plus petit que dans le cas de l'azote, ce qui devrait probablement diminuer la taille de la cavité ; ceci pourrait être en partie compensé par la largeur plus importante du phospholyle^a et donc un squelette de macrocycle plus large.

Par rapport aux macrocycles *multi*(phosphinine) (Figure V-2), une structure *tetrakis*(phospholyl)-5,10,15,20-teraoxocalixphyrins (Figure V-3) aurait par ailleurs l'intérêt de permettre une certaine délocalisation inter-phosphole à travers le pont sp^2 , tout en conservant une possibilité de rotation autour de la liaison phosphole-cétone (permettant par exemple au ligand d'adopter une conformation plane ou cavitante en fonction du rayon du métal coordonné). De plus, le pont silane étant sensible à la protodésilylation, un pont cétone devrait améliorer la solidité du squelette ; sinon, une réduction de la cétone est également envisageable. A plus long terme, de tels macrocycles seraient d'ailleurs des précurseurs idéaux pour la préparation de tetraphosphaporphyrines, *via* des modifications rédox.

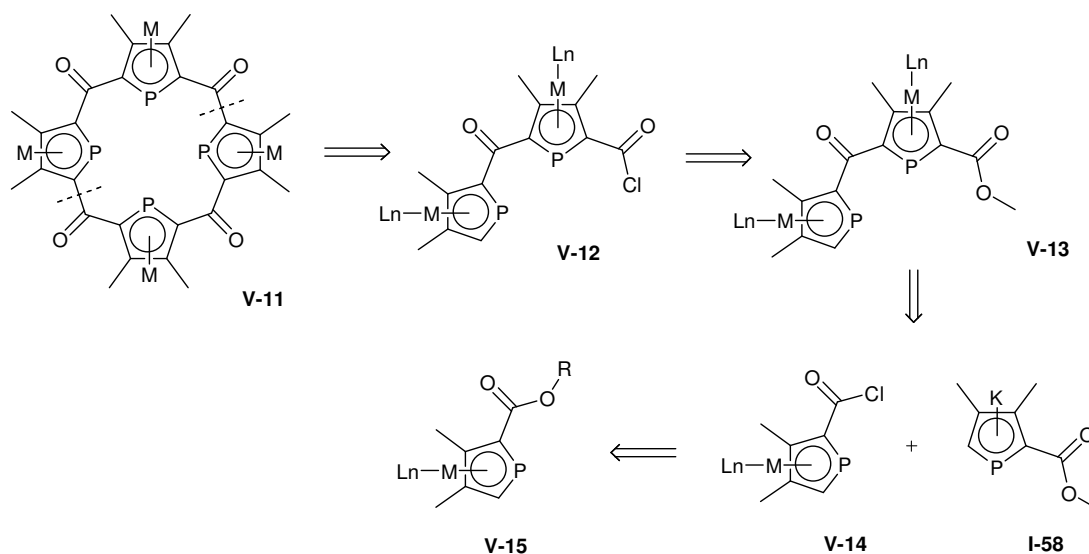
^a Le calcul (B3LYP/6-31g*) du phospholure et du pyrrolure simples présenté au chapitre I (partie A) indique 2.51 Å entre les carbones en α de l'hétéroatome dans le phospholure contre 2.16 Å dans le pyrrolure.

B. Macrocycle *tétrakis*(phospholyle) : analyse rétrosynthétique

Les résultats présentés aux chapitres III et IV exposent la synthèse de structure contenant deux ou trois motifs phospholyles par couplage d'une unité phosphamétalloène avec un ou deux anions phospholures, c'est-à-dire des couplages qu'on peut nommer « 1+1 » et « 1+2 ». On peut *a priori* envisager la synthèse d'un macrocycle *tétrakis*(phospholyle) en mode « 2+2 » ou « 3+1 ». Trois stratégies paraissent alors envisageables.

B.1. Voie « 2+2 »

L'approche la plus convergente qu'on puisse imaginer consiste à construire un *bis*(phosphamétalloène) apte à se coupler sur lui-même par acylation de Friedel et Crafts. Cette approche, bien qu'inconcevable avec des métalloènes normaux en raison de l'effet désactivant du groupe acyle, serait éventuellement possible ici. En effet, l'atome de phosphore capte transitoirement le cation acyle arrivant sur le phosphamétalloène avant de le diriger sur la position 2 ; ceci permet la 2,5-diacylation des phospharuthénocènes (cf. chapitre IV, § A.2).⁴⁴ La chimie des 2-ester-phosphamétalloènes développée aux chapitres II et IV semble pouvoir donner accès aux précurseurs adaptés :



L'intermédiaire **V-13** paraît réellement accessible, à partir d'un 2-(chlorocarbonyl)-phosphamétalloène **V-14** non substitué en position 5, qu'on couplerait avec le 2-ester-phospholure **I-58**. Cependant, nos tentatives d'obtention de *bis*(phosphamétalloènes) par acylation de Friedel et Crafts sont infructueuses (cf. chapitre III, § B.1), car la structure cétone-*bis*(phosphamétalloène) s'avère être fragile vis-à-vis des protons libérés pendant la substitution. Une telle approche n'a donc pas été mise en œuvre.

B.2. Voies « 3+1 »

La structure 2,5-*bis*(2'-acyl-phospholure)-phosphamétalloène obtenue au chapitre IV peut *a priori* conduire à des macrocycles soit *via* des *tris*(phosphamétalloène) élaborés par la suite, soit comme « *bis*(nucléophile) » pour fermer le macrocycle directement. La première voie (section B.2.1)

consisterait par exemple en l'élaboration d'un 5',5''-diester-*tris*(phosphamétalloène) de type **IV-68** en 5',5''-di(chlorocarbonyl)-*tris*(phosphamétalloène) correspondant, suivi de réaction avec un « *bis*(nucléophile) ». Ce « *bis*(nucléophile) » serait un anion phospholure, espèce favorable à la double acylation en positions 2 et 5 par réaction avec des fonctions chlorures d'acyles (Schéma V-6). La deuxième voie (section B.2.2) envisage la réaction directe du phosphamétalloène-*bis*(phospholure) avec un cycle phospholye « *bis*(électrophile) » tel qu'un 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétalloène comme **IV-51** ou **IV-52** (Schéma V-8).

B.2.1. Fermeture d'un macrocycle à partir d'un *tris*(phosphamétalloène)

On peut imaginer une fermeture de macrocycle à partir d'un 5',5''-di(chlorocarbonyl)-*tris*(phosphamétalloène) par un phospholure non substitué qui opérerait une double séquence attaque/migration [1,5]/déprotonation sur les fonctions acyles :

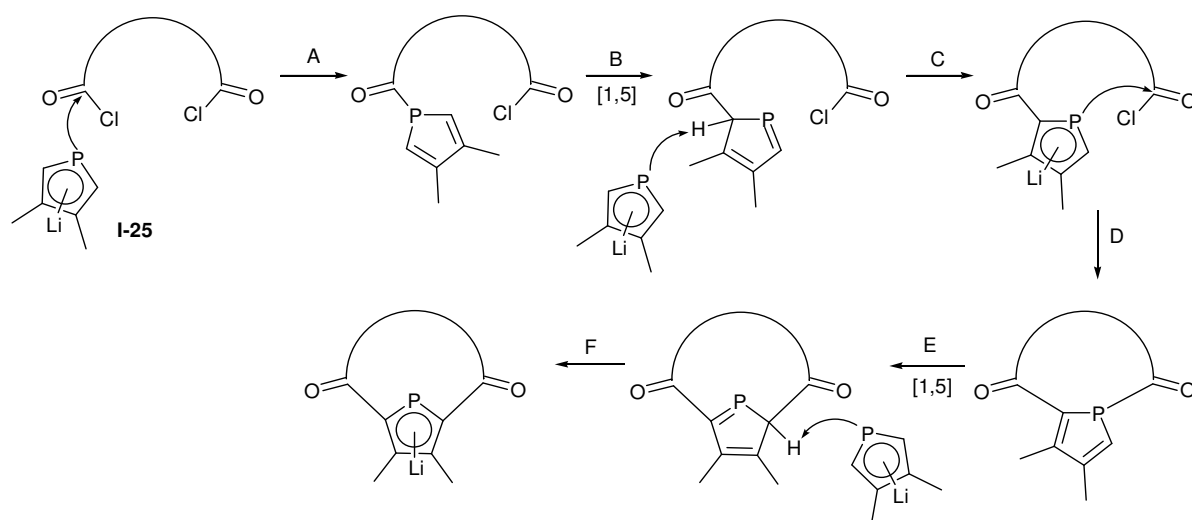


Schéma V-6

Cela mène au schéma rétrosynthétique suivant (Schéma V-7), qui s'appuie sur le 5',5''-diester-*tris*(phosphamétalloène) **IV-68** obtenu au chapitre précédent.

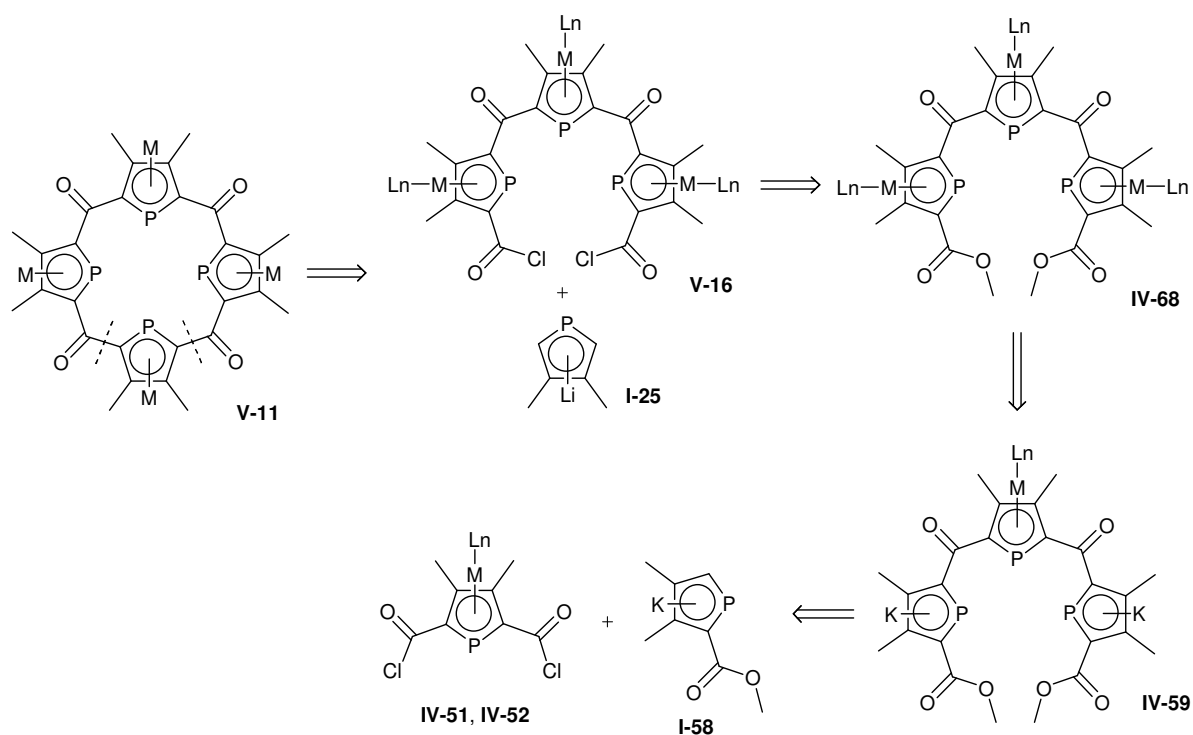


Schéma V-7

Cependant, l'hydrolyse des esters de **IV-68** apparaît délicate. Les conditions acides dures (TFA 95%, 60°C, 3h, utilisées pour hydrolyser 2,5-diester-phosphamétalloènes **IV-42** et **IV-43**) coupent les ponts cétoniques : on voit en RMN ^{31}P et MS des composés correspondants à des *mono*(phosphamétalloène). Un réactif neutre comme le TMSI⁴⁵ a donné des résultats encourageants, et on pourrait également envisager l'utilisation d'esters très facilement hydrolysables, comme le *tert*-butoxycarbonyl (boc).⁴⁶ Cependant, cette voie de synthèse comporte d'autres obstacles :

- la fermeture proposée (Schéma V-6) semble délicate étant donnée la réactivité potentiellement complexe des intermédiaires, surtout en ce qui concerne la synchronisation de la seconde attaque nucléophile (étapes B, C et D). Cette approche nécessitant deux fonctions acyles dans la même zone de l'espace après l'étape A, le second phospholure pourrait (au lieu de jouer le rôle de base, étape C) soit attaquer la seconde fonction chlorure d'acyle, soit attaquer la fonction acyl-phosphole pour conduire à une 6,6'-bis(phosphole)- δ -lactone (chapitre IV, § D.1.1).⁴⁷
- La gêne stérique entre les Cp* dans le *tris*(phosphamétalloène)-diester **IV-68** obtenu au chapitre IV empêche la coplanéité des cycles phospholyles. Ceci pourrait également poser des problèmes pour fermer le cycle.

Pour ces raisons, cette approche n'a également pas été poursuivie.

B.2.2. Fermeture d'un macrocycle à partir d'un 2,5-bis(2'-acyl-phospholure)-phosphamétalloène

Une autre approche possible, exploitant aussi les propriétés de migration des acyles sur les phospholes, serait de coupler directement un phosphamétalloène-bis(phospholure) avec un di(chlorure d'acyle) comme **IV-51** ou **IV-52** (Schéma V-8). Si on imagine un réarrangement

sigmatropique d'un macrocycle intermédiaire à 14 chaînons **V-18** suivi d'une double déprotonation, on pourrait avoir accès à une structure *bis*(phosphamétallocène)-*bis*(phospholure) **V-17** :

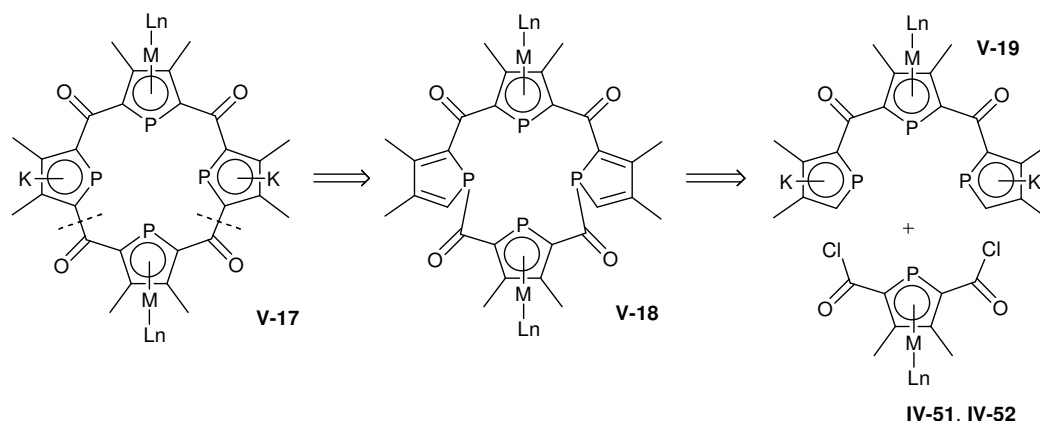


Schéma V-8

Cette approche est détaillée dans ce qui suit. Notons que sa réussite suppose :

- que la fermeture du cycle soit favorisée par rapport à la polymérisation, ce qui impose souvent une haute dilution.
- que la structure de départ *tris*(phospholyle) **V-19** puisse accommoder des géométries assez différentes, à 14 chaînons (**V-18**) et à 16 chaînons (**V-17**).
- que la migration des deux fonctions acyles sur un même cycle phosphole ne manifeste pas le degré de complexité associé aux réactions apparentées (cf. chapitre I, § B.1.2.b).

C. Obtention de macrocycles à 14 chaînons

Cette partie décrit l'obtention du macrocycle intermédiaire *bis*(phosphole) à 14 chaînons. La première étape consiste à construire un phosphamétallocène-*bis*(phospholure) de type **V-19** comportant des groupements en 5' et 5'' aptes à permettre la migration des acyles. Le groupement le plus évident est l'hydrogène, mais les résultats du chapitre précédent suggèrent que les groupements silyles devraient également être de bons candidats.

C.1. Synthèse de phosphamétallocène-*bis*(phospholure) adaptés à la préparation de macrocycles à phosphores sp^2

C.1.1. Substituants 5',5''-hydrogène

La synthèse la plus évidente est de partir d'un *bis*(phospholure) **V-19** non substitué en positions 5' et 5'', qui conduirait à un macrocycle à 14 chaînons **V-18**, à partir duquel la migration [1,5] des acyles en présence de base donnerait **V-17** (cas représenté au Schéma V-8).

Comme dans le cas du 2-chlorocarbonyl-phospharuthénocène **II-26** (chapitre III), la réaction du 2,5-di(chlorocarbonyl)-phospharuthénocène **IV-51** avec le DMPLi **I-25** génère une quantité importante de coproduits. De même, on observe en faible quantité le produit souhaité **V-19**^a

^a $\delta^{31}\text{P}$ (THF) : 107.4 (d, $J_{\text{PP}} = 17.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 38.9$ Hz, 2P) ; 2.4 (t, $J_{\text{PP}} = 17.8$ Hz, 1P)

(Schéma V-9). Etant donnée ici l'importance rétrosynthétique de ce composé, nous avons cherché à améliorer sa synthèse.

L'ajout lent du phospholure **I-25** sur une solution de **IV-51** à -78°C s'est montrée assez efficace. L'abaissement de la température permet de ralentir la migration [1,5] thermique sur le 1-acyl-phosphole formé au départ ; l'ajout lent du phospholure assure l'absence de base excédentaire en solution tant que toutes les fonctions chlorures d'acyles n'ont pas réagi, ce qui évite la réaction du produit d'arrivé **V-19** avec celles-ci, ainsi qu'une éventuelle migration [1,5] « thermodynamique » de l'acyle (favorisée par le caractère aromatique du produit après migration [1,5] et déprotonation). On obtient après lavage à l'hexane un produit d'une bonne pureté en RMN ^{31}P , avec un rendement estimé à 67 %, ce qui permet d'étudier sa réactivité (voir ci-après).

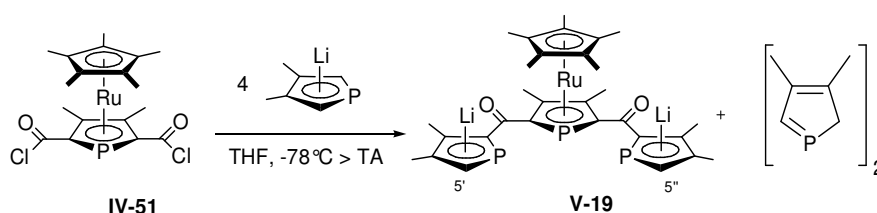


Schéma V-9

C.1.2. Substituants 5',5''-TBS

Les groupements silyles sont à nouveau de bons candidats pour notre objectif :

- Ils n'empêchent pas la migration [1,5] du groupement acyle, c'est-à-dire qu'ils ne « bloquent » pas la position 5 du phosphole quand ils y sont installés (*cf.* chapitre IV, § B.1).
- Ils sont « temporaires » : il existe de nombreuses méthodes de désilylation.
- Les 2-silyl-phospholures précurseurs sont de synthèse simple et maîtrisée, on peut les obtenir en quantité importante.^{48,49}

Les 2-silyl-phospholures **I-28** (2-TBS) et **I-29** (2-TiPS) étant aisément accessibles, notre choix s'est porté sur le groupement TBS ($\text{SiMe}_2\text{t-Bu}$), moins encombré que le TiPS et permettant donc *a priori* une désilylation plus facile. La synthèse des 5',5''-bis(2-TBS-phospholure) **V-20** et **V-21** est réalisée de la façon classique : en ajoutant **IV-51** (ou **IV-52**) sur une solution de 4 équivalents de 2-TBS-phospholure **I-28**. On obtient le phosphamétallocène-bis(phospholure) et des produits de protonation du 2-TBS-phospholure (majoritairement **I-26**, voir ci-dessous, Schéma V-10 et Schéma V-11).

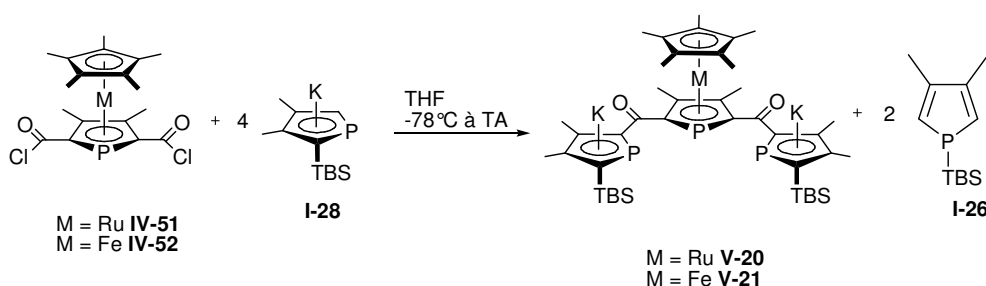


Schéma V-10

On peut réaliser cette réaction à température ambiante, mais les conditions optimales sont de procéder à l'addition du di(chlorure d'acyle) à -78°C puis de laisser remonter le milieu réactionnel à température ambiante. On purifie ce *bis*(phospholure) en le précipitant à l'hexane, le rendement en produit brut ainsi isolé sont de l'ordre de 80 % (il est alors engagé directement dans l'étape suivante, voir ci-dessous). Ce traitement permet d'ailleurs de récupérer dans les eaux mères le 1-TBS-phosphole **I-26**, qu'on peut alors redéprotoner pour régénérer la partie de **I-28** qui a simplement servi de base. L'observation du 1-TBS-phosphole **I-26**, majoritaire par rapport à ses cyclodimères de phosphole-2*H* dans le mélange final, suggère une nouvelle fois qu'il s'agit de la forme de phosphole thermodynamique (habituellement, avec d'autres groupements, ce sont les cyclodimères) :

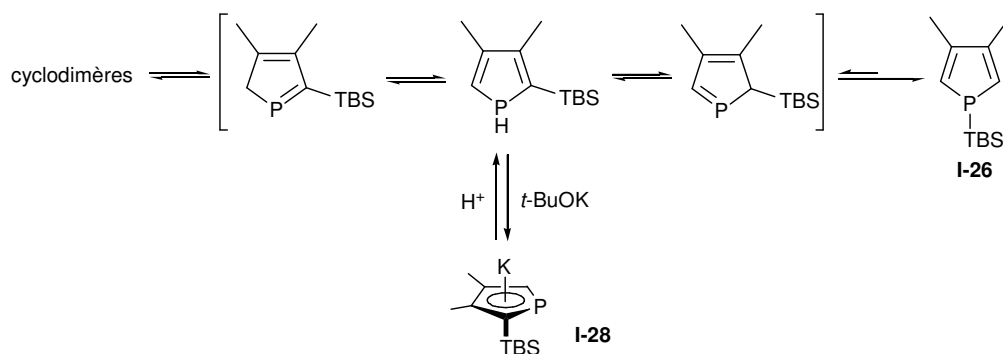


Schéma V-11

C.2. Fermeture du macrocycle

La fermeture de macrocycle envisagée s'est avérée efficace, même si les données RMN ^{31}P de ces macrocycles (Tableau V-1) sont à première vue intrigantes. En ajoutant lentement (2-3 minutes) à température ambiante un équivalent de dichlorure d'isophtaloyle **IV-55** ou de 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphamétallocène (**IV-51** ou **IV-52**) à une solution de *bis*(phospholure)-phosphamétallocène dans le THF, on forme effectivement un macrocycle *bis*(1-acyl-phosphole) à 14 chaînons (Schéma V-12). Récemment,^a nous avons observé que cette fermeture est également possible avec le 2,5-di(chlorocarbonyl)-thiophène **IV-56**. Cette fermeture de macrocycle est donc relativement versatile vis-à-vis des substituants en 5' et 5'' et du di(chlorure d'acyle) employé. Une dilution particulière ne semble pas nécessaire, ce paramètre n'ayant pas été optimisé pour ces synthèses. Ces produits n'évoluent pas en solution à température ambiante. La migration [1,5] des acyles est donc bien plus difficile que sur les 1-acyl-phospholes sans les contraintes conformationnelles engendrées par la structure macrocyclique et l'encombrement très important des substituants.

^a Résultat obtenu par Aurélie Escalé.

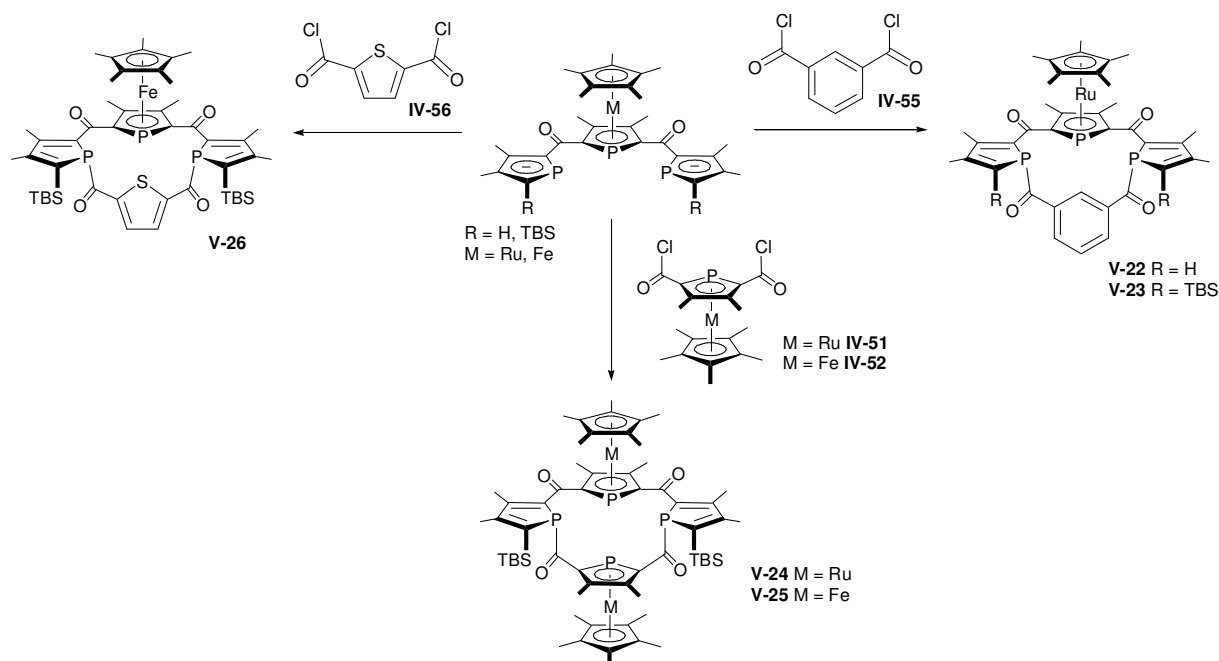


Schéma V-12

La réactivité de ces macrocycles (*cf.* § C.3 ci-après) nous a cependant rapidement conduits à abandonner la stratégie de la déprotonation d'un dérivé substitué par des groupements H en 5' et 5'' comme **V-22**. Ce dernier n'a été formé qu'à faible échelle et caractérisé par RMN ^{31}P . La synthèse des dérivés silylés **V-23**, **V-24** et **V-25** a par contre été réalisée à l'échelle préparative (**V-25** obtenu sur 1g). Ils ont été purifiés par chromatographie flash sur alumine et caractérisés par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C . Ils sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 50% sous forme de poudres stables à l'air. Des cristaux de **V-25** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation dans l'acétone :

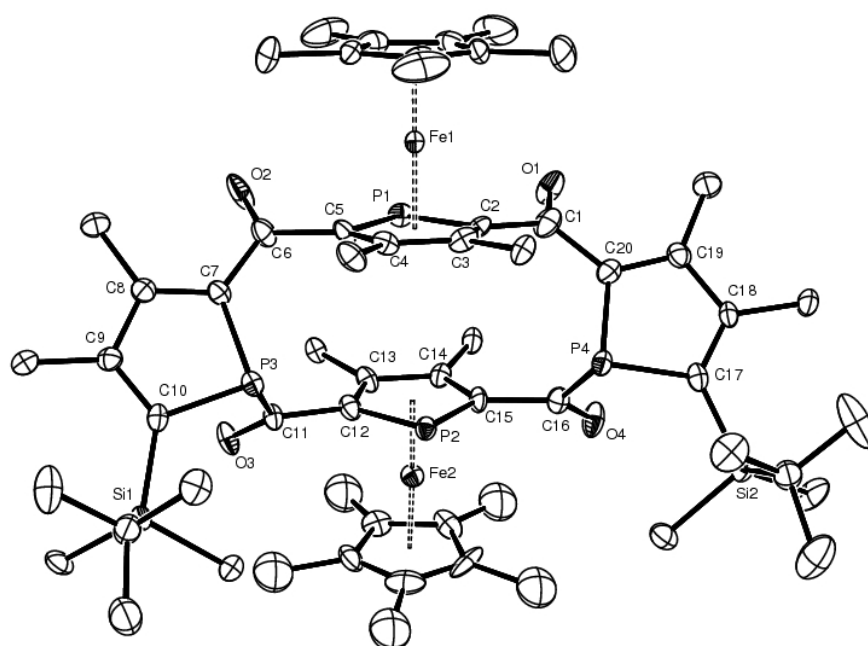


Figure V-4 : Structure RX de **V-25**. Ellipsoïdes à 30 % de probabilité. Distances et angles particuliers (deux molécules présentes dans l'unité asymétrique) : Fe(2)-P(2) 2.331(3); Fe(1)-P(1) 2.257(3); P(1)-C(5) 1.784(8); P(1)-C(2) 1.798(7); P(2)-C(15) 1.761(7); P(2)-C(12) 1.777(8); P(3)-C(10) 1.809(7); P(3)-C(7) 1.830(8); P(3)-C(11) 1.888(8); P(4)-C(17) 1.790(7); P(4)-C(20) 1.811(8); P(4)-C(16) 1.89(1); O(1)-C(1) 1.22(1); O(2)-C(6) 1.208(8); O(3)-C(11) 1.22(1); O(4)-C(16) 1.25(1); C(1)-C(2) 1.47(1); C(1)-C(20) 1.50(1); C(2)-C(3) 1.46(1); C(3)-C(4) 1.41(1); C(4)-C(5) 1.46(1); C(5)-C(6) 1.51(1); C(6)-C(7) 1.47(1); C(7)-C(8) 1.37(1); C(8)-C(9) 1.45(1); C(9)-C(10) 1.37(1); C(11)-C(12) 1.52(1); C(12)-C(13) 1.44(1); C(13)-C(14) 1.44(1); C(14)-C(15) 1.43(1); C(15)-C(16) 1.52(1); C(17)-C(18) 1.34(1); C(18)-C(19) 1.46(1); C(19)-C(20) 1.36(1) Å. Angles entre les plans phospholyles : P(1)C₄-P(3)C₄ 59.7°; P(1)C₄-P(2)C₄ 7.6°; P(2)C₄-P(3)C₄ 52.2°; P(3)C₄-P(4)C₄ 5.1°.

On observe que la géométrie des groupements acyles autour du phosphoferrocène (P1-Fe1) est presque inversée par rapport à la position classique (carbonyles en α en *trans* du phosphore, ici quasiment en *cis* : torsion P1-C5-C6-O2 = 35.0°, P1-C2-C1-O1 = 27.9°). Cette rotation augmente mécaniquement l'écartement entre P3 et P4, et permet d'accommoder cette géométrie macrocyclique à 14 chaînons. Ceci peut expliquer l'absence de couplage entre P1 et les autres phosphores en RMN ³¹P et son déplacement chimique hors du commun pour un phosphoferrocène (46.9 ppm). Ces caractéristiques RMN se retrouvent pour les autres macrocycles fermés par un cycle à 5 chaînons 2,5-diacyle (**V-24** et **V-26**, Tableau V-1). Les macrocycles fermés par un isophtaloyle (d'empattement plus petit, donc nécessitant un écartement plus faible entre P3 et P4) montrent eux des déplacements et couplages plus classiques.⁴⁶

macrocycle	Métal central initial	R (5',5'')	di(chlorure d'acyle) ajouté	δ/J_{pp} Phospholes	δ/J_{pp} PMc initial	δ/J_{pp} PMc ajouté
V-22	Ru	H	IV-55	21.9 (d, 116.3 Hz)	-33.2 (t, 116.3 Hz)	
V-23	Ru	TBS	IV-55	42.7 (d, 125 Hz)	-33.5 (t, 125 Hz)	
V-24	Ru	TBS	IV-51	70.0 (d, 102.8 Hz)	39.4 (s)	-30.1 (t, 102.8 Hz)
V-25	Fe	TBS	IV-52	70.6 (d, 100.2 Hz)	46.9 (s)	-48 (t, 100.2 Hz)
V-26	Fe	TBS	IV-56	46.2 (s)	33.1 (s)	

Tableau V-1

C.3. Réactivité élémentaire des 1-acyl-phospholes macrocycliques

La stabilité à température ambiante de ces composés est déjà un effet intéressant de la structure macrocyclique, puisqu'habituellement un 1-acyl-phosphole évolue très rapidement, même à froid, par réarrangements sigmatropiques. Un léger chauffage (60°C, 1h) du macrocycle non silylé **V-19** aboutit à sa disparition en RMN ^{31}P , tandis que les macrocycles silylés n'évoluent pas, même après 12h à 60°C. Une migration des acyles sur **V-22** semble donc possible, mais un chauffage simple ne conduit à aucun composé observable. La démarche naturelle a donc été d'essayer de favoriser cette migration par ajout d'une base, pour que la formation du phospholure soit la force motrice de la réaction. Ces tentatives ont confirmé que les carbonyles en position 1 des phospholes sont notablement électrophiles : l'ajout de *tert*-butylate de potassium ou d'un phospholure (DMPLi) sur **V-22** libère le *bis*(phospholure) de départ **V-19** (observé en RMN ^{31}P) :

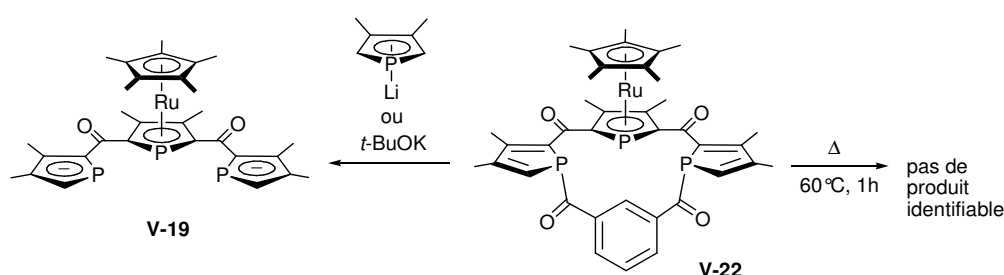


Schéma V-13

l'obtention d'un macrocycle à phosphores sp^2 par simple fermeture d'un *bis*(phospholure) non substitué en 5' et 5'' avec un di(chlorure d'acyle), suivie d'une séquence migration/déprotonation, paraît donc très difficile pour les raisons suivantes :

- L'obtention du *bis*(phospholure) **V-19** non substitué en 5 et 5' reste ardue.
- On ne peut induire par chauffage une sigmatropie [1,5] propre des fonctionnalités acyles sur le macrocycle à 14 chaînons **V-22** (ce qui aurait pu fournir un macrocycle *bis*(phosphole-2*H*) à 16 chaînons).
- L'ajout d'une base ouvre le macrocycle 1',1''-diacyl-phosphole à 14 chaînons (**V-22**), plutôt que de « tirer » la migration [1,5] comme on peut l'observer avec d'autres substituants.

Cette réactivité des 1-acyl-phospholes avec les nucléophiles avait déjà été suspectée,⁴⁷ mais pas observée directement, car les 1-acyl-phospholes ne sont en général pas stables à température ambiante. Par ailleurs, elle permet d'avancer une explication du fait qu'un seul isomère de **V-25** se forme. En effet, si on ajoute rapidement un excès du di(chlorure d'acyle) **IV-51** sur la solution du *bis*(phospholure) **V-20**, on observe deux isomères de macrocycles à 14 chaînons.^a On peut donc penser que lors d'une addition de **IV-51** plus lente et ne dépassant pas l'équivalence, l'excès de *bis*(phospholure) présent en solution peut rouvrir le macrocycle pour créer un équilibre aboutissant à l'obtention de l'isomère thermodynamiquement favorisé :

^a Le spectre RMN ^{31}P contient alors les signaux de **V-24** (cf. Tableau V-1) et un deuxième jeu de signaux apparenté : 69.8 (d, $J_{\text{PP}} = 110$ Hz), 38.0 (s), -21.6 (t, $J_{\text{PP}} = 110$ Hz) (**V-24'**).

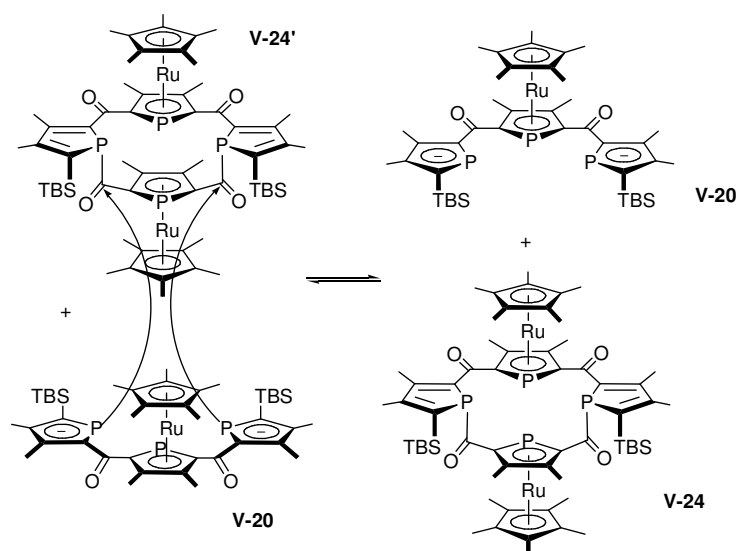


Schéma V-14

D. Obtention de macrocycles à 16 chaînons

D.1. Réarrangement des macrocycles silylés à 14 chaînons en macrocycles à 16 chaînons

Comme on l'a vu au chapitre précédent, une désilylation nucléophile (par exemple au fluorure) peut être apparentée à une déprotonation et cette méthode a même déjà été employée pour générer des anions cyclopentadiénures.⁵⁰ Pour générer un macrocycle à 16 chaînons sp^2 , la grande affinité du fluore pour le silicium pourrait donc nous permettre de résoudre le problème de compétition entre l'ouverture du macrocycle à 14 chaînons par les bases (qui jouent le rôle de nucléophile, Schéma V-13) et le mécanisme de migration [1,5]/déprotonation souhaité.

D.1.1. Macrocycle *tris*(phospholyle)

Des essais de chauffage de **V-22** avec le fluorure de tetrabutylamonium (TBAF) dans le THF à reflux se sont montrés encourageants (présence d'un produit dans la zone des phospholures diacycle, vers +200ppm, au bout de quelques heures), mais la présence d'eau (quasiment inévitable dans le TBAF) semble logiquement délétère à la formation des phospholures et ce produit est largement minoritaire. L'utilisation de KF/18C6, réactifs plus accessibles sous forme anhydre, nous a donné de bien meilleurs résultats : si on chauffe **V-22** à 100°C dans le toluène en présence d'un excès (4eq.) de KF et 18C6, on n'observe plus de macrocycle de départ dans la solution après 4h et un précipité orange se forme.

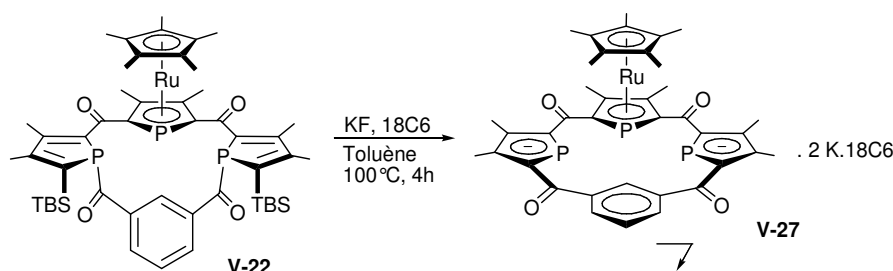


Schéma V-15

Ce précipité est quasiment insoluble dans le THF (et le toluène) mais soluble dans l'acétonitrile et le DMSO. Il est isolé par filtration après refroidissement de la solution de toluène, puis extraction à l'acétonitrile, qui permet d'éliminer l'excès de KF et les éventuels polymères. Il comporte en RMN ^{31}P deux phosphores identiques dans la zone des 2,5-diacyl-phospholure (209.2 ppm, d, $J_{\text{pp}} = 127$ Hz) couplés à un phospharuthénocène (-11.6 ppm, t, $J_{\text{pp}} = 127$ Hz). En RMN ^1H , on ne voit plus de méthyles blindés caractéristiques des groupements Me-Si. De façon intéressante, en RMN ^{13}C , les carbonyles de l'isophthaloyle sortent sous forme de doublets dans **V-22** et de triplets dans **V-27**, indiquant une interaction importante entre les deux noyaux ^{31}P latéraux dans **V-27**. Les données RMN sont donc en accord avec l'obtention du macrocycle sp^2 . Le rendement de cette réaction (non optimisé) est de 30 %. Le précipité brut incorpore un peu plus de deux 18C6 par molécule de macrocycle phosphoré (environ 2.5 d'après la RMN ^1H), ce qui n'est pas étonnant puisqu'un 18C6 est en général insuffisant pour compléter totalement la sphère de coordination du potassium. La recristallisation dans l'acétonitrile permet d'éliminer cet excès d'éther couronne et obtenir un produit comportant deux 18C6 par molécule de macrocycle phosphoré.

D.1.2. Macrocycles *tétrakis*(phospholyle)

Ce réarrangement s'effectue dans les mêmes conditions avec le macrocycle *bis*(phosphaferrocènes) **V-25**, mais on obtient alors 2 produits en rapport 4/1 ; le rendement de ces deux produits (**V-29a** + **V-29b**), présumés diastéréoisomères, est de 52 %. Le produit minoritaire, plus soluble, peut être éliminé par lavage au THF ou recristallisation à l'acétonitrile. **V-29a** est ainsi obtenu sous forme d'un solide orangé sensible à l'air, caractérisé RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C et cristallographie (Figure V-5). Cette réaction a également été effectuée en partant de **V-24** à plus petite échelle, **V-28a** et **V-28b** ont été caractérisés par RMN ^{31}P et ^1H .

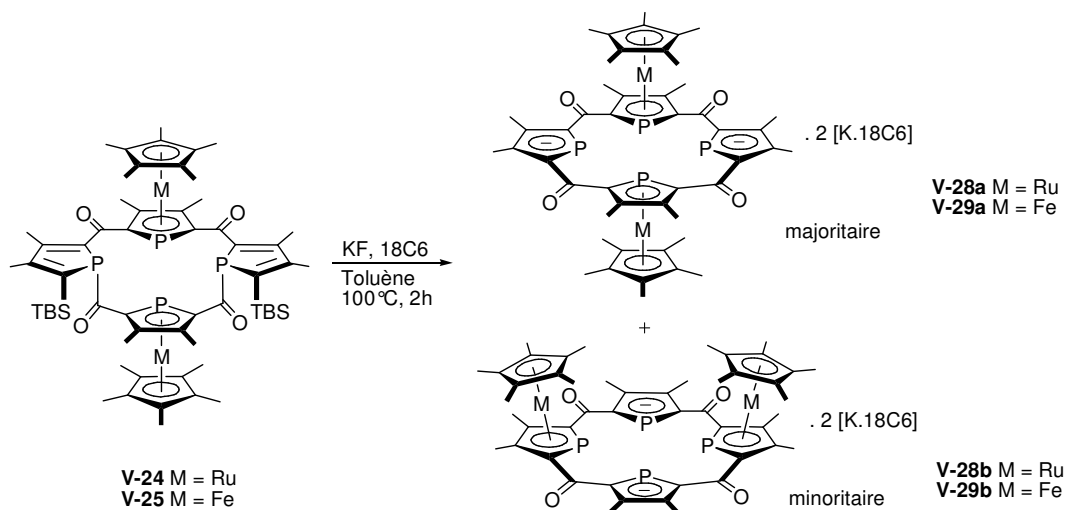
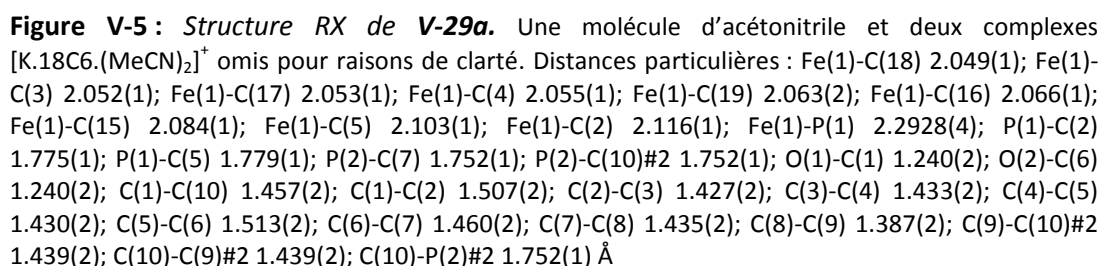


Schéma V-16

La RMN ^{31}P est encore plus claire dans ces cas, puisqu'on obtient deux triplets, un dans la zone des 2,5-diacyl-phospholures et un dans celle des phosphamétalloènes [**V-29a** : δ 213.1 (t, $J_{\text{pp}} = 130.7$ Hz), -55.8 ($J_{\text{pp}} = 130.7$ Hz)], plus un second jeu du même type pour le second isomère **V-29b** [δ : 202.5 (t, $J_{\text{pp}} = 106.9$), -32.8 (t, $J_{\text{pp}} = 106.9$)]. Il s'agit vraisemblablement des isomères *cis* et *trans* (Schéma V-16). La cristallisation dans l'acétonitrile, après extraction du précipité brut et évaporation partielle, fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X du produit majoritaire **V-29a**, qui s'avère être l'isomère *trans* :



165

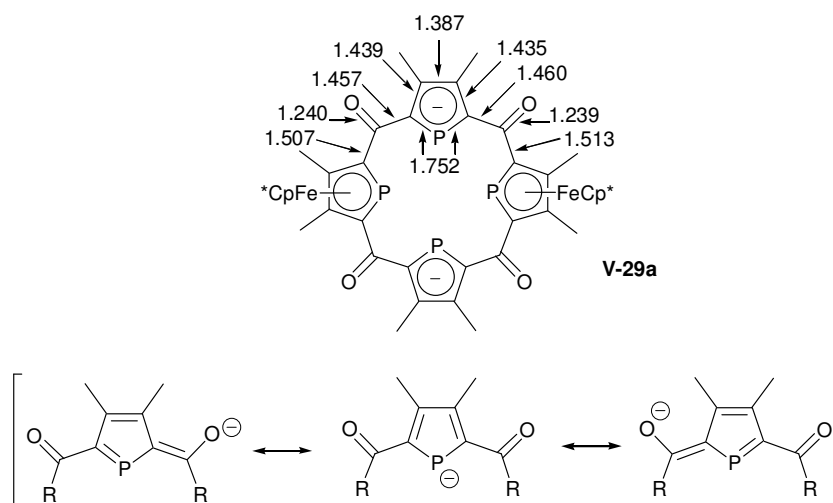


Figure V-6

D.2. Mécanisme du réarrangement

La transformation d'un 1-acyl-2-silyl-phosphole en 2-acyl-phospholure avec fluorodésilylation simultanée, qui est observée dans le réarrangement des macrocycles à 14 chaînons, est apparentée à la réaction d'un 2-silyl-phospholure sur un fluorure d'acyle décrite au chapitre IV. L'isolation de l'intermédiaire **V-25** comprenant des entités 1-acyl-phospholes permet d'approfondir la compréhension du mécanisme de ce réarrangement. Comme au chapitre IV, on n'observe aucun produit intermédiaire au cours de la réaction de réarrangement : la solution contient le macrocycle de départ (à 14 chaînons, **V-25**) non transformé ; le précipité le(s) macrocycle(s) sp^2 d'arrivée (à 16 chaînons, **V-29**).

Un macrocycle *bis*(phosphamétallocène)-*bis*(phospholure) a logiquement deux configurations possibles (*cis* et *trans*), mais il est à première vue surprenant qu'un seul isomère de macrocycle à 14 chaînons (**V-25**) conduise à deux isomères de macrocycles sp^2 à 16 chaînons (**V-29a** et **V-29b**). Cependant, on a vu (Schéma V-13) que la liaison P-acyle est faible et que les macrocycles à 14 chaînons *bis*(1-acyl-phosphole) s'ouvrent en présence d'un nucléophile, semble-t-il par attaque sur le carbonyle avec libération du phospholure. Or l'étude DFT décrite au chapitre précédent suggère qu'un ion fluorure peut également interagir avec un tel carbonyle (en position 1 d'un 2-silyl-phosphole). On peut donc imaginer un équilibre entre un 1-acyl-phosphole et un phospholure-fluorure d'acyle :

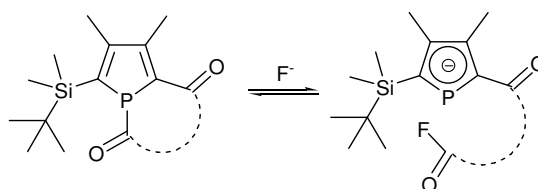


Schéma V-17

A priori anodin car déplacé vers le 1-acyl-phosphole, cet équilibre pourrait permettre une isomérisation dans le cas de nos entités bifonctionnelles : si le macrocycle est ouvert de cette façon, l'attaque d'un phospholure ainsi formé sur le deuxième carbonyle électrophile (en intra- ou inter-moléculaire) inverse le motif 2,5-diacyl-phosphamétallocène :

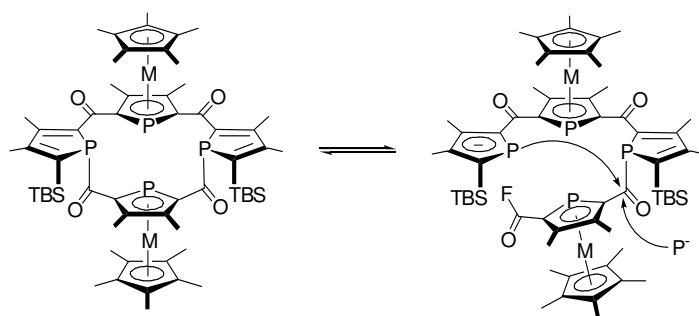


Schéma V-18

D'ailleurs, la dilution semble plus importante pour cette étape de réarrangement que pour la première étape de « fermeture » : réalisée assez concentrée (0.1 M) cette réaction avec KF/18C6 fournit un précipité brut dont une grande partie n'est pas extrait par l'acétonitrile, indiquant qu'une plus grande proportion de coproduits se forme, vraisemblablement des polymères.

Ces observations sont donc globalement cohérentes avec la modélisation DFT. Quant à la réorganisation elle-même, il est également tout à fait envisageable qu'elle soit « provoqué » par la désilylation (et non l'inverse : migration de l'acyle puis désilylation), ce qui serait un avantage décisif pour faire évoluer cette structure très contrainte (car macrocyclique).

D.3. Coordination

La réaction de **V-29a** avec ZnCl_2 dans l'acétonitrile à température ambiante conduit à un complexe de coordination : la solution devient rapidement très foncée et au bout d'une heure plus aucun signal n'est observable en RMN. Le produit se trouve alors sous forme de cristaux très peu solubles, même dans d'autres solvants. Ces cristaux sont analysables par diffraction des rayons X (Figure V-7 et Figure V-8).

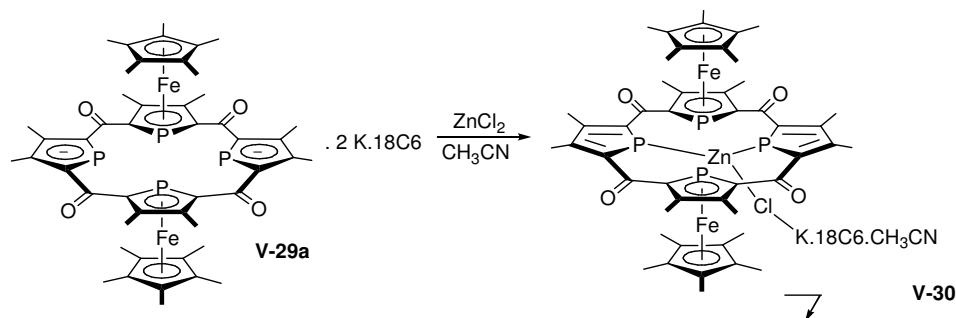


Schéma V-19

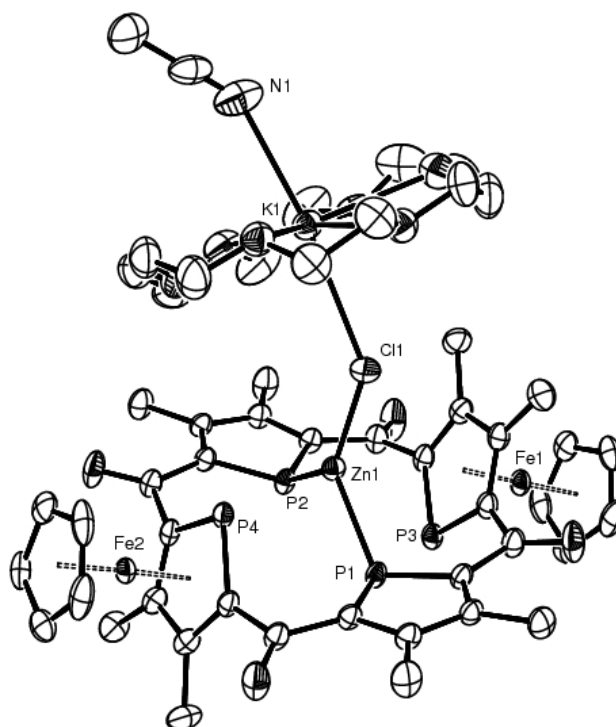


Figure V-7 : Structure RX de **V-30**, vue générale. Une molécule de d'acétonitrile non coordonnée et les méthyles des Cp* sont omis pour des raisons de clarté.

Le zinc est en dehors du plan médian des phospholures pour accommoder les distances des liaisons Zn-P (2.3537(5) et 2.3620(6) Å) et se trouve dans un environnement pseudo-tétraédrique. Sa sphère de coordination est complétée par un chlorure qui semble assez fortement lié (Zn-Cl = 2.1900(5) Å)^a lui-même coordonné au cation [K.18C6.MeCN]⁺, et par le phosphore P(4). La distance P4-Zn (2.5433(5) Å) n'est guère supérieure à la gamme habituelle des liaisons Zn-P (de 2.35 à 2.50 Å, par exemple 2.499 Å dans ZnCl₂(PPh₃)₂)⁵¹ Cependant, l'angle formé par l'axe P(4)-Zn avec le plan du phospholyle du P(4) (57.6°) est très important, ce qui suggère une interaction P(4)-Zn faible. Comme dans le macrocycle dianionique précurseur **V-29a**, les deux phosphamétallocènes sont quasi-parallèles (4.8° entre leurs plans), ils forment un angle un peu plus important avec le plan moyen du macrocycle (66.1° contre 56.7° dans **V-29a**). Les phospholures restent aussi quasi-parallèles mais s'écartent légèrement l'un de l'autre (distance P1-P2 = 3.762 Å contre 3.693 Å dans **V-29a**).

^a Dans un complexe de ZnCl₂ classique comme ZnCl₂(PPh₃)₂⁵¹ la distance Zn-Cl est légèrement plus longue (2.214 Å).

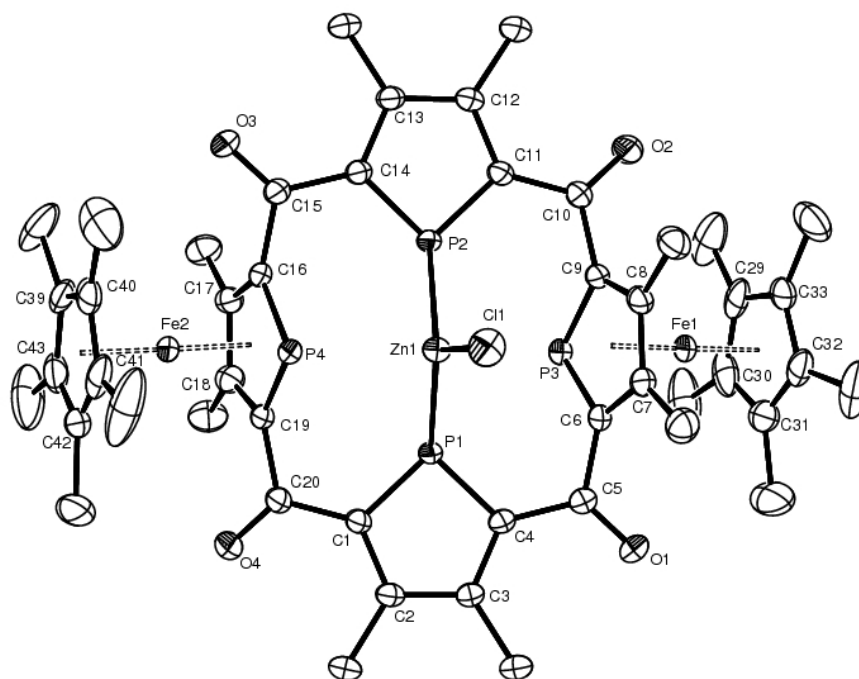


Figure V-8 : Structure RX de **V-30**, vue de dessus. 2 molécules de d'acétonitrile et un [K.18C6] omis pour raison de clarté. Distances particulières : Zn(1)-Cl(1) 2.1900(5) ; Zn(1)-P(2) 2.3537(5) ; Zn(1)-P(1) 2.3620(5) ; Zn(1)-P(4) 2.5433(5) ; K(1)-N(1) 2.842(3) ; K(1)-Cl(1) 3.1060(7) Å.

Fe(1)-C(29) 2.052(2); Fe(1)-C(33) 2.052(2); Fe(1)-C(7) 2.058(2); Fe(1)-C(30) 2.060(2); Fe(1)-C(32) 2.070(2); Fe(1)-C(8) 2.074(2); Fe(1)-C(31) 2.081(2); Fe(1)-C(6) 2.098(2); Fe(1)-C(9) 2.099(2); Fe(1)-P(3) 2.2700(5); Fe(2)-C(39) 2.053(2); Fe(2)-C(40) 2.055(2); Fe(2)-C(43) 2.065(2); Fe(2)-C(41) 2.067(2); Fe(2)-C(42) 2.080(2); Fe(2)-C(18) 2.080(2); Fe(2)-C(17) 2.082(2); Fe(2)-C(16) 2.110(2); Fe(2)-C(19) 2.121(2); Fe(2)-P(4) 2.2418(5); O(1)-C(5) 1.230(2); O(2)-C(10) 1.231(2); O(3)-C(15) 1.233(2); O(4)-C(20) 1.231(2); P(1)-C(4) 1.754(2); P(1)-C(1) 1.761(2); P(2)-C(11) 1.749(2); P(2)-C(14) 1.752(2); P(3)-C(9) 1.785(2); P(3)-C(6) 1.798(2); P(4)-C(16) 1.776(2); P(4)-C(19) 1.784(2); C(1)-C(20) 1.475(3); C(2)-C(3) 1.413(3); C(3)-C(4) 1.414(2); C(4)-C(5) 1.477(3); C(5)-C(6) 1.498(3); C(6)-C(7) 1.434(3); C(7)-C(8) 1.426(3); C(8)-C(9) 1.428(3); C(9)-C(10) 1.507(3); C(10)-C(11) 1.470(3); C(11)-C(12) 1.412(3); C(12)-C(13) 1.415(3); C(13)-C(14) 1.421(2); C(14)-C(15) 1.471(3); C(15)-C(16) 1.515(2); C(16)-C(17) 1.421(3); C(17)-C(18) 1.435(3); C(18)-C(19) 1.428(3); C(19)-C(20) 1.506(3) Å.

L'incorporation d'un atome de zinc dans le macrocycle induit une relocalisation significative des liaisons dans les cycles phospholyles coordonnés η^1 ; les liaisons C=C sont raccourcies de 1.5 % et les liaisons C-C sont allongées de 1.9 %, la variation des liaisons P-C restant dans la marge d'erreur statistique. De façon cohérente, les liaisons C-C exocycliques en position 2 et 5 de ces cycles sont allongées de 1.1 % (tout en restant 2.2 % plus courtes que les liaisons C-C exocycliques en position 2 et 5 des phosphoferrocènes); les liaisons C=O s'allongent de 0.7 %. Dans l'ensemble, ces données montrent clairement que la coordination au zinc augmente le caractère phosphole des cycles coordonnés η^1 et fait disparaître en grande partie la délocalisation de ces cycles avec les fonctions carbonyles pontantes. Ceci permet probablement une rotation plus aisée autour du plan médian du macrocycle de ces phospholyles coordonnés η^1 . La dispersion des distances de liaisons dans les phospholyles coordonnés η^5 au fer rend leur interprétation difficile, mais elles sont toutes plus longues que celles des cycles coordonnés η^1 au zinc (la coordination du macrocycle au zinc les laissent globalement inchangées). Ces données géométriques sont donc cohérentes avec un transfert de

densité électronique important des anions phospholures et des ponts cétones du macrocycle dianionique vers le zinc lors de la coordination.

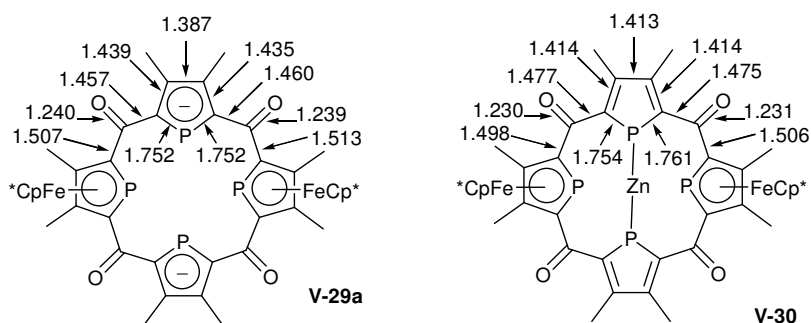


Figure V-9

L'étude RMN du complexe **V-30** est gênée par sa faible solubilité. Les informations significatives sont surtout obtenues de la RMN ^{31}P . Dans une solution de DCM contenant une petite quantité d'acétonitrile, le complexe **V-30** montre des jeux de signaux à 87.1 et -60.0 ppm, attribuables respectivement aux phospholyles coordonnés η^1 au zinc et η^5 au fer.^a Le signal à 82.1 ppm comporte trois pics intégrant comme attendu en rapport 1 : 2 : 1, mais ayant des intensités égales ; le pic central est large, ce qui suggère clairement un doublet de doublets coalescent. La constante de couplage apparente est de 90.1 Hz. Le signal dans la région phosphamétallocène est un multiplet large et complexe. Ces données peuvent être comparées à celles obtenues par analyse du milieu réactionnel obtenus après addition de ZnCl_2 sur le macrocycle dianionique **V-29a** en solution dans l'acétonitrile. Dans ce cas le signal à champ faible est un pseudotriplet très large à 80.1 ppm ($J_{\text{obs}} = 89.5$ Hz), tandis que le phosphamétallocène sort sous forme d'un pseudo-triplet à peine élargi (intensités de 1 : 2 : 1) à -61.9 ppm ($J_{\text{obs}} = 89.5$ Hz).

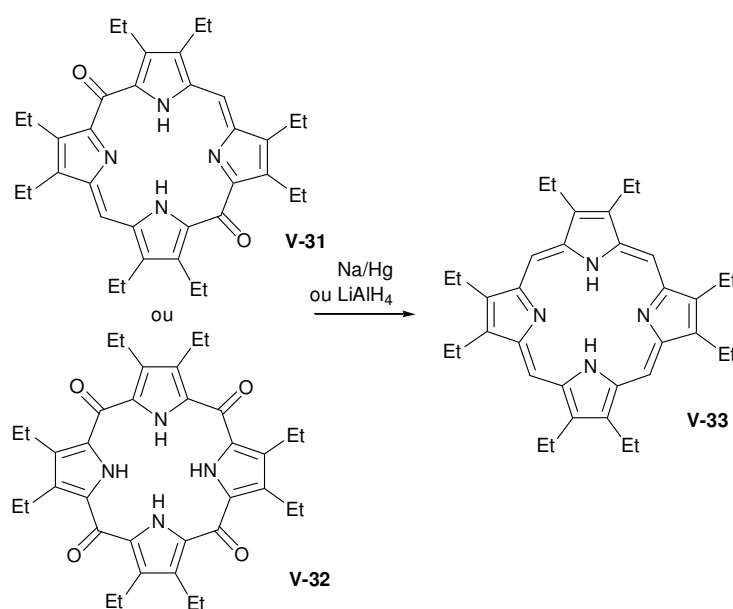
Si la structure observée par cristallographie persiste en solution, les phospholyles coordonnés η^1 au zinc auront des déplacements chimiques dégénérés, mais pas les phosphamétallocènes. Ainsi le passage du zinc d'un côté à l'autre de la molécule ne devrait causer aucune différence pour les phospholyles coordonnés au zinc, mais échanger l'environnement des phosphamétallocènes. Il est délicat d'interpréter définitivement nos observations RMN en l'absence d'expériences à température variables (interdites par la faible solubilité de ce complexe), mais ce type d'inversion pourrait être avancé pour expliquer nos premières données. Ainsi dans le DCM, si le processus d'échange est proche du temps caractéristique de la RMN, les signaux des phosphamétallocènes vont coalescer et s'élargir. Par contre, dans un solvant plus polaire comme l'acétonitrile, favorisant un échange dissociatif, ce sont les signaux des phospholyles coordonnés au zinc qui vont s'élargir.

^a Ce déplacement de -61.0 ppm est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le zinc est faiblement lié au phosphaferrrocène.

E. Conclusions et perspectives

Un des avantages de la synthèse de macrocycles élaborée ici est son aspect « étape par étape ». Elle s'appuie sur deux cycles phospholures, mais les deux autres cycles élémentaires peuvent *a priori* être choisis dans une gamme assez large et être différents l'un de l'autre. On peut ainsi envisager de générer de nombreux macrocycles mixtes contenant au moins deux phosphores sp^2 ou sp^3 (la transformation des phospholures en phospholes est également *a priori* possible) et différents hétéroatomes (N, O, S, ...). La rotation permise entre les cycles élémentaire par les ponts cétones et la faible implication des entités phosphoferrocènes dans la coordination observée dans le complexe de zinc (II) **V-30** suggèrent également que ce type de structure pourrait montrer des propriétés d'hémiabilité intéressantes.

Une autre perspective naturelle de ce travail serait de chercher à augmenter la délocalisation électronique générale dans le macrocycle, notamment par modification des ponts cétones. La réduction des 5,15-dioxo- et 5,10,15,20-tetraoxo-porphyrinogène (**V-32** et **V-33**) en porphyrine est d'ailleurs décrite (avec LiAlH_4 ^{52,53} ou l'amalgame de sodium dans le méthanol^{54,55}), bien qu'assez peu étudiée puisque ces composés sont obtenus à partir des porphyrines correspondantes par oxydation.



On peut déjà proposer deux pistes simples pour augmenter la délocalisation dans nos macrocycles. La première est de partir d'un hétérocycle où l'aromaticité est moins « figée » que celle d'un phosphamétalloène, motif qui s'est avéré être assez peu délocalisé avec ses carbonyles adjacents (Figure V-9). Une possibilité serait de les remplacer par des phospholes (peu aromatiques⁵⁶), les 2,5-dicarboxy-phospholes **V-34** (Schéma V-21) étant connus et de synthèse simple.⁵⁷ Une autre possibilité serait de transformer les entités 2,5-diacyl-phospholures (déjà largement délocalisées, voir Figure V-6) en motifs phosphafulvéniques, par réaction avec un électrophile oxophile comme un silyle, évolution déjà envisagée avec des phospholures plus simples (cf. chapitre 4, § B.1).

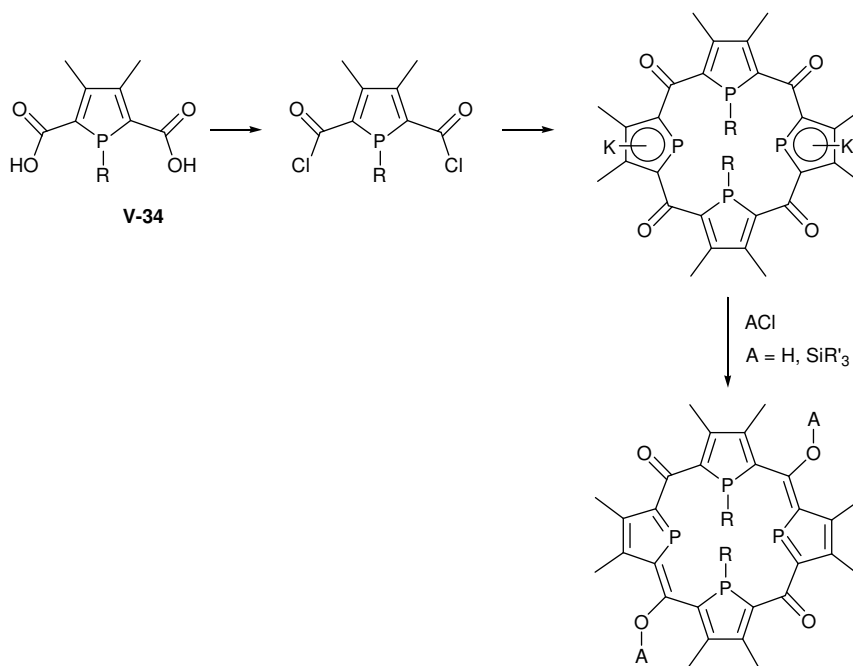


Schéma V-21

La chimie d'élaboration et de coordination permise par cette méthode de synthèse originale de macrocycles phosphorés reste largement à explorer.

F. Références

- (1) *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* ; G.A.Melson ed.; Plenum Press: New York, 1979.
- (2) Cabbines.Dk; Margerum, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 6540.
- (3) Frensdor.Hk *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 4684.
- (4) Frensdor.Hk *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 600.
- (5) Kadish, K. M., Smith, K.M., Guillard, R. In *The porphyrin Handbook*; Press, A., Ed. San Diego, 2000; Vol. 3.
- (6) Caminade, A. M.; Majoral, J. P. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 1183-1213.
- (7) Naumov, R. N.; Kozlov, A. V.; Kanunnikov, K. B.; Gomez-Ruiz, S.; Hey-Hawkins, E.; Latypov, S. K.; Karasik, A. A.; Sinyashin, O. G. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 1034-1037.
- (8) Zeng, X. S.; Hucher, N.; Reinaud, O.; Jabin, I. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 6886-6889.
- (9) Baechler, R. D.; Mislow, K. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 773.
- (10) Bartsch, R.; Hietkamp, S.; Peters, H.; Stelzer, O. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 3304-3309.
- (11) Bartsch, R.; Hietkamp, S.; Morton, S.; Peters, H.; Stelzer, O. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 3624-3632.
- (12) Brauer, D. J.; Lebbe, T.; Stelzer, O. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, *27*, 438-439.
- (13) Brauer, D. J.; Gol, F.; Hietkamp, S.; Peters, H.; Sommer, H.; Stelzer, O.; Sheldrick, W. S. *Chemische Berichte-Recueil* **1986**, *119*, 349-365.
- (14) Edwards, P. G.; Haigh, R.; Li, D. M.; Newman, P. D. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3818-3830.
- (15) Kaufhold, O.; Stasch, A.; Pape, T.; Hepp, A.; Edwards, P. G.; Newman, P. D.; Hahn, E. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 306-317.
- (16) Brookhart, M.; Cox, K.; Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Hare, P. M.; Bashkin, J.; Derome, A. E.; Grebenik, P. D. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1985**, 423-433.
- (17) Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3306-3311.
- (18) Mercier, F.; Laporte, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Schroder, M.; Regitz, M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 2364-2366.
- (19) Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 6205.
- (20) Deschamps, E.; Ricard, L.; Mathey, F. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, 1561-1561.
- (21) Matano, Y.; Imahori, H. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1193-1204.
- (22) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 3105-3107.
- (23) Matano, Y.; Miyajima, T.; Ochi, N.; Nakabuchi, T.; Shiro, M.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Imahori, H. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 990-1002.
- (24) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Imahori, H.; Ochi, N.; Sakaki, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11760-11761.
- (25) Ochi, N.; Nakao, Y.; Sato, H.; Matano, Y.; Imahori, H.; Sakaki, S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10955-10963.
- (26) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H.; Nakano, H. *Organic Letters* **2006**, *8*, 5713-5716.
- (27) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Fujishige, S.; Nakano, H.; Imahori, H. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16446.
- (28) Delaere, D.; Nguyen, M. T. *Chemical Physics Letters* **2003**, *376*, 329-337.
- (29) Avarvari, N.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Science* **1998**, *280*, 1587-1589.

- (30) Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 2109-2118.
- (31) Mezailles, N.; Maigrot, N.; Hamon, S.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 1054-1056.
- (32) Cataldo, L.; Choua, S.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6654-6661.
- (33) Markl, G.; Amrhein, J.; Stoiber, T.; Striebl, U.; Kreitmeier, P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2551-2567.
- (34) Lefloch, P.; Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F.; Jutand, A.; Amatore, C. *Organometallics* **1992**, *11*, 2475-2479.
- (35) Choua, S.; Sidorenkova, H.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Rosa, P.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12227-12234.
- (36) Rosa, P.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 1823.
- (37) Mezailles, N.; Rosa, P.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 2941-2943.
- (38) Jouaiti, A.; AlBadri, A.; Geoffroy, M.; Bernardinelli, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *529*, 143-149.
- (39) AlBadri, A.; Chentit, M.; Geoffroy, M.; Jouaiti, A. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1997**, *93*, 3631-3635.
- (40) Sidorenkova, H.; Chentit, M.; Jouaiti, A.; Terron, G.; Geoffroy, M.; Ellinger, Y. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1998**, 71-74.
- (41) Mezailles, N.; Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P.; Cataldo, L.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 3194-3197.
- (42) Cataldo, L.; Choua, S.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Mezailles, N.; Avarvari, N.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 3017-3022.
- (43) Loschen, R.; Loschen, C.; Frank, W.; Ganter, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 553-561.
- (44) Carmichael, D.; Le Floch, P.; Le Goff, X. F.; Piechaczyk, O.; Seeboth, N. *Chemistry-a European Journal*, sous presse **2010**.
- (45) Olah, G. A.; Narang, S. C. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225-2277.
- (46) van Zutphen, S.; Mora, G.; Margarit, V. J.; Le Goff, X. F.; Carmichael, D.; Le Floch, P. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 1734-1737.
- (47) Duan, Z.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 450-453.
- (48) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (49) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.
- (50) Wessel, J.; Behrens, U.; Lork, E.; Mews, R. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 443-446.
- (51) Vongtragool, S.; Gorshunov, B.; Dressel, M.; Krzystek, J.; Eichhorn, D. M.; Telser, J. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1788-1790.
- (52) Inhoffen, H. H.; Fuhrhop, J. H.; Vonderha.F *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1966**, *700*, 92.
- (53) Fuhrhop, J. H.; Baumgartner, E.; Bauer, H. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5854-5861.
- (54) Fischer, H.; Treibs, A. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1927**, 457, 209.
- (55) Fuhrhop, J. H. *Journal of the Chemical Society D-Chemical Communications* **1970**, 781.
- (56) Dransfeld, A.; Nyulaszi, L.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413-4420.
- (57) Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organic Letters* **2002**, *4*, 1245-1247.

Chapitre VI

Partie expérimentale

Sauf mention contraire, toutes les expériences sont effectuées sous atmosphère d'azote suivant des techniques de Schlenk ou dans des boîtes à gants Braun Labmaster 130 ou Braun Labmaster 200B sous atmosphère d'argon. Les solvants sont achetés chez Sigma Aldrich ou SDS et distillés sous azote. Le THF, le DME, et le diéthyléther sont distillés sur sodium-benzophénone. Le diglyme est distillé sur sodium-benzophénone sous pression réduite. Le dichlorométhane (DCM) est distillé sur P_2O_5 . Le méthanol est distillé sur méthanolate de sodium. Le toluène est distillé sur sodium. L'hexane et le pentane sont distillés sur sodium-benzophénone-tétraglyme. L'acétonitrile, la triéthylamine, la pyridine, l' α -picoline et la TMEDA sont distillés sur CaH_2 . Les solvants deutérés sont achetés chez Aldrich. Le chloroforme deutéré est désacidifié avant usage par passage par une petite colonne d'alumine neutre. Les autres solvants deutérés sont utilisés tels quels ou stockés en boîte à gants sur tamis moléculaire 4Å.

Les colonnes de chromatographie sont réalisées avec de la silice 63-200 μm achetée chez SDS ou de l'alumine neutre 50-160 μm achetée chez Prolabo comme indiqué. CuBr et CuCl sont purifiés (selon ref¹) avant utilisation et stockés sous argon. $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (42 % Ru) est acheté chez Strem. $FeCl_2$ est acheté chez Aldrich avec une pureté de 98 % et utilisé tel quel. Les autres réactifs sont achetés indifféremment chez Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Strem.

Les structures cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD, résolues avec les programmes SIR97 et SHELXL97 et analysées avec les programmes Platon, Ortep, et Mercury.

Les expériences RMN ont été effectuées sur des spectromètres Bruker Avance 300. Les spectres ^{31}P sont référencés en externe par H_3PO_4 aqueux à 85%. Les spectres 1H sont référencés par le signal résiduel du solvant et les spectres ^{13}C par le signal du solvant. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Abréviations : s (singulet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet de doublet), etc.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse du CNRS à l'ICSN (Gif sur Yvette).

Les mesures des pouvoirs rotatoires ont été effectuées sur un polarimètre Perkin Elmer 241 avec la raie D du sodium à 589.3 nm.

Les mesures d'excès énantiomériques par HPLC chirale ont été effectuées avec des colonnes Chiracel OD-H ou Chiracel OJ avec détection UV.

Les spectres de masse basse résolution ont été effectués à 70 eV sur un spectromètre HP 5989B, soit par ionisation chimique à l'ammoniac (CI-MS), soit par impact électronique (EI-MS). Les masses à haute résolution (HRMS) ont été mesurées sur un spectromètre JMS-GCmatell (ionisation par impact électronique).

Les caractérisations infra-rouge ont été effectuées sur un spectromètre Perkin Elmer 297 sur support de KBr ou par ATR (attenuated total reflection).

A. Précurseurs

Je tiens à remercier de m'avoir fourni certains produits (synthétisés suivant les références citées):

Nicolas Seeboth et Marek Stankevic pour les énamides^{2,3} et [Rh.COD.acac]^{4,5}

Yves Cabon pour des lots de phospholures **I-28** (2-TBS)^{6,7} et **I-42** (2-phényl)^{8,9}

Antoine Bucharde pour un échantillon de [Fe(BF₄)₂(MeCN)₆]¹⁰

François Nief pour un échantillon de 3,4-diméthyl-2,5-bis(triméthylsilyl)phospholure de potassium¹¹

Duncan Carmichael pour les synthèses de Cp*H,¹² Cp*Li, du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole **I-24**,¹³

de plusieurs nitrones,¹⁴ de [Cp*CoI₂]₂,¹⁵ [CpFe(CO)₂Br],¹⁶ [Pt.COD.Cl₂],¹⁷ [Pd.COD.Cl₂],¹⁸ Mn(CO)₅Br¹⁹

et de plusieurs lots de phospholures : **I-28** (2-TBS),^{6,7} **I-42** (2-phényl),^{8,9} DMPLi **I-25**,^{7,20,21} et 2,5-diester (voir plus loin).

[RuCp*Cl₂]₂ est obtenu à partir de RuCl₃ et du Cp*H selon^{22,23} et réduit en [RuCp*Cl]₄ selon²²

Le Pentaméthylzaruthénocène **III-43** est préparé selon²⁴

Les deux diastéréoisomères de 2-sulfinyl-azaruthénocène **III-48a** et **III-48b** sont préparés et séparés (par chromatographie) selon²⁵

[FeCp*Cl.TMEDA]²⁶

FeCl₂ (21.1 g, 167 mmol) est placé dans un ballon bicol d'un litre sous azote avec du THF (400 mL) et de la TMEDA (150 mL) tous deux distillés. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 1 h ce qui conduit à une dissolution quasi-totale de FeCl₂. LiCp* (29.9 g, 168 mmol) est alors ajouté solide, en plusieurs fois, à -30°C. Pour éviter tout contact avec l'air lors de l'ajout, il est placé au départ dans un Schlenk relié au ballon par un coude. Le ballon est ensuite soigneusement fermé et placé au congélateur à -30°C pendant 4 jours. Après remontée à température ambiante, le volume est réduit à environ 400 mL sous vide. Le produit cristallin verdâtre est alors redissous par un léger chauffage (40-50°C) et laissé à nouveau cristalliser pendant 24 h à -30°C. Après filtration, le solide est lavé 2 fois avec 20 mL d'éther et séché sous vide. On recueille 36.7 g (63 %) d'un solide vert-jaune qu'on stocke en boîte à gants.

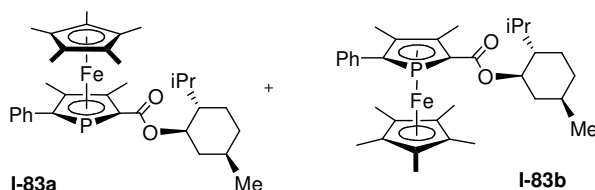
Substrats pour catalyse

Les énamides utilisées en hydrogénation sont obtenues selon^{2,3}

Les nitrones utilisées en réaction de Kinugasa sont obtenues selon¹⁴

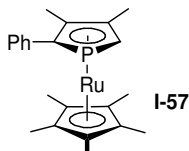
B. Chapitre II

I-83 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2-(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthyl-5-phénylphospholyl]fer(II)²⁷

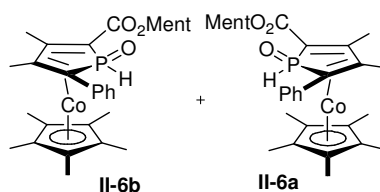


A une solution de 2-(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthyl-5-phénylphospholure de potassium **I-81**²⁸ (31.4 mmol) dans le THF (200 mL) est canulée une solution de [FeCp*Cl.TMEDA] (10 g, 29.1 mmol) à température ambiante en 10 minutes. Le milieu réactionnel devient rouge sombre et est agité pendant 1h. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est passé par une petite colonne d'alumine (10 cm) dans le DCM. On obtient 13.5 g (83%) d'un solide rouge contenant **I-83a** et **I-83b** en rapport 1.35 : 1. Ces diastéréoisomères sont alors séparés par cristallisations successives dans des mélanges DCM/méthanol : le produit est dissous dans un mélange DCM/MeOH 1 : 1, une partie du DCM est évaporé sous pression réduite jusqu'à ce qu'une précipitation commence, le produit est alors redissous par un léger chauffage, et la solution est laissée cristalliser une nuit à 4°C. **I-83a** (S_{Mc}) cristallise préférentiellement jusqu'à ce que le *de* de la fraction cristallisée atteigne environs 20 % en faveur de **I-83b**. L'ajout de quelques cristaux du diastéréoisomère visé pur accélère nettement la cristallisation.

I-57 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(2-phényl-3,4-diméthyl-phospholyl)-ruthénium(II)⁶



A une solution de 2-phényl-3,4-diméthyl-phospholure de potassium.diglyme **I-42**^{8,9} (180 mg, 0.50 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté CuBr (72 mg, 0.50 mmol). La solution est agitée pendant 1h à température ambiante et devient orangée. [RuCp*Cl]₄ (136 mg, 0.125 mmol) est ajouté en solution dans le THF (5mL), la solution devient très foncée et est agité 1h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est purifié sur une petite colonne de silice dans le DCM. On obtient après évaporation et séchage 140 mg (66 %) d'un solide jaune pâle.

II-6 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^4 -[1-oxo-2-(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthyl-5-phényl-phosphole]cobalt(I)


A une solution de 2-(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthyl-5-phénylphospholure de potassium **I-81**²⁸ (5.70 mmol) dans le THF (80 mL) est ajouté CuBr (820 mg, 5,71 mmol) sous forme solide. La solution devient rouge-orangée et est agitée une heure à température ambiante. [Cp*CoI₂]₂ (2.57 g, 2.86 mmol) est alors ajouté sous forme solide, la solution devient noire. On observe en RMN ³¹P la formation des deux diastéréoisomères du produit en rapport 1/1.5. Après 30 minutes d'agitation, les solvants sont évaporés sous pression réduite et le résidu est passé à travers un plug d'alumine dans le DCM dégazé. Le produit est alors recristallisé dans un mélange DCM/méthanol. Après plusieurs cristallisations successives des eaux mères, on obtient en tout 1.92 g (58 %) de solide rouge foncé. La première cristallisation fournit un mélange 50/50 des deux diastéréoisomères (cristaux analysables par diffraction des rayons X) et des eaux mères enrichies en isomère majoritaire **II-6b**. Après plusieurs cristallisations, une fraction très enrichie permet d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X de **II-6b**.

II-6b (majoritaire, *R*_{Mc})

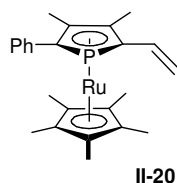
RMN ³¹P (THF) : δ -8.5

RMN ¹H (CD₂Cl₂) : δ 7.62 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 7.59 (d, *J*_{PH} = 530.3 Hz, 1H, PH), 7.40-7.25 (m, 3H), 4.69 (ddd, *J*_{HH} = 10.6 Hz, *J*_{HH} = 10.6 Hz, *J*_{HH} = 3.8 Hz, 1H OCH), 2.26 (3H, Me phospholyle), 2.22 (m, 1H, menthyle), 2.18 (3H, Me phospholyle), 2.16 (m, 1H, menthyle), 1.73 (m, 1H, menthyle), 1.69 (m, 1H, menthyle), 1.53 (m, 1H, menthyle), 1.49 (m, 1H, menthyle), 1.47 (15H, Cp*), 1.14 (m, 1H, menthyle), 1.08 (m, 1H, menthyle), 1.00 (d, *J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H), 0.90 (d, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 3H), 0.83 (d, *J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H).

II-6a (minoritaire, *S*_{Mc})

RMN ³¹P (THF) : δ -8.2

Cl(NH₃)-MS (*m/z*, %) : 581 (*M*⁺, 30%), 564 (25%, -OH), 425 (100%, -Oment)

II-20 : (*R*_{Mc})-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)]-éthylène


Protocole mis au point par Marek Stankevic

Le carbocation **II-9**²⁷ (50 mg, 0.096 mmol) est ajouté à une solution de triphénylphosphine (26.2 mg, 0.1 mmol) dans le THF à -78°C, le milieu réactionnel est réchauffé à température ambiante, agité 15 minutes. On observe la formation de **II-18** en RMN ³¹P (δ : 18.3 ; -35.1 ppm). Une solution de n-BuLi dans l'hexane (1.6 M, 73 μ L, 0.12 mmol) est ajoutée lentement (3 minutes), le milieu réactionnel est réchauffé à température ambiante et agité 45 minutes. On observe en RMN ³¹P la formation du

réactif de Wittig **II-19** [δ : 10.0 (d, J_{PP} = 4.8 Hz), -40.9 (d, J_{PP} = 4.8 Hz)]. Le milieu est refroidi à -78°C et le paraformaldéhyde (8.6 mg, 0.29 mmol) est ajouté. Après 30 minutes d'agitation le milieu réactionnel est réchauffé à température ambiante et agité encore 2h. Il est alors traité avec une goutte d'eau, filtré à travers un plug d'alumine et purifié par chromatographie sur gel de silice dans le pentane. L'évaporation des solvants sous pression réduite fournit 32.7mg (76 %) d'un solide jaune pâle.

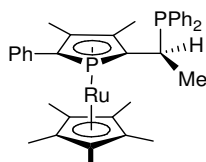
RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ -44.6 ppm

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 7.28-7.06 (m, 5H), 6.12 (dt, J_{PH} = 10.3 Hz, J_{HH} = 10.3 Hz, J_{HH} = 17.1 Hz, 1H, PCCH), 5.24 (dt, J_{PH} = 1.9 Hz, J_{HH} = 17.1 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH₂), 4.99 (dd, J_{HH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH₂), 1.97 (s, 3H, Me), 1.94 (s, 3H, Me), 1.69 (s, 15H, Cp*).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 139.9 (d, J_{PC} = 17.4 Hz, ipso-Ph), 134.9 (d, J_{PC} = 17.0 Hz, CH), 130.2 (d, J_{PC} = 6.8 Hz, o-Ph), 128.1 (*m*-Ph), 126.0 (*p*-Ph), 112.3 (d, J_{PC} = 14.2 Hz, CH₂), 101.3 (d, J_{PC} = 56.6 Hz, PCPh), 94.8 (d, J_{PC} = 57.0 Hz, PCCH), 93.8 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, PCCMe), 92.6 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, PCCMe), 88.2 (Cp*), 13.4 (Me), 11.9 (Me), 10.7 (Me Cp*).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{PRu}$: 450.1050 mesurée : 450.1059

II-22 : (*R*_{MO}, 1*S*)-1-diphénylphosphino-1-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)]-éthane



II-22

Protocole mis au point par Marek Stankevici

Une solution de **II-20** (65.3 mg, 0.143 mmol) dans le DCM est refroidie à -78°C et l'acide tétrafluoroborique (21.0 μL , 0.156 mmol) est ajouté aussi rapidement que possible. Après 15 minutes d'agitation, la solution est progressivement réchauffée à 0°C. On contrôle en RMN ^{31}P la formation du cation **II-21** (-18.1 ppm). La diphénylphosphine est ajoutée, le milieu est agité 15 minutes, puis dilué avec 15 mL de DCM et lavé successivement avec : une solution dégazée d'hydroxyde de sodium (1M, 10mL), une solution saturée de NaCl (10 mL), de l'eau (10 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et réduite à un volume de 1 mL sous pression réduite. 10 mL de méthanol sont ajoutés lentement sous agitation et le volume est à nouveau réduit à 1 mL. La cristallisation à -78°C pendant 16h de cette solution fournit 81.9 mg (91 %) d'un solide jaune.

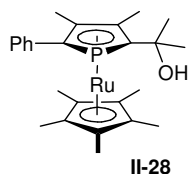
RMN ^{31}P (C_6D_6) : δ 9.4 (d, J_{PH} = 19.9 Hz), -40.0 (d, J_{PH} = 19.9 Hz).

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.69-7.61 (m, 2H), 7.47-7.35 (m, 4H), 7.22-7.0 (m, 9H), 3.11 (qdd, J_{HH} = 6.9 Hz, J_{PH} = 10.1 Hz, J_{PH} = 2.8 Hz, 1H, CH), 1.87 (s, 3H, Me), 1.60 (s, 15H, Cp*), 1.48 (dd, J_{PH} = 12.2 Hz, J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, Me-CH), 1.43 (s, 3H, Me).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 140.4 (d, J_{PC} = 17.7 Hz), 138.9 (d, J_{PC} = 20.9 Hz), 136.3 (d, J_{PC} = 20.5 Hz), 135.1 (d, J_{PC} = 19.8 Hz), 133.64 (d, J_{PC} = 16.5 Hz), 130.0 (d, J_{PC} = 7.45 Hz), 129.3, 128.6 (d, J_{PC} = 6.9 Hz), 128.1, 128.0, 127.9, 125.8, 105.3 (dd, J_{PC} = 60.4 Hz, J_{PC} = 20.7 Hz, PCCH), 100.4 (d, J_{PC} = 57.5 Hz, PCPh), 93.5 (dd, J_{PC} = 5.4 Hz, J_{PC} = 2.2 Hz, PCCMe), 91.5 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, PCCMe), 87.3 (CP*), 32.5 (dd, J_{PC} = 17.4 Hz, J_{PC} = 13.5 Hz, CH), 19.7 (t, J_{PC} = 14.6 Hz, MeCH), 13.3 (Me), 12.28 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, Me), 10.8 (Me Cp*).

$[\alpha]_D^{25} = +14.9^\circ$ (c=1.0, DCM)

HRMS (EI 70eV) : Calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Ru}$: 636.1649 mesurée 636.1645.

II-28 : (*R_{MC}*)-2-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)]-propan-2-ol

Préparé selon⁹

Cristaux analysables par diffraction des rayons X obtenus par cristallisation dans le méthanol à 4°C.

Caractérisation complétée :

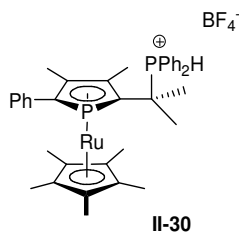
RMN ³¹P (CDCl₃): δ -32.8

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.25-7.20 (m, 4H), 7.17-7.08 (m, 1H), 2.17 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 3H, Me), 1.75 (s, 15H, Cp*), 1.50 (s, 3H, C(CH₃)(CH₃)), 1.44 (d, J_{PH} =4.0 Hz, C(CH₃)(CH₃)).

RMN ¹³C (acetone d₆): δ 140.9 (d, J_{PC} = 17.5 Hz, ipso-Ph), 131.1 (d, J_{PC} = 7.3 Hz, o-Ph), 129.5 (*m*-Ph), 127.1 (*p*-Ph), 113.9 (J_{PC} = 62.7 Hz, PCCOH), 100.2 (d, J_{PC} = 54.5 Hz, PCPh), 94.3 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, PCCMe), 93.7 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, PCCMe), 89.4 (Cp*), 72.3 (d, J_{PC} = 17.8 Hz, COH), 34.3 (d, J_{PC} = 19.6 Hz, Me), 31.9 (Me), 14.7 (Me), 14.2 (Me), 12.1 (Me Cp*). EI-MS (*m/z*, %): 482 ([M]⁺, 100 %), 465 ([M -OH], 61%), 424 ([M-CMe₂OH], 82 %).

HRMS (EI 70eV) : Calculée pour C₂₅H₃₃OPRu : 482.1313 mesurée 482.1290.

[α]_D²⁵ = + 270.7° (c=1.0, DCM)

II-30 : (*R_{MC}*)-2-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)]-2-diphénylphosphonium-propane tétrafluoroborate

Préparé selon⁹

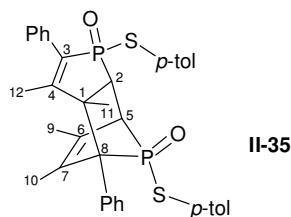
Caractérisation complétée :

RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ 22.6 (d, J_{PP} = 7.2 Hz), -32.2 (d, J_{PP} = 7.2 Hz).

RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 7.98-7.87 (m, 2H), 7.86-7.74 (m, 4H), 7.69-7.58 (m, 4H), 7.62 (d, J_{PH} = 494.6 Hz, 1H, H-P) 7.33-7.24 (m, 2H), 7.23-7.15 (m, 3H), 2.0 (3H, Me), 1.71 (m, 3H, Me), 1.69 (15H, Cp*), 1.63 (d, J_{PH} = 19.6 Hz, 3H, Me), 1.55 (3H, Me).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂): δ 138.0 (d, J_{PC} = 18.0 Hz, ipso-Ph Rc), 135.9-135.6 (m, 2C, *p*-Ph phosphine), 135.2-134.8 (m, 4C, *m*-Ph phosphine), 130.6 (d, J_{PC} = 7.6 Hz, 2C, o-Ph phosphine), 130.5 (d, J_{PC} = 7.7 Hz, 2C, o-Ph phosphine), 129.9 (d, J_{PC} = 7.7 Hz, 2C, o-Ph Rc), 128.4 (*m*-Ph Rc), 126.6 (*p*-Ph Rc), 116.6 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, ipso-Ph phosphine), 115.6 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, ipso-Ph phosphine), 100.9 (dd, J_{PC} = 65.5 Hz, J_{PC} = 5.0 Hz, PCCMe₂), 100.7 (d, J_{PC} = 53.9 Hz, PCPh), 94.7 (d, J_{PC} = 4.3 Hz, PCCMe), 93.1 (dd, J_{PC} = 4.8 Hz, J_{PC} = 1.8 Hz, PCCMe), 89.5 (Cp*), 41.9 (dd, J_{PC} = 35.6 Hz, J_{PC} = 14.9 Hz, CMe₂), 28.6 (d, J_{PC} = 24.5 Hz, Me pont), 25.4 (d, J_{PC} = 5.1 Hz, Me pont), 14.0 (Me), 13.9 (Me), 11.3 (Me Cp*).

HRMS (EI 70eV) : Calculée pour C₃₇H₄₂P₂Ru : 650.1829 mesurée 650.1806.

II-35 : Dimère de 1-oxo-1-(*p*-toluènethio)-3,4-diméthylphosphole

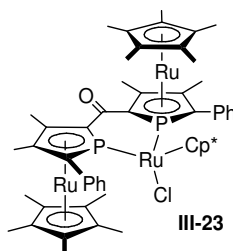
A une solution de chlorure de thionyle (1 mL, 14 mmol) dans le toluène (5 mL), est ajouté à 0°C le *p*-toluènesulfinate de sodium (490 mg, 2.75 mmol). Après 2h d'agitation à température ambiante, les produits volatiles sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est repris dans le THF (10 mL) et le 2-phényl-3,4-diméthylphospholure de potassium (990 mg, 2.75 mmol) est ajouté. Le solvant est évaporé, puis le produit est passé par une petite colonne de silice (15 cm) dans le DCM et séché sous vide. La recrystallisation dans l'éther fournit 280 mg (31%) d'un solide jaune très pâle.

RMN ^{31}P (DCM) : 85.5 (d, $J_{\text{PP}} = 46.1$ Hz), 65.1 (d, $J_{\text{PP}} = 46.1$ Hz).

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.95-7.85 (m, 2H, *o*-Ph), 7.45-7.40 (m, 16H, Ar), 3.30 (m, 1H, αH 5), 3.17 (m, 1H, αH 2), 2.31 (s, 3H, Me *p*-tol), 2.26 (s, 3H, Me *p*-tol), 2.12 (s, 3H, Me 9), 2.00 (s, 3H, Me 10), 1.74 (d, $J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, 3H, Me 12), 1.20 (s, 3H, Me 11).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 159.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 35.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, C 4), 139.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, Me *p*-tol), 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, Me *p*-tol), 137.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 94.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, C 3), 136.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CH ortho du *p*-tol), 135.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, CH ortho du *p*-tol), 133.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *ipso*-Ph), 133.6 (m, C 6 ou 7), 133.5 (m, C 6 ou 7), 132.7 (dd, $J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, *ipso*-Ph), 132.1 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, *o*-Ph), 130.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$, CH méta du *p*-tol), 129.8 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7$, CH méta du *p*-tol), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, *o*-Ph), 128.7 (*m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 127.7 (*m*-Ph), 127.5 (*p*-Ph), 122.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, C *ipso* du *p*-tol), 122.6 (d, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, C *ipso* du *p*-tol), 68.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, C 8), 60.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, C 1), 48.8 (dd, $J_{\text{PC}} = 54.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, C 2 ou 5), 48.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 73.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 16.2$ Hz, C 2 ou 5), 21.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, Me 11), 21.2 (Me *p*-tol), 21.1 (Me *p*-tol), 16.9 (d, $J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, Me 9), 16.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, Me 10), 16.1 (d, $J_{\text{PC}} = 16.7$ Hz, Me 12).

CI-MS (NH_3) (m/z , %) : 652 ($[\text{M}]^+$, 100%), 326 (10%), 203 (30%)

C. Chapitre III**III-23 : (*R*_{MC},*R*_{MC})-bis[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)ruthénium(II)]cétone [η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl-chloro-ruthénium(II)]**

A une solution de l'acide (*R*_{MC})-II-24 (400 mg, 0.85 mmol) dans le DCM (40 mL) est ajouté PCl_5 (179 mg, 0.85 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante, les solvants sont

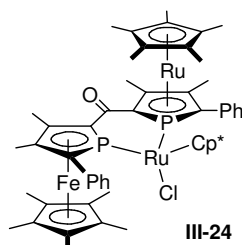
évaporés sous vide et le résidu est laissé sous vide pendant 1h. Il est dissous dans le THF (20 mL) et cette solution est canulée doucement (en 2-3 minutes) sur une solution de PhDMPK **I-42** (641 mg, 1.78 mmol) dans le THF (20 mL), bien agitée. On contrôle en RMN ^{31}P la formation du phospholure **III-13** [δ 115.1 (d, $J_{\text{PP}} = 63.6$ Hz), -20.0 (d, $J_{\text{PP}} = 63.6$ Hz)]. $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (508 mg, 0.47 mmol) est ajouté solide et la solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Après évaporation des solvants, le produit est dissous dans l'éther et passé par une petite colonne (10 cm) d'alumine. Les solvants sont évaporés et la recristallisation dans un mélange DCM/hexane fournit 510 mg (53 %) d'un solide rouge très foncé. Des cristaux analysables par diffraction des rayons X sont obtenus par cristallisation dans le DCM

RMN ^{31}P (THF): δ 55.1 (d, $J_{\text{PP}} = 79.5$ Hz), 39.8 (d, $J_{\text{PP}} = 79.5$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.48 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, Ph), δ 7.3–7.1 (m, 8H, Ph), 2.28 (s, 3H, Me), 2.26 (s, 3H, Me), 2.10 (s, 3H, Me), 1.73 (s, 15 H, Cp*), 1.69 (s, 3H, Me), 1.62 (s, 15H, Cp*), 1.23 (m, br, 15 H, Cp* RuCl).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 194.3 (m, CO), 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, ipso-Ph), 136.9 (d, $J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, ipso-Ph), 133.6 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, 4 *o*-Ph), 127.3 (s, 4 *m*-Ph), 126.3 (s, *p*-Ph), 125.5 (s, *p*-Ph), 95.2 (m, PC), 95.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, PCCMe), 92.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PCCMe), 92.1 (t, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, CMe Cp*RuCl), 92.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PCCMe), 91.9 (m, PC), 91.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PCCMe), 91.3 (CMe Cp*), 89.5 (CMe Cp*), 79.8 (m, PC), 76.7 (m, PC), 13.8 (2Me), 13.5 (Me), 11.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, Me), 10.4 (Me Cp*), 10.33 (Me Cp*), 10.3 (Me Cp*).

III-24 : $(R_{\text{Mc}}R_{\text{Mc}})$ - $[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadiényl-}\eta^5\text{-(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)fer(II)}]\text{-}[\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadiényl-}\eta^5\text{-(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)}]\text{cétone } [\eta^5\text{-pentaméthylcyclopentadiényl-chloro-ruthénium(II)}]$



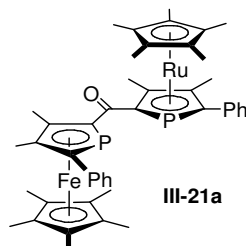
Obtenu suivant le même protocole que **III-23** mais en ajoutant à **III-13** successivement 0.25 eq. de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ et 1 eq. de $[\text{FeCp}^*\text{Cl.TMEDA}]$ (sous forme solide). Cristaux analysables par diffraction des rayons X obtenus de même par cristallisation dans le DCM.

RMN ^{31}P (THF): δ : 49.7 (d, $J_{\text{PP}} = 79.1$ Hz), 42.2 (d, $J_{\text{PP}} = 79.1$ Hz).

RMN ^1H (C_6D_6): δ : 7.90 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, Ph), δ 7.5–7.1 (m, 8H, Ph), 2.60 (s, 3H, Me), 2.43 (s, 3H, Me), 2.16 (s, 6H, Me), 1.67 (s, 30 H, 2 Cp* ligand), 1.61 (s, 3H, Me), 1.41 (m, br, 15 H, Cp* RuCl).

RMN ^{13}C (C_6D_6): δ : 196.9 (t, $J_{\text{PC}} = 18.0$ Hz, CO), 140.5 (d, $J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, ipso-Ph), 137.0 (d, $J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, ipso-Ph), 134.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, 4 *o*-Ph), 127.5 (s, 4 *m*-Ph), 126.7 (s, *p*-Ph), 125.7 (s, *p*-Ph), 95.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, PCCMe), 94.6 (m, PC), 92.8 (t, $J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, CMe Cp*RuCl), 92.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, PCCMe), 91.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, PCCMe), 91.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PCCMe), 89.4 (CMe Cp* métallocène), 87.2 (m, PC), 86.5 (CMe Cp* métallocène), 81.6 (m, PC), 71.6 (m, PC), 14.34 (PCCMe), 14.27 (PCCMe), 13.7 (PCCMe), 11.9 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, PCCMe), 10.5 (10Me Cp*), 10.2 (5Me Cp*RuCl).

III-21a : (*R*_{Mc}*R*_{Mc})-[η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)fer(II)]-[η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(3',4'-diméthyl-5'-phényl-phosphol-2'-yl)ruthénium(II)]cétone



A une solution de l'acide (*R*_{Mc})-**II-24** (467 mg, 1.0 mmol) dans le DCM (40 mL) est ajouté PCl₅ (209 mg, 1.0 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante, les solvants sont alors évaporés sous vide et le résidu est laissé sous vide pendant 1h. On contrôle la formation et la pureté du chlorure d'acyle **II-26** en RMN ³¹P (-15.1 ppm) et, notamment, l'absence de POCl₃ (2.7 ppm). **II-26** est dissous dans le THF (20 mL) et cette solution est canulée doucement (en 2-3 minutes) sur une solution bien agitée du phospholure **I-42** (720 mg, 2.0 mmol) dans le THF (20 mL). On contrôle en RMN ³¹P la formation du phospholure **III-13** (cf. protocole précédent). Le solvant est alors évaporé et le produit est lavé à l'hexane. Du THF (20 mL) et CuBr (143 mg, 1.0 mmol) sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 h. La solution devient rouge vif. [FeCp*Cl.TMEDA] (400 mg, 1.15 mmol) est alors ajouté sous forme solide à température ambiante. Après 30 minutes d'agitation le milieu réactionnel est filtré sur un plug d'alumine (rincé au DCM). Après évaporations des solvants sous pression réduite, le produit rouge foncé est repris dans l'acétone (20 mL) et agité avec Na₂S (100 mg, 1.28 mmol) pendant 3h. Un précipité noir (Cu₂S) se forme. Après évaporation de l'acétone sous pression réduite, le produit est passé sur une petite colonne de silice (10 cm, élution au DCM). On récolte la fraction rouge intense et les solvants sont évaporés. La recristallisation dans un mélange DCM/éther fournit 350 mg (42 %) d'un solide rouge.

RMN ³¹P (CD₂Cl₂): δ -24.7 (d, *J*_{PP} = 211.4 Hz, P-Ru), -38.8 (d, *J*_{PP} = 211.4 Hz, P-Fe)

RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 7.46 (d, br, *J*_{HH} = 7.72 Hz, 2H, Ph), 7.3–7.1 (m, br, 8H, Ph), 2.34 (s, 3H, Me), 2.18 (br, 6H, 2Me), 1.99 (s, 3H, Me), 1.64 (s, 15 H, Cp*-Ru), 1.62 (s, 15 H, Cp*-Fe)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂): δ 202.2 (dd, *J*_{PC} = 20.3 Hz, *J*_{PC} = 18.8 Hz, CO), 139.8 (t, *J*_{PC} = 17.8 Hz, ipso-Ph), 138.8 (t, *J*_{PC} = 17.5 Hz, ipso-Ph), 129.7 (d, *J*_{PC} = 7.2 Hz, *o*-Ph), 129.6 (d, *J*_{PC} = 7.9 Hz, *o*-Ph), 128.0 (s, *m*-Ph), 127.9 (s, *m*-Ph), 125.8 (s, *p*-Ph), 125.5 (s, *p*-Ph), 103.2 (dd, *J*_{PC} = 60.3 Hz, *J*_{PC} = 11.7 Hz, Ru-P_CCO), 100.6 (dd, *J*_{PC} = 57.5 Hz, *J*_{PC} = 10.3 Hz, Fe-P_CCO), 98.2 (d, *J*_{PC} = 4.5, Fe-PC(Ph)_CMe), 96.5 (d, *J*_{PC} = 63.7 Hz, Ru-P_CPh), 96.3 (d, *J*_{PC} = 4.3, Ru-PC(Ph)_CMe), 93.5 (d, *J*_{PC} = 4.5, Ru-PC(CO)_CMe), 93.1 (d, *J*_{PC} = 59.6 Hz, Fe-P_CPh), 92.1 (d, *J*_{PC} = 4.9, Fe-PC(CO)_CMe), 88.9 (Cp*-Ru), 83.7 (Cp*-Fe), 14.08 (Me), 13.16 (Me), 13.04 (Me), 12.96 (Me), 10.29 (Me du Cp*-Ru), 9.93 (Me du Cp*-Fe).

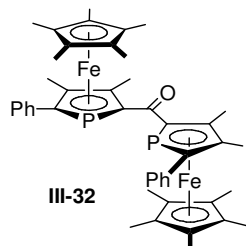
CI-MS (NH₃) (*m/z*, %) : 828 (M, 100%)

[α]_D²⁵ (*c* = 1.0, DCM) = -37.7°

IR (ATR, cm⁻¹) = 1698 (CO)

Composé « pseudo-méso » (*R*_{RC}*S*_{FC})-**III-21b** très minoritaire (<5 %)

RMN ³¹P (DCM): δ -23.2 (d, *J*_{PP} = 31.3 Hz, P-Ru), -36.6 (d, *J*_{PP} = 31.3 Hz, P-Fe)

III-32 : (*S_{MC}*,*S_{MC}*)-bis[η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)fer(II)]cétone


Synthétisé suivant le même protocole à partir de l'acide (*S_{MC}*)-II-25. Le chlorure d'acyle intermédiaire II-27 sort à -28.5 ppm en RMP ³¹P et le phospholure III-14 à 116.5 et -31.7 ppm (*J_{PP}* = 77.2). Le produit est une poudre rouge un peu plus claire (450 mg, 40%).

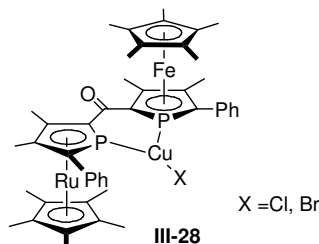
RMN ³¹P (CD₂Cl₂): δ -37.3

RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 7.45 (d, br, *J_{HH}* = 7.24 Hz, 4H, *o*-Ph), 7.24 (t, br, *J_{HH}* = 7.21 Hz, 4H, *m*-Ph), 7.13 (m, br, 2H, *p*-Ph), 2.36 (s, 3H, Me), 2.19 (s, 3H, Me), 1.58 (s, 15 H, Cp*).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂): δ 205.0 (d, *J_{PC}* = 18.5 Hz, CO), 139.8 (t, *J_{PC}* = 8.9 Hz, ipso-Ph), 129.5 (t, *J_{PC}* = 4.7 Hz, *o*-Ph), 128.0 (s, *m*-Ph), 125.5 (s, *p*-Ph), 100.5 (t, *J_{PC}* = 24.9 Hz, PCPh), 98.3 (s, CMe), 93.7 (t, *J_{PC}* = 28.9 Hz, PCCO), 92.1 (s, CMe), 83.7 (Cp*), 14.1 (PCCMe), 13.2 (PCCMe), 9.9 (Me du Cp*).

El-MS (*m/z*, %) : 783 (M, 100%), 375 (50%), 359 (20%)

[α]_D²⁵ (*c* = 1.0, DCM) = +10.4°

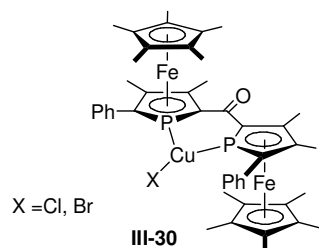
III-28 : [(III-21a)CuX]


Le complexe CuCl peut être obtenu avec une assez bonne pureté via le mode opératoire précédent (sans ajouter Na₂S) : le résidu brut est dissous dans le DCM et lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M). La phase organique est alors séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et évaporée sous vide. Le composé se présente sous la forme d'un solide rouge-violet stable à l'air.

L'ajout de d'un équivalent de CuCl ou de CuBr à une solution du ligand libre III-32 dans le DCM donne quantitativement selon la RMN le complexe de cuivre correspondant après une heure d'agitation à température ambiante. Les complexes de CuCl et de CuBr ne montrent pas de différences significatives en RMN ³¹P et ¹H.

RMN ³¹P (CD₂Cl₂): δ -47.5 (d, br, *J_{PP}* = 363.2 Hz), -54.3 (d, br, *J_{PP}* = 363.2 Hz).

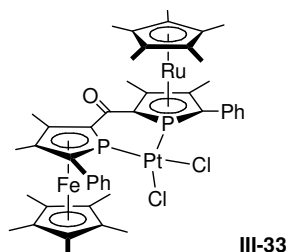
RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 7.64–7.10 (m, 10 H, 2Ph), 2.38 (s, 3H, Me), 2.25 (s, 3H, Me), 2.20 (s, 3H, Me), 2.04 (s, 3H, Me), 1.48 (s, br, 30 H, 2Cp*).

III-30 : [(III-32)CuX]

Obtenu de la même façon à partir du ligand fer-fer (S_{Mc}, S_{Mc})-**III-32**

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2): δ -51.1 (br)

RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.57 (d, br, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.31 (t, br, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *m*-Ph), 7.21 (m, br, 2H, *p*-Ph), 2.40 (s, 6H, Me), 2.22 (s, 6H, Me), 1.48 (s, 30 H, 2Cp*).

III-33 : [(III-21a)PtCl₂]

A une solution de ($R_{Mc}R_{Mc}$)-**III-21a** (60 mg, 0.072 mmol) dans le DCM (5 mL) est ajouté [Pt.COD.Cl₂] (25 mg, 0.072 mmol). La solution devient plus intense. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est rincé à l'hexane. On recueille 75 mg (95 %) d'un solide rouge stable à l'air. La recristallisation dans le DCM à 4°C fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ 3.7 (d, $J_{\text{PP}} = 59.6$ Hz, $J_{\text{P-Pt}} = 3897$ Hz), -1.1 (d, $J_{\text{PP}} = 59.6$ Hz, $J_{\text{P-Pt}} = 3901$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 7.50-7.15 (m, 2Ph), 2.37 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 1.99 (s, 3H, Me), 1.89 (s, 3H, Me), 1.71 (s, 15H, Cp*), 1.69 (s, Cp*).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 194.4 (t, $J_{\text{PC}} = 15.9$ Hz, CO), 133.2 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, ipso-Ph), 132.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, ipso-Ph), 132.0 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, *o*-Ph), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, *o*-Ph), 127.6 (s, *m*-Ph), 127.5 (s, *m*-Ph), 127.4 (s, *p*-Ph), 127.3 (s, *p*-Ph), 95.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, CMe), 93.8 (d, $J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, CMe), 93.0 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, CMe), 92.7 (s, Cp*), 92.3 (d, $J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, CMe), 87.7 (s, Cp*), 85.4 (d, $J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, CPh), 83.7 (d, $J_{\text{PC}} = 23.5$ Hz, CPh), 71.4 (d, $J_{\text{PC}} = 14.4$ Hz, CCO), 67.2 (d, $J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, CCO), 13.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, Me), 13.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, Me), 12.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, Me), 12.3 (d, $J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, Me), 10.01 (s, Me du Cp*), 9.96 (s, Me du Cp*).

Microanalyse : Calculée pour $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{FeOP}_2\text{PtRu}$: C : 49.42 % ; H : 4.79 % ; mesurée : C : 48.85 % ; H : 4.87 %

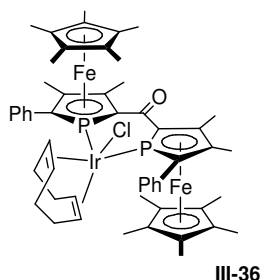
[(III-32)PdCl₂]

A une solution de ($S_{Mc}S_{Mc}$)-**III-32** (40 mg, 0.051 mmol) dans le DCM (2 mL) est ajouté [Pd.COD.Cl₂] (15 mg, 0.051 mmol). Après 1h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est rincé à l'hexane. On recueille 48 mg (91 %) d'un solide rouge stable à l'air.

RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 15.3

RMN ^1H (C_6D_6): δ 7.55-7.45 (m, 4H, Ph), 7.35-7.15 (m, 6H, Ph), 2.35 (s, 6H, Me), 1.71 (s, 6H, Me), 1.42 (s, 30 H, 2 Cp*).

III-36 : $[\text{IrCOD}(\text{III-32})\text{Cl}]$



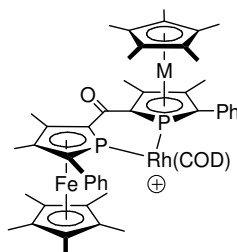
III-36

A une solution de ($S_{Mc}S_{Mc}$)-**III-32** (55 mg, 0.070 mmol) dans le DCM (5 mL) est ajouté $[\text{Ir.COD.Cl}]_2$ (24 mg, 0.035 mmol). La solution devient plus intense. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est rincé à l'hexane. On recueille 73 mg (94 %) d'un solide rouge foncé stable à l'air. La recristallisation dans le DCM fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2): δ -20.2

RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.45 (d, br, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.37 (t, br, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H, *m*-Ph), 7.29 (m, br, 2H, *p*-Ph), 4.24 (m, 2H, 2CH COD), 3.62 (m, 2H, 2CH COD), 2.51 (s, 6H, Me), 2.08 (s, 6H, Me), 1.95 (m, 4H, 2CH₂ COD), 1.65 (s, 30 H, Cp*), 1.49 (m, 4H, 2CH₂ COD).

III-37 : $[\text{RhCOD}(\text{III-21a})]\text{BF}_4$



M = Ru **III-37**
M = Fe **III-38**

A une solution de ($R_{Mc}R_{Mc}$)-**III-21a** (50 mg, 0.060 mmol) dans le THF (5 mL) est ajouté $[\text{RhCOD}_2]\text{BF}_4$ (24 mg, 0.059 mmol). La solution est agitée 10 minutes à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est rincé à l'hexane. On recueille 58 mg (88 %) d'un solide rouge foncé stable à l'air.

RMN ^{31}P (THF): δ -5.0 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 163.5$ Hz)]

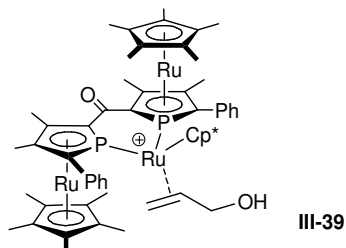
III-38 : $[\text{RhCOD}(\text{III-32})]\text{BF}_4$

Obtenu suivant le même protocole à partir de ($S_{Mc}S_{Mc}$)-**III-32**

RMN ^{31}P (THF): δ 2.0 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 162.8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 82.7$ Hz), -5.0 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 164.3$ Hz, $J_{\text{PP}} = 82.7$ Hz)

RMN ^1H (acétone d_6): δ 7.50-7.35 (m, 10H, Ph), 5.42-5.32 (m, 2H, COD), 5.28-5.15 (m, 2H, COD), 2.53 (s, 6H, 2Me), 2.30-2.00 (m, 8H, COD), 1.87 (s, 6H, 2Me), 1.78 (s, 30H, 2Cp*).

III-39 : (*R_{MC}*,*R_{MC}*)-bis[η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)ruthénium(II)]cétone.η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-ruthénium(II). 3-hydroxyprop-1-ène ; tétrafluoroborate



A une solution de **III-23** (100 mg, 0.087 mmol) et de 3-hydroxyprop-1-ène (50 mg, 0.86 mmol) dans le DCM (5 mL) est ajouté AgBF₄ (17.5 mg, 0.09 mmol). La solution est agitée 2 h à l'abri de la lumière à température ambiante. On filtre alors sur célite, le DCM est évaporé et le produit est lavé à l'éther. On recueille 71 mg (70 %) d'un solide orange stable à l'air.

RMN ³¹P (CD₂Cl₂): 36.3 (d, *J*_{pp} = 69.8 Hz), 24.2 (d, *J*_{pp} = 69.8 Hz).

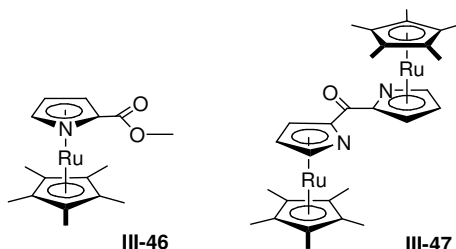
RMN ¹H (CD₂Cl₂) : δ 7.60-7.10 (m, 10H, Ph), 4.77 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 4.33 (m, 1H), 3.37 (m, 2H), 2.34 (s, 3H, Me), 2.33 (s, 3H, Me), 1.85 (s, 3H, Me), 1.80 (s, 15 H, Cp*), 1.75 (s, 15H, CP*), 1.66 (s, 3H, Me), 1.33 (m, br, 15 H, Cp* RuCl).

CI-MS (NH₃) (*m/z*, %) : 1168 (M, 100%)

ESI-MS (*m/z*, %) : 1110 (M - CH₂CHCH₂OH, 100%)

III-47 : méso-bis[η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(pyrrol-2-yl)ruthénium(II)]cétone

III-46 : η⁵-pentaméthylcyclopentadiényl-η⁵-(2-carboxyméthyl-pyrrolyl)ruthénium(II)



A une solution d'azaruthénocène **III-43**²⁴ (850 mg, 2.81 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté à 0°C 1.5 eq. de *n*-BuLi (1.6 M dans l'hexane, 2.6 mL). Un précipité jaune se forme, la solution est agitée 30 minutes à 0°C, puis on ajoute le chloroformiate de méthyle (0.325 mL, 4.22 mmol). Le milieu réactionnel est agité 2h à température ambiante puis traité par quelques gouttes d'eau. Les solvants sont évaporés sous vide et le résidu est purifié par chromatographie sur alumine (éluant : acétate d'éthyle). On obtient 130 mg (13 %) d'ester de méthyle **III-46** et 180 mg (20 %) de *bis*(azaruthénocène) *meso*-**III-47**

***rac*-III-46**

RMN ¹H ((CD₃)₂CO): δ 5.52 (m, 1H, NCH), 5.19 (dd, *J*_{HH} = 2.37 Hz, *J*_{HH} = 0.74 Hz, 1H, NCHCH), 4.98 (dd, *J*_{HH} = 2.36 Hz, *J*_{HH} = 0.93 Hz, 1H, NCCH), 3.78 (s, 3H), 1.02 (s, 15H)

RMN ¹³C ((CD₃)₂CO): δ 168.18 (CO), 98.79 (NCH), 97.61 (NCCO), 88.02 (Cp*), 81.40 (NCCH), 80.38 (NCHCH), 52.51 (Me), 12.26 (Me du Cp*)

meso-III-47

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.11 (m, 2H, 2 CH), 5.51 (t, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, CH), 4.62 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, 2 CH), 1.69 (s, 30H, 2Cp*).

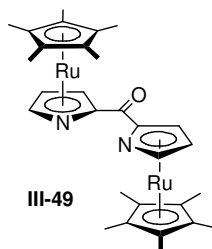
RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 184.9 (CO), 103.9 ($\underline{\text{C}}\text{CO}$), 96.8 (CH), 86.4 (Cp*), 80.1 (CH), 79.5 (CH), 11.3 (Me du Cp*).

CI-MS (NH_3) (m/z, %) : 632 (M, 100%), 397 (70%), 304 (10%)

(S_{Mc})-III-46

A une solution de 2-sulfinyl-azaruthénocène ($S_{\text{S}}, S_{\text{Mc}}$)-III-48a²⁵ (1.0 g, 2.27 mmol) dans le THF (10 mL) refroidie à -78°C est ajouté 3.0 mmol de *tert*-BuLi (solution dans le pentane préalablement dosée), un précipité marron clair se forme. La solution est agitée 15 minutes à -78°C et le chloroformate de méthyle (293 mg, 3.1 mmol) est ajouté. Le milieu réactionnel est alors progressivement remonté à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu solide est purifié par chromatographie flash sur alumine (éluant : acétate d'éthyle) et lavage à l'hexane (2 mL) après évaporation des solvants. On recueille 394 mg (48 %) d'un solide jaune pâle.

RMN cf. ci-dessus *rac*-III-46

III-49 : ($S_{\text{Mc}}S_{\text{Mc}}$)-bis[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(pyrrol-2-yl)ruthenium(II)]cétone

A une solution de 2-sulfinyl-azaruthénocène ($S_{\text{S}}, S_{\text{Mc}}$)-III-48a (382 mg, 0.86 mmol) dans le THF (10 mL) refroidie à -78°C est ajouté 1.04 mmol de *tert*-BuLi (solution dans le pentane préalablement dosée), un précipité marron clair se forme. La solution est agitée 15 minutes à -78°C et (S_{Mc})-III-46 (342 mg, 0.95 mmol) est ajouté en solution dans 5 mL de THF. Le milieu réactionnel est alors progressivement remonté à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite, le résidu solide est passé à travers un petit plug d'alumine (3 cm) en solution dans l'acétate d'éthyle. Après évaporation du solvant le produit est rincé à l'éther et séché sous vide. On recueille 202 mg (37 %) d'un solide jaune.

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 5.61 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, 2 CH), 5.56 (t, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, CH), 4.59 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, 2 CH), 1.71 (s, 30H, 2Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 187.7 (CO), 104.6 ($\underline{\text{C}}\text{CO}$), 97.7 (CH), 86.4 (Cp*), 79.7 (CH), 78.6 (CH), 11.2 (Me du Cp*).

CI-MS (NH_3) (m/z, %) : 632 (M, 100%), 397 (50%), 304 (40%)

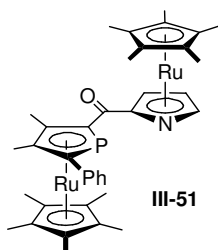
$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +31.2^\circ$ ($c = 1.0$, DCM)

[(III-49)CuBr]

Formé in-situ pour les réactions de Kinugasa, en une heure d'agitation à température ambiante, par ajout d'un léger défaut de CuBr (solide) à une solution de III-49 dans $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1 : 1.

RMN ^1H ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$) : δ -5.77 (m, 2H, CH), 5.53 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH), 1.78 (s, 30H, 2Cp*).

III-51 : (R_{Mc} - R_{Mc})-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(3,4-diméthyl-5-phényl-phosphol-2-yl)ruthénium(II)]-[η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(pyrrol-2'-yl)ruthénium(II)]cétone



A une solution de 2-sulfinyl-azaruthénocène (S_S , R_{Mc})-III-48b (127 mg, 0.287 mmol) dans le THF (10 mL) à -78°C , est ajouté 0.34 mmol de *tert*-BuLi, la solution est agitée 15 minutes, puis le 2-(carboxyméthyl)-phospharuthénocène (R_{Mc})-III-50 (138 mg, 0.287 mmol) est ajouté en solution dans 2 mL de THF. Le milieu réactionnel est remonté progressivement à température ambiante puis est filtré sur un plug d'alumine qu'on rince au DCM. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le produit est lavé avec 5 mL d'acétone. On obtient 102 mg (46 %) d'un solide jaune.

Cristaux analysables par diffraction des rayons X obtenus par cristallisation dans l'acétone.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2): δ -18.8

RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.25-7.10 (m, 5H, Ph), 5.53 (m, 1H, NCH), 5.21 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.37$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.63$ Hz, 1H), 4.83 (m, 1H), 2.25 (s, 3H, Me), 2.00 (s, 3H, Me), 1.78 (s, 15 H, Cp* phospharuthénocène), 1.54 (s, 15 H, Cp* azaruthénocène)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 176.2 (d, $J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz, CO), 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 17.8$ Hz, ipso-Ph), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, *o*-Ph), 127.8 (s, Ph), 125.7 (s, Ph), 106.7 (d, $J_{\text{PC}} = 59.2$ Hz, PCPh), 105.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.62$ Hz, NCCO), 95.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, NCH), 95.1 (d, $J_{\text{PC}} = 6.45$ Hz, CMe), 94.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4.66$ Hz CMe), 88.6 (Cp* phospharuthénocène), 86.7 (d, $J_{\text{PC}} = 77.0$ Hz, PCCO), 86.4 (Cp* azaruthénocène), 79.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, NCCCH), 78.0 (NCHCH), 13.9 (PCCMe), 12.9 (PCCMe), 11.3 (Me du Cp* phospharuthénocène), 10.0 (Me du Cp* aza)

EI-MS (m/z , %) : 756 (M^+ , 100%)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -314^\circ$ ($c = 1.0$, DCM)

Microanalyse : Calculé pour $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{PNRu}_2\text{O}$: C : 59.11 % ; H : 5.90 % ; N : 1.86 % ; mesuré : C : 59.04 % ; H : 5.98 % ; N : 1.92 %

[(III-51)CuBr]

Formé in-situ pour les réactions de Kinugasa, en une heure d'agitation à température ambiante, par ajout d'un léger défaut de CuBr (solide) à une solution de III-51 dans $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1 : 1.

RMN ^{31}P ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$) : δ -48.4 (br)

RMN ^1H ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$): δ 7.35-7.10 (m, 5H, Ph), 5.71 (m, 1H, CH), 5.45 (m, 1H, CH), 5.04 (m, 1H, CH), 2.21 (s, 3H, Me), 1.93 (s, 3H, Me), 1.79 (s, 15 H, Cp*), 1.56 (s, 15 H, Cp*)

III-52 : [(III-51)Pd(η^3 - C_3H_5)]PF₆

A une solution de (R_{Mc} - R_{Mc})-III-51 (23 mg, 0.03 mmol) dans le méthanol (1 mL) est ajouté $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (5.3 mg, 0.015 mmol) en solution dans le DCM (1 mL). Après 5 minutes d'agitation, on ajoute AgPF_6 (7.6 mg, 0.03 mmol) et on agite 2h à l'abri de la lumière. On filtre alors sur célite et on évapore le solvant.

Isomère majoritaire (55%) :

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , -20°C) : δ 9.81

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , -20°C) : δ 7.42–7.30 (m, br, 5H), 5.87 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.49 (m, 1H, allyl), 5.21 (s, 1H), 4.73 (m, 1H, allyl), 4.00 (m, 1H, allyl), 3.50 (m, 1H, allyl), 2.54 (m, 1H, allyl), 2.32 (s, 3H, Me), 2.03 (s, 3H, Me), 1.71 (s, 15 H, Cp* phospharuthénocène), 1.59 (s, 15 H, Cp* azaruthénocène)

Isomère minoritaire (45%) :

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , -20°C) : δ 7.78

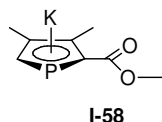
RMN ^1H (CD_2Cl_2 , -20°C) : δ 7.20–7.12 (m, br, 5H), 5.84 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.72 (m, 1H, allyl), 5.21 (s, 1H), 4.85 (m, 1H, allyl), 3.54 (m, 2H, allyl), 2.50 (m, 1H, allyl), 2.32 (s, 3H, Me), 2.01 (s, 3H, Me), 1.76 (s, 15 H, Cp* phospharuthénocène), 1.55 (s, 15 H, Cp* azaruthénocène)

D. Chapitre IV

I-25 : 3,4-diméthylphospholure de lithium (DMPLi)⁷

A une solution de 1-phényle-3,4-diméthylphosphole (9.7 g, 52 mmol) dans le diéthyléther (40 mL) refroidie à 0°C est ajouté du fil de lithium (2g, 290mmol), en gros morceaux fraîchement battus. Le milieu réactionnel est agité 5 h à température ambiante, jusqu'à disparition du signal du phosphole en RMN ^{31}P . L'excès de lithium est alors retiré et la solution est réduite à un volume de 10 mL sous pression réduite, donnant un précipité blanc qui est filtré sous atmosphère inerte. Le produit est lavé à l'hexane (20 mL) et séché sous vide. On obtient 2.43 g (42 %) d'une poudre blanche.

I-58 : 2-carboxyméthyl-3,4-diméthylphospholure de potassium.²⁹

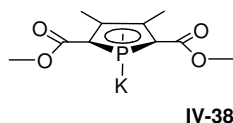


Protocole optimisé par D. Carmichael

A une solution de DMPLi (7.1 g, 37.8 mmol) dans le THF (35 mL) est ajouté le chloroformate de méthyle (3.0 mL, 38.7 mmol) à 0°C , on contrôle la formation du 1-carboxyméthyl-3,4-diméthylphosphole en RMN ^{31}P (-1.1 ppm). Les solvants sont évaporés sous vide, le résidu est extrait au pentane et filtré sur célite. Après évaporation du pentane sous pression réduite, du THF (20 mL) est ajouté. La solution est alors chauffée à 60°C pendant 1.5 h, on contrôle la disparition du 1-carboxyméthyl-3,4-diméthylphosphole et la formation de cyclodimères en RMN ^{31}P . Après refroidissement, le *tert*-butylate de potassium (3.8 g, 33.6 mmol) est ajouté progressivement, en suivant la formation de **I-58** en RMN ^{31}P (pour ne pas ajouter un excès de *t*-BuOK). Le milieu réactionnel est alors porté à 60°C à nouveau pendant 10 minutes. La solution est concentrée sous vide jusqu'à 5 mL et le produit est précipité par ajout lent de pentane (15 mL) sur cette solution vigoureusement agitée, puis on laisse cristallisation se poursuivre pendant une nuit à -30°C . Le solide est alors filtré, lavé au pentane et séché sous vide. On recueille 4.8 g (61 %) de poudre jaune pâle à légèrement rosée, sensible à l'air et stockée en boîte à gants.

RMN ^{31}P (CD_3CN) : δ 104.0

RMN ^1H (CD_3CN) : δ 6.78 (d, $J_{\text{PH}} = 39.8$ Hz, 1H, HCP), 3.58 (s, 3H, OMe), 2.31 (d, $J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 3H, PCCMe), 2.08 (s, 3H, PCCMe).

IV-38 : 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium.²⁹

Protocole optimisé par D. Carmichael

A une solution de **I-58** (29.1 g, 140 mmol) dans le THF (200 mL) est ajouté le chloroformiate de méthyle (10.8 mL, 140 mmol) à 0°C. on contrôle RMN ³¹P la formation du 1,2-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphosphole en RMN ³¹P (3.6 ppm). Les solvants sont évaporés sous vide, le résidu est extrait au pentane et filtré sur célite. Après évaporation du pentane sous pression réduite, 200 mL de THF sont ajoutés. La solution est alors chauffée à 60°C pendant 2 h, on contrôle en RMN ³¹P la disparition du 1,2-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphosphole et la formation de cyclodimères. Après refroidissement, le *tert*-butylate de potassium (14.5 g, 130 mmol) est ajouté progressivement et on laisse **IV-38** précipiter à température ambiante pendant 2h. Le solide est alors filtré, lavé au pentane et séché sous vide. On recueille 30.1 g (71 %) d'une poudre jaune.

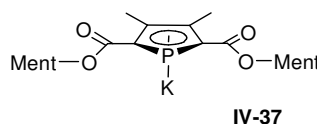
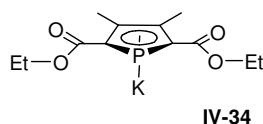
Le produit solide incorpore 0.75 THF

RMN ³¹P (CD₃CN) : 142.4

RMN ¹H (CD₃CN) : 3.64 (m, 3H, 0.75 THF), 3.60 (s, 6H, OMe), 2.29 (s, 6H, PCCMe), 1.80 (m, 3H, 0.75 THF).

RMN ¹³C (CD₃CN) : 170.8 (d, *J*_{PC} = 24.6 Hz, COO), 135.7 (d, *J*_{PC} = 33.0 Hz, PCCMe), 134.7 (d, *J*_{PC} = 1 Hz, PCCMe), 68.2 (s, OCH₂ THF), 50.1 (s, OMe), 26.1 (s, OCH₂CH₂ THF), 15.0 (s, PCCMe).

Les phospholures correspondants 2,5-di(carboxyéthyl) **IV-34** (incorporant également 0.75 THF) et 2,5-di(carboxy-(-)-menthyl) **IV-11** (sans THF) sont préparés de la même façon à partir des chloroformiates d'éthyle et de (-)-menthyle, avec des rendements du même ordre. Ils ne précipitent pas dans le THF et sont donc concentrés et précipités au pentane lors de la dernière étape.

**IV-34**

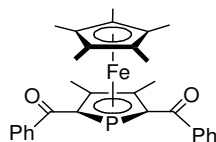
RMN ³¹P (CD₃CN) : δ 143.8

RMN ¹H (CD₃CN) : δ 4.10 (q, *J*_{HH} = 7.1 Hz, 4H, OCH₂), 3.64 (m, 3H, 0.75 THF), 2.29 (s, 6H, PCCMe), 1.80 (m, 3H, 0.75 THF), 1.26 (t, *J*_{HH} = 7.1 Hz, 6H CH₂CH₃).

IV-37

RMN ³¹P (CD₃CN) : δ 143.6

RMN ¹H (CD₃CN) : δ 4.66 (ddd, *J*_{HH} = 10.8 Hz, *J*_{HH} = 10.8 Hz, *J*_{HH} = 4.1 Hz, 2H, OCH), 2.27 (s, 6H, PCCMe), 2.12 (m, 2H, menthyle), 2.02 (m, 2H, menthyle), 1.69 (m, 4H, menthyle), 1.51 (m, 2H, menthyle), 1.44 (m, 2H, menthyle), 1.14 (m, 2H, menthyle), 1.02 (m, 2H, menthyle), 0.92 (d, *J*_{HH} = 5.6 Hz, 6H, Me menthyle), 0.91 (m, 2H, menthyle), 0.90 (d, *J*_{HH} = 6.3 Hz, 6H, Me isopropyle), 0.76 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, Me isopropyle).

IV-29 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -(2,5-dibenzoyl-3,4-diméthyl-phospholyl)-fer(II)**IV-29**

A une solution de 2,5-bis(triméthylsilyl)-3,4-diméthyl-phospholure de potassium¹¹ (250 mg, 0.85 mmol) **IV-15** dans le THF (10 mL) est ajouté goutte à goutte à température ambiante le fluorure de benzoyle (185 μ L, 1.70 mmol). La solution devient orangée et est agitée 15 minutes à température ambiante. [FeCp*Cl.TMEDA] (300 mg, 0.87 mmol) est alors ajouté sous forme solide en une fois. La solution devient rouge intense et est agitée 30 minutes à température ambiante. Les solvants sont alors évaporés sous vide et le résidu est purifié par passage sur une petite colonne de silice (5 cm) dans le DCM, puis séché sous vide. On obtient 369 mg (85%) d'un solide rouge orangé.

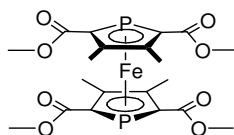
RMN ³¹P (CDCl₃) : δ - 18.9

RMN ¹H (CDCl₃) : δ 7.94 (d, J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *o*-Ph), 7.53-7.45 (m, 2H, *p*-Ph), 7.40 (t, J_{HH} = 7.5 Hz, 4H, *m*-Ph), 2.25 (s, 6H, Me), 1.64 (s, 15H, Cp*).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ 200.6 (d, J_{PC} = 20.4 Hz, CO), 141.7 (*ipso*-Ph), 131.6 (*p*-Ph), 128.9 (d, J_{PC} = 7.0 Hz, *o*-Ph), 127.8 (*m*-Ph), 99.0 (d, J_{PC} = 5.4 Hz, PCCMe), 92.2 (d, J_{PC} = 62.1 Hz, CP), 85.3 (CP*), 13.0 (Me) 9.4 (Me du Cp*).

CI-MS (NH₃) (m/z, %) : 510 (M, 100%)

HRMS (EI 70eV) : calculée pour C₃₀H₃₁PO₂Fe : 510.1411, mesurée : 510.1405

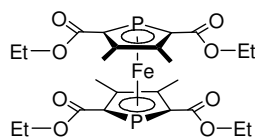
IV-39 : 2,2',5,5'-tétra(carboxyméthyl)-3,3',4,4'-tétraméthylphosphaferrocène**IV-39**

A une solution de [Fe(BF₄)₂(MeCN)₆] (105 mg, 0.22 mmol) dans 15 mL d'acétonitrile, est ajouté sous forme solide le 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-38** (145 mg, 0.45 mmol). Un précipité orange se forme rapidement. Le précipité est filtré et rincé avec 10mL d'acétonitrile. On obtient 102 mg (90 %) de poudre orange. Le produit est très peu soluble dans la plupart des solvants ce qui ne permet pas d'obtenir de RMN ¹³C, on peut néanmoins obtenir des données MS et RMN ³¹P et ¹H dans le dichlorométhane. Il est plus soluble dans le 1,2-dichloroéthane, ce qui permet d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X par diffusion d'éther dans ce solvant.

RMN ³¹P (CD₂Cl₂) : δ - 24.7

RMN ¹H (CD₂Cl₂) : δ 3.69 (6H, OMe), 2.32 (6H, PCCMe).

HRMS (EI 70 eV) : calculée pour C₂₀H₂₄P₂O₈Fe : 510.0296, mesurée : 510.0290

IV-40 : 2,2',5,5'-tétra(carboxyéthyl)-3,3',4,4'-tétraméthylphosphaferrocène**IV-40**

Ce produit peut être obtenu par la méthode précédente, soit par la méthode $\text{FeCl}_2/\text{AlCl}_3$ suivante : FeCl_2 (80 mg, 0.62 mmol) et AlCl_3 (180 mg, 1.35 mmol) sont agités dans 15 mL d'acétonitrile pendant 1h à température ambiante. La solution devient quasi homogène (incolore). On ajoute alors le 2,5-di(carboxyéthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-34** (550 mg, 1.58 mmol) sous forme solide et un précipité orange tombe rapidement. Après 30 minutes d'agitation le produit est filtré puis passé à travers un plug d'alumine dans le DCM. Après évaporation des solvants on obtient 225 mg (64 %) de poudre orange.

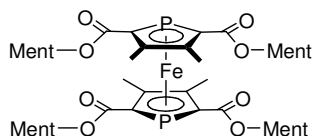
Ce produit est plus soluble que son homologue tetraester de méthyle **IV-39**, on peut ainsi en obtenir les données RMN ^{13}C :

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ - 21.7

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 4.13 (m, 8H, CH_2), 2.36 (s, 12H, PCCMe), 1.32 (t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12H, CH_2CH_3).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 169.8 (d, $J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, COO), 103.5 (d, $J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, PCCMe), 86.7 (d, $J_{\text{PC}} = 60.2$ Hz, PCCMe), 61.2 (s, OCH_2), 14.3 (s, OCH_2Me), 13.2 (s, PCCMe).

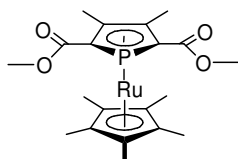
HRMS (EI 70 eV) : calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{O}_8\text{Fe}$: 566.0922, mesurée : 566.0921

IV-41 : 2,2',5,5'-tétra(carboxy-(-)-menthyl)-3,3',4,4'-tétraméthylphosphaferrocène**IV-41**

A une solution de $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2(\text{MeCN})_6]$ (115 mg, 0.24 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile, on ajoute sous forme solide le 2,5-di(carboxy-(-)-menthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-11** (250 mg, 0.49 mmol). Un précipité orange se forme rapidement. Après évaporation des solvants, le résidu est passé à travers un plug d'alumine dans le dichlorométhane. On obtient 220 mg (91%) de poudre orange.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ - 34.0

CI-MS (NH_3) (m/z, %) : 1007 ([M], 100%), 869 (30%, -ment), 852 (30%), 477 (30%)

IV-42 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholyl]-ruthénium(II)**IV-42**

A une solution 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-38** (3.15 g, 9.8 mmol) dans le DME (200 mL) à 60°C est canulée une solution de $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (2.4 g, 2.2 mmol) dans le

THF (100 mL). La solution devient noire. Après une heure d'agitation à 60°C les solvants sont évaporés sous pression réduite puis le résidu est passé à travers un plug d'alumine dans le dichlorométhane. Après séchage sous vide on obtient alors 3.33 g d'une poudre jaune clair (81 %).

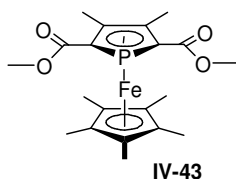
RMN ^{31}P (THF) : δ -19.9

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.37 (6H, 2 OMe), 2.19 (6H, 2Me), 1.57 (15H, Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 170.8 (d, $J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, CO), 98.1 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, PCCMe), 89.9 (Cp*), 84.8 (d, $J_{\text{PC}} = 61.4$ Hz, PC), 50.8 (OMe), 12.0 (PCCMe), 9.8 (Me du Cp*).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{PO}_4\text{Ru}$: 464.0690, mesurée : 464.0689

IV-43 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthyl-phospholy]-fer(II)



A une solution 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-38** (4.0 g, 12.5 mmol) dans le DME (100 mL) est canulée à température ambiante une solution de $[\text{FeCp}^*(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ (4.1 g, 12.0 mmol) dans le THF (100 mL). La solution devient rouge foncé. Après une heure d'agitation à température ambiante on ajoute une solution de 2,2'-bipyridine (500 mg, 8.9 mmol) dans 1 mL de méthanol. Un solide violet précipite. La suspension est alors directement passée à travers un plug de silice, l'élution du produit est achevée avec de l'acétate d'éthyle. Après évaporation des solvants on obtient un solide rouge qui est rincé à l'hexane (20 mL). On obtient alors 3.45 g d'une poudre rouge (69 %).

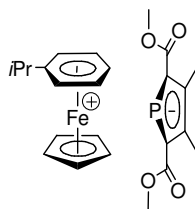
RMN ^{31}P (C_6D_6) : δ -30.4

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.41 (s, 6H, OMe), 2.62 (s, 6H, Me), 1.53 (s, 15H, Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 171.9 (d, $J_{\text{PC}} = 18.4$ Hz, CO_2Me), 98.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, PCCMe), 84.8 (Cp*), 83.2 (d, $J_{\text{PC}} = 58.4$ Hz, PC), 50.8 (OMe), 12.3 (PCCMe), 9.2 (Me du Cp*).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{PO}_4\text{Fe}$: 418.0996, mesurée : 418.0998

IV-45 : [2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthyl-phospholure][η^5 -cyclopentadiényl- η^6 -isopropylbenzène-fer(II)]



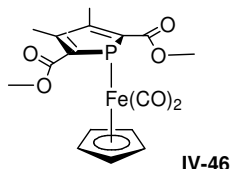
A une suspension 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-38** (210 mg, 0.65 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cumène})]^+\text{PF}_6^-$ (251 mg, 0.65 mmol) sous forme solide. La solution devient limpide et orange pâle. Le solvant est évaporé en partie et on laisse cristalliser à 4°C pendant 16h. On recueille 206 mg (68 %) de cristaux incolores.

RMN ^{31}P (CD_3CN) : δ 142.1

RMN ^1H (CD_3CN) : δ 6.12-6.06 (m, 3H), 6.06-5.98 (m, 2H), 4.89 (s, 5H, Cp), 3.62 (s, 6H, OMe), 2.94 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, CHMe_2), 2.31 (s, 6H, PCCMe), 1.28 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, isopropyl).

RMN ^{13}C (CD_3CN) : δ 171.1 (d, $J_{\text{PC}} = 24.6$ Hz, COO), 136.0 (d, $J_{\text{PC}} = 33.0$ Hz, PCCMe), 135.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, PCCMe), 114.9 (C ipso), 88.4 (CH méta), 87.8 (CH para), 86.9 (CH ortho), 77.4 (Cp), 50.3 (s, OMe), 33.7 (CH), 23.2 (Me isopropyl), 15.3 (s, PCCMe).

IV-46 : η^5 -cyclopentadiényl- η^1 -[2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthyl-phospholyl]-dicarbonyl-fer(II)



A une solution 2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthylphospholure de potassium **IV-38** (590 mg, 1.84 mmol) dans le DME (30 mL) est ajouté $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (445 mg, 1.73 mmol) sous forme solide. Après 1h d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est passé à travers un plug d'alumine dans l'éther. On obtient 533 mg (76 %) d'une poudre rouge foncé.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ - 11.7

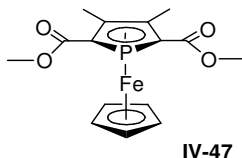
RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 4.71 (s, 5H, Cp), 3.77 (s, 6H, OMe), 2.37 (s, 6H, PCCMe).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 213.1 (d, $J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, CO), 167.8 (d, $J_{\text{PC}} = 20.8$ Hz, COO), 153.9 (d, $J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, PCCMe), 152.2 (d, $J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, PCCMe), 86.2 (d, $J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, Cp), 51.4 (d, $J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, OMe), 16.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz PCCMe).

HRMS (EI 70 eV) : calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{PO}_6\text{Fe}$: 404.0112, mesurée : 404.0111

IR (ATR, cm^{-1}) : 2014.5, 1970.2, 1681.9

IV-47 : η^5 -cyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)



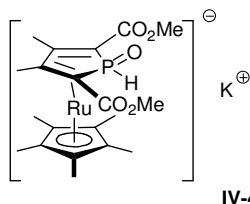
IV-46 (106 mg, 0.26 mmol) est placé dans un réacteur à photolyse et dissous dans le THF (50ml), on photolyse pendant 4h à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est passé à travers un plug d'alumine dans l'éther. On obtient 60 mg (66 %) d'un solide jaune. Cristaux RX obtenus par cristallisation dans le benzène d⁶.

RMN ^{31}P (C_6D_6) : δ - 44.3

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.96 (s, 5H, Cp), 3.36 (s, 6H, OMe), 2.41 (s, 6H, PCCMe).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 172.6 (d, $J_{\text{PC}} = 18.4$ Hz, COO), 99.6 (d, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, PCCMe), 81.8 (d, $J_{\text{PC}} = 60.8$ Hz, PCCMe), 75.0 (s, Cp), 51.3 (s, OMe), 15.0 (s, PCCMe).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{PO}_4\text{Fe}$: 348.0214, mesurée : 348.0215

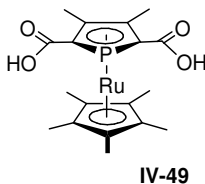
IV-48 : potassium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^4 -[1-oxo-2,5-di(carboxyméthyl)-3,4-diméthyl-phosphole]-ruthénium(II)

A une solution de **IV-42** (112 mg, 0.32 mmol) dans le THF (5 mL) est ajouté KOH (150 mg, 2.7 mmol) en poudre. Le milieu réactionnel est agité à 60°C pendant 2h. Le solvant est alors évaporé sous vide et le produit est extrait au DCM. Après filtration sur fritté et évaporation on recueille 120 mg (78 %) d'un solide jaune pâle. La cristallisation dans le THF en présence d'acétone fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X.

RMN ^{31}P (THF) : δ -13.5

RMN ^1H (THF d^8) : δ 7.04 (d, $J_{\text{PH}} = 551$ Hz, 1H), 3.63 (s, 6H, OMe), 1.95 (s, 6H, Me), 1.58 (s, 15H, Me Cp*).

RMN ^{13}C (THF d^8) : δ 174.7 (d, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, CO), 82.1 (Cp*), 80.8 (d, $J_{\text{PC}} = 18.9$ Hz, PCCMe), 50.5 (d, $J_{\text{PC}} = 98.0$ Hz, PC), 49.6 (OMe), 13.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, PCCMe), 10.0 (Me Cp*).

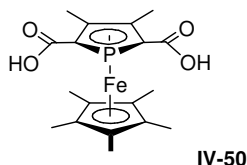
IV-49 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(carboxy)-3,4-diméthyl-phospholyl]-ruthénium(II)

IV-42 (4.18 g, 9.0 mmol) est dissous dans le TFA (20 mL). On ajoute 1 mL d'eau et le milieu réactionnel est agité à 50°C pendant 5h. Un précipité jaune se forme. Le TFA est évaporé sous vide et le produit est rincé à l'éther (3x 20 mL). On obtient 3.44 g (88 %) d'un solide jaune.

RMN ^{31}P (DMSO d^6) : δ -17.2

RMN ^1H (DMSO d^6) : δ 2.06 (6H, 2Me), 1.64 (15H, CP*).

RMN ^{13}C (DMSO d^6) : δ 171.1 (d, $J_{\text{PC}} = 18.9$ Hz, COOH), 96.8 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, PCCMe), 88.9 (Cp*), 84.6 (d, $J_{\text{PC}} = 59.1$ Hz, PC), 11.6 (PCCMe), 9.3 (Me du Cp*).

IV-50 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(carboxy)-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)

IV-43 (15.0 g, 33.5 mmol) est dissous dans le TFA (40 mL). On ajoute 2 mL d'eau et le milieu réactionnel est agité à 50°C pendant 5h. Un précipité rouge se forme. Ce précipité est filtré et rincé à l'éther (20 mL). On obtient 12.9 g (92 %) d'un solide rouge.

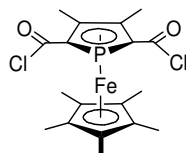
RMN ^{31}P (DMSO d^6) : δ -27.4

RMN ^1H (DMSO d^6) : δ 2.17 (6H, 2Me), 1.60 (15H, CP*).

RMN ^{13}C (DMSO d^6) : δ 172.1 (d, $J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, COOH), 97.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, PCCMe), 83.5 (Cp*), 82.9 (d, $J_{\text{PC}} = 56.2$ Hz, PC), 11.6 (PCCMe), 8.5 (Me du Cp*).

CI-MS (m/z, %) : 390 (M, 100 %), 373 ([M-OH], 30 %)

IV-52 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(chlorocarbonyl)-3,4-diméthylphospholyl]-fer(II)



IV-52

A une suspension de **IV-50** (7.3 g, 18.7 mmol) dans le THF (500 mL) à 0°C est ajouté PCl_5 (7.8 g, 37.4 mmol), solide, en plusieurs fois. La solution devient plus foncée et est totalement homogène après l'addition d'environ un équivalent de PCl_5 . La réaction est suivie en RMN ^{31}P . On observe, en plus des produits de départ **IV-50** et d'arrivée **IV-52**, la formation de POCl_3 (2.9 ppm) et de l'intermédiaire monochloré (-16.8 ppm) qui disparaît lorsque l'addition des deux équivalents de PCl_5 est terminée. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est laissé sous vide pendant une heure. On obtient 7.6 g (95 %) d'un solide rouge suffisamment pur pour une utilisation ultérieure, sensible à l'humidité et stockable en boîte à gants pendant plusieurs mois.

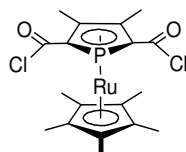
RMN ^{31}P (THF) : δ -9.2

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 1.80 (6H, 2Me), 1.35 (15H, Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 169.8 (d, $J_{\text{PC}} = 31.4$ Hz, COCl), 100.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, PCCMe), 90.1 (d, $J_{\text{PC}} = 57.1$ Hz, PC), 86.7 (Cp*), 12.3 (PCCMe), 8.9 (Me du Cp*).

HRMS (EI 70 eV) : calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PCl}_2\text{Fe}$: 426.0006 mesurée : 426.0004

IV-51 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-di(chlorocarbonyl)-3,4-diméthylphospholyl]-ruthénium(II)



IV-51

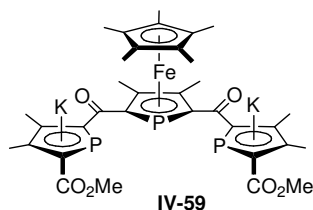
Synthétisé à l'échelle de 3.55 g (90 %, solide jaune), suivant un protocole identique à celui de **IV-52**, à partir du phospharuthénocène **IV-49**. Les cristaux analysables par diffraction des rayons X sont obtenus par cristallisation dans le THF.

RMN ^{31}P (THF d^8) : δ 0.9

RMN ^1H (THF d^8) : δ 2.11 (6H, 2Me), 1.79 (15H, Cp*).

RMN ^{13}C (THF d^8) : δ 167.9 (d, $J_{\text{PC}} = 31.1$ Hz, COCl), 100.5 (d, $J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, PCCMe), 93.1 (Cp*), 92.4 (d, $J_{\text{PC}} = 60.6$ Hz, PC), 12.6 (PCCMe), 9.8 (Me du Cp*).

IV-59 : dipotassium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-carboxyméthyl-phospholure}-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)

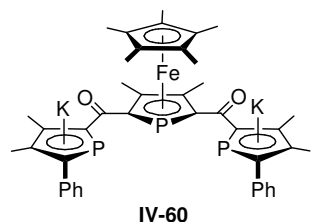


A une solution de phospholure **I-58** (990 mg, 4.71 mmol) dans le THF (20 mL), bien agitée, est canulée lentement (5 minutes), à température ambiante, une solution de **IV-52** (500 mg, 1.17 mmol) dans le THF (10 mL). On contrôle en RMN ^{31}P la formation du produit (**IV-52** est ajouté jusqu'à disparition du phospholure de départ **I-58**). Après évaporation du THF et rinçage à l'hexane on obtient 785 mg d'une poudre rouge (73 %, ce solide incorpore deux équivalents de KCl), sensible à l'air, qu'on conserve en boîte à gants.

RMN ^{31}P (THF) : δ 156.1 (d, $J_{\text{PP}} = 154.1$ Hz, 2P), -38.6 (t, $J_{\text{PP}} = 154.1$ Hz, 1P).

RMN ^1H (DMSO d_6) : δ 3.51 (6H, OMe), 2.22 (s, 6H, 2Me), 2.19 (6H, 2Me), 2.08 (6H, 2Me), 1.70 (15H, CP*).

IV-59 : dipotassium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-phényl-phospholure}-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)

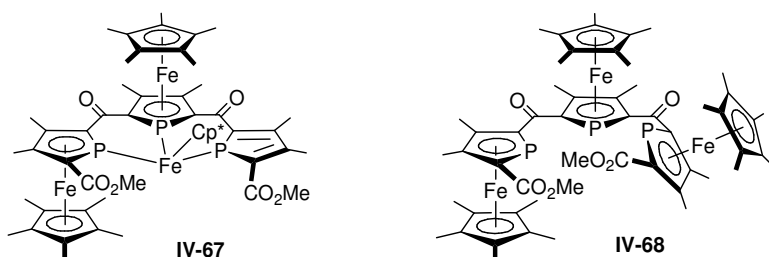


Obtenu suivant le même protocole à partir du phospholure **I-42**

RMN ^{31}P (THF) : δ 112.1 (d, $J_{\text{PP}} = 71.4$ Hz, 2P), -20.1 (t, $J_{\text{PP}} = 71.4$ Hz, 1P).

IV-67 : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2-{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-carboxyméthyl-phospholyl]fer(II)}-3,4-diméthyl-5-{ η^1 -[2''-carbonyl-3'',4''-diméthyl-5''-carboxyméthyl-phosphol-1''-yl]fer(II)}-phospholyl]-fer(II)

IV-68 : *rac*- η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-carboxyméthyl-phospholyl]fer(II)}-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)



A une solution de **IV-59** (1.64 mmol) dans le THF (20 mL) est canulée doucement (en 5 minutes) une solution de [FeCp*Cl.TMEDA] (1.12 mg, 3.28 mmol) dans le THF (20 mL). La solution devient très foncée. On contrôle en RMN ^{31}P la formation du composé asymétrique **IV-67**. Cette solution est placée 3 jours à 4°C, ce qui conduit à la cristallisation partielle de **IV-67**. La filtration fournit alors des cristaux analysables par diffraction des rayons X et RMN, mais en faible quantité. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le résidu est placé sur une petite colonne de silice (15 cm). Les coproduits peu polaires sont élués à l'éther de pétrole, on passe ensuite du diéthyléther, ce qui conduit après évaporation des solvants à l'obtention de **IV-68** (454 mg, 26 %) sous la forme d'un solide rouge foncé. La cristallisation dans le benzène fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X.

IV-67 :

^{31}P RMN (C_6D_6) : δ 84.2 (dd, $J_{\text{PP}} = 51.5$ Hz, $J_{\text{PP}} = 16.1$ Hz), 80.9 (dd, $J_{\text{PP}} = 64.2$ Hz, $J_{\text{PP}} = 16.1$ Hz), 28.3 (dd, $J_{\text{PP}} = 64.1$ Hz, $J_{\text{PP}} = 51.4$ Hz).

^1H RMN (C_6D_6) : δ 3.88 (s, 3H, OMe), 3.77 (s, 3H, OMe), 3.01 (d, $J_{\text{PH}} = 5.5$ Hz, 6H, Me phosphole), 2.66 (d, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, 6H, Me phosphole), 2.44 (s, 3H, Me), 2.37 (s, 3H, Me), 2.35 (s, 3H, Me), 2.18 (s, 3H, Me), 1.76 (s, 15H, Cp*), 1.52 (br, 15H, Cp*), 1.37 (s, 15H, Cp*).

^{13}C RMN (C_6D_6) : δ 199.7 (d, $J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, CO), 190.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, $J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, CO), 172.7 (d, $J_{\text{PC}} = 17.5$ Hz, CO_2Me), 169.6 (d, $J_{\text{PC}} = 21.5$ Hz, CO_2Me), 159.3 (m, PC phosphole), 152.7 (m, PC phosphole), 144.4 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, PCCMe phosphole), 142.5 (d, $J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, PCCMe phosphole), 96.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PCCMe phosphoferrocène), 95.3 (PCCMe phosphoferrocène), 93.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, PCCMe phosphoferrocène), 93.4 (d, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, PCCMe phosphoferrocène), 87.8 (m, PCCMe phosphoferrocène), 81.7 (dd, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, PC phosphoferrocène), 81.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, PC phosphoferrocène), 74.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 22.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, PC phosphoferrocène), 51.5 (OMe), 50.4 (OMe), 17.0 (Me phosphole), 16.9 (Me phosphole), 13.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, Me phosphoferrocène), 13.6 (Me phosphoferrocène), 13.0 (Me phosphoferrocène), 11.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, Me phosphoferrocène), 10.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, Me Cp*), 10.5 (Me Cp*), 9.5 (Me Cp*).

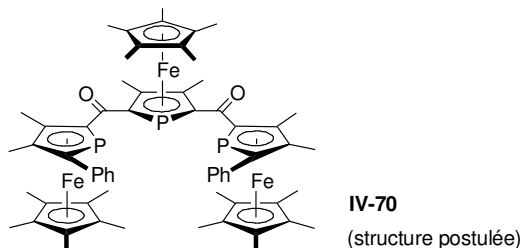
IV-68 :

RMN ^{31}P (C_6D_6) : δ -19.8 (dd, $J_{\text{PP}} = 173.1$ Hz, $J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz), -26.1 (d, $J_{\text{PP}} = 173.1$ Hz), -27.0 (d, $J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz).

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.43 (s, 3H, OMe), 3.41 (s, 3H, OMe), 2.32 (s, br, 6H, 2 Me), 2.25 (s, 3H, Me), 2.243 (s, 3H, Me), 2.237 (s, 3H, Me), 2.13 (s, 3H, Me), 1.70 (s, 15H, Cp*), 1.69 (s, 15H, Cp*), 1.62 (s, 15H, Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 203.8 (t, $J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, CO pont), 203.4 (t, $J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, CO pont), 172.4 (d, $J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, CO_2Me), 172.3 (d, $J_{\text{PC}} = 18.0$ Hz, CO_2Me), 101.8 (dd, $J_{\text{PC}} = 59.3$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, CP), 100.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 61.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, CP), 99.1 (d, $J_{\text{PC}} = 59.6$ Hz, CP), 98.1 (d, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, PCCMe), 97.4 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, PCCMe), 97.2 (d, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PCCMe), 96.8 (m, CP), 96.7 (d, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, PCCMe), 96.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, PCCMe), 95.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, PCCMe), 85.2 (Cp*), 85.0 (Cp*), 84.8 (Cp*), 82.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 61.5$ Hz, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CP), 81.5 (d, $J_{\text{PC}} = 60.0$ Hz, CP), 50.7 (OMe), 50.6 (OMe), 14.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, Me), 14.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, Me), 13.2 (Me), 13.1 (Me), 12.5 (Me), 12.4 (Me), 10.1 (5Me Cp*), 9.8 (5Me Cp*), 9.6 (5Me Cp*).

IV-70 : *méso*- η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-*bis*{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-phényl-phospholyl]fer(II)}-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)



A une solution de **IV-60** (1.18 mmol) dans le THF (20 mL) est ajouté [FeCp*Cl.TMEDA] (820 mg, 2.39 mmol) sous forme solide, à température ambiante. Après 20 minutes d'agitation, la solution est rapidement passée à travers un petit plug de silice. Après concentration sous pression réduite, le produit est précipité par ajout de méthanol. Après filtration et séchage, on recueille 612 mg d'un solide rouge.

RMN ^{31}P (DCM): δ -26.8 (t, $J_{\text{PP}} = 15.5$ Hz, 1P), -32.5 (d, $J_{\text{PP}} = 15.5$ Hz, 2P).

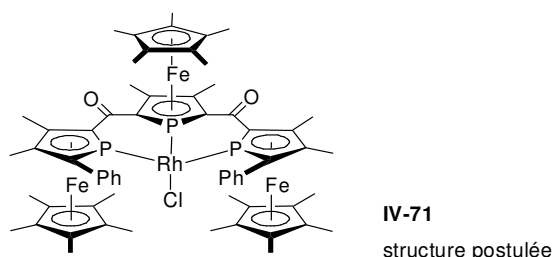
RMN ^1H (C_6D_6): δ 7.52 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H *o*-Ph), 7.15-6.95 (m, 6H Ph), 2.41 (s, 6H, 2Me), 2.12 (s, 6H, 2Me phosphaferrrocène central), 2.06 (s, 6H, Me), 1.84 (s, 15H, Me Cp* phosphaferrrocène central), 1.69 (s, 30H, Me 2Cp*).

RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 205.0 (pseudo triplet, $J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, CO), 140.3 (d, $J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, *ipso*-Ph) 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, *m*-Ph), 128.1, 125.6 (*p*-Ph), 101.0 (d, $J_{\text{PC}} = 62.2$ Hz, CP central), 100.8 ($J_{\text{PC}} = 56.6$ Hz, PhCP), 97.7 (d, $J_{\text{PC}} = 59.0$ Hz, (CO)CP latéral), 94.7 (PC(Ph)CMe), 93.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, PCCMe central), 91.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, PC(CO)CMe latéral), 85.2 (Cp* central), 83.8 (2 Cp* latéraux), 14.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, PC(CO)CMe latéral), 14.0 (m, 4 Me), 10.4 (Me Cp* central), 10.3 (10 Me Cp* latéraux).

Produit minoritaire (*rac*, <10 %)

RMN ^{31}P (DCM): δ -23.3 (dd, $J_{\text{PH}} = 196.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz), -30.9 (d, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz), -33.5 (d, $J_{\text{PH}} = 196.7$ Hz).

IV-71 : [Rh(IV-70)Cl]



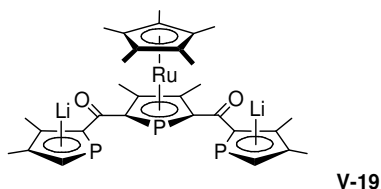
A une solution de **IV-70** (150 mg, 0.135 mmol) dans le DCM (5 mL) est ajouté [Rh.COD.Cl] $_2$ (33 mg, 0.067 mmol). La solution est agitée 5 minutes et laissée à cristalliser 1h à 0°C. Après filtration et séchage, on recueille 132 mg (78 %) d'un solide rouge sombre cristallin.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2): δ 49.2 (dt, $J_{\text{P-Rh}} = 161.5$ Hz, $J_{\text{PP}} = 89.9$ Hz, 1P), -11.7 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 180.2$ Hz, $J_{\text{PP}} = 89.9$ Hz, 2P).

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 7.41 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.11 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, *p*-Ph), 6.91 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, *m*-Ph), 2.10 (s, 6H, 2Me), 2.06 (s, 6H, 2Me), 2.04 (s, 6H, 2Me), 1.91 (s, 15H, Cp*), 1.71 (s, 30H, 2Cp*).

E. Chapitre V

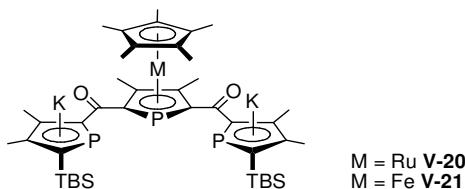
V-19 : dilithium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-phospholure}-3,4-diméthyl-phospholyl]-ruthénium(II)



A une solution 2,5-di(chlorocarbonyl)-phospharuthénocène **IV-51** (285 mg, 0.60 mmol) dans le THF (10 mL) à -78°C est ajoutée en 5 minutes une solution de DMPLi **I-25** (290 mg, 2.45 mmol) dans le THF (10 mL). Après retour à température ambiante le solvant est évaporé et le résidu solide est lavé à l'hexane (10 mL). On obtient 290 mg d'un solide marron sensible à l'air (environ 67%, incorpore du LiCl).

RMN ^{31}P (THF) : δ 107.4 (d, $J_{\text{PP}} = 17.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 38.9$ Hz, 2P), 2.4 (t, $J_{\text{PP}} = 17.8$ Hz, 1P)

V-21 : dipotassium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-(*tert*-butyldiméthylsilyl)-phospholure}-3,4-diméthyl-phospholyl]-fer(II)



A une solution de 2-TBS-phospholure **I-28** (2.48 g, 9.37 mmol) dans le THF (40 mL) à -78°C est ajoutée doucement (en 2-3 minutes) une solution de 2,5-di(chlorocarbonyl)-phosphaferrocène **IV-52** (1.0 g, 2.34 mmol) dans le THF (30 mL) en maintenant une bonne agitation. Après retour à température ambiante, solvant est évaporé, le résidu solide est lavé à l'hexane (30 mL) et employé in situ (voir ci-après).

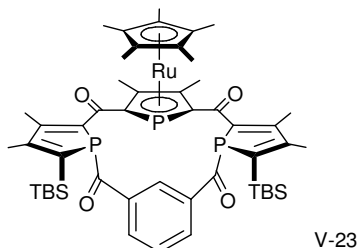
RMN ^{31}P (THF) : δ : 151.9 (d, $J_{\text{PP}} = 52.8$ Hz, 2P), -13.6 (t, $J_{\text{PP}} = 52.8$ Hz, 1P)

V-20 : dipotassium η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis{2'-carbonyl-3',4'-diméthyl-5'-(*tert*-butyldiméthylsilyl)-phospholure}-3,4-diméthyl-phospholyl]-ruthénium(II)

Obtenu suivant le même protocole à partir du 2,5-di(chlorocarbonyl)-phospharuthénocène **IV-51**

RMN ^{31}P (THF) : δ : 155.2 (d, $J_{\text{PP}} = 58.1$ Hz, 2P), -8.7 (t, $J_{\text{PP}} = 58.1$ Hz, 1P)

V-23 : cyclo{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis(1',2'-dicarbonyl-3',4'-diméthyl-5'-tert-butylidiméthylsilyl-phosphole)-3,4-diméthyl-phospholyl]ruthénium(II)-1'',3''-phénylène}



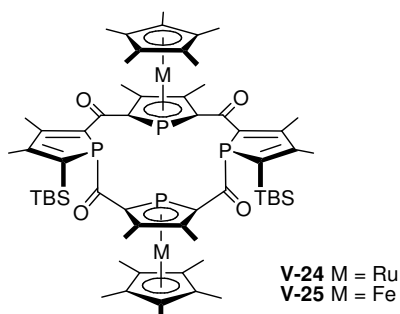
A une solution de **V-20** (0.42 mmol) dans le THF (10 mL) est ajoutée à température ambiante une solution de dichlorure d'isophtaloyle (77 mg, 40 mmol) dans le THF (5 mL) en 2 minutes. Après 10 minutes d'agitation, le solvant est évaporé et le produit est purifié par passage sur une petite colonne d'alumine dans l'éther. On obtient 224 mg (57 %) d'une poudre jaune stable à l'air.

RMN ^{31}P (C_6D_6) : δ 42.7 (d, J_{PP} = 125 Hz, 2P, phospholes), -33.5 (t, J_{PP} = 125 Hz, 1P, phospharuthénocène).

RMN ^1H (C_6D_6) : δ 10.74 (t, br, J_{PH} = 7.8 Hz, 1H, H2), 7.66 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H 4 et 6), 6.77 (td, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, H5), 2.35 (d, J_{PH} = 4.3 Hz, 6H, 2 Me phospholes), 1.91 (d, J_{PH} = 3.7 Hz, 6H, 2 Me phospholes), 1.73 (s, 15H, Me du Cp*), 1.56 (s, 6H, 2 Me phospharuthénocène), 1.01 (s, 18H, 2 tBuSi), 0.31 (s, 6H, 2 MeSi), 0.19 (s, 6H, 2 MeSi).

RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ 206.0 (d, J_{PC} = 56.1 Hz, 2 PCO), 191.9 (t, J_{PC} = 20.5 Hz, 2 CO), 163.9 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, 2 PCCMe phosphole), 159.9 (d, J_{PC} = 16.1 Hz, 2 PCCMe phosphole), 146.1 (d, J_{PC} = 10.3 Hz, 2 PCCO phosphole), 141.7 (dd, J_{PC} = 35.0 Hz, J_{PC} = 5.5 Hz, 2 PCSi), 140.4 (d, J_{PC} = 43.7 Hz, 2 C ipso-Ph), 137.9 (t, J_{PC} = 22.4 Hz, o-Ph), 131.2 (2 o-Ph), 129.8 (m-Ph), 101.3 (dd, J_{PC} = 68.7 Hz, J_{PC} = 5.5 Hz, 2 PC phospharuthénocène), 98.0 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, 2 PCCMe phospharuthénocène), 90.4 (Cp*), 27.4 (6 CH₃ tBu), 19.9 (d, J_{PC} = 4.2 Hz, 2 Me phospholure), 18.7 (2 SiC(CH₃)₃), 16.9 (2 Me phospholure), 11.1 (2 Me phospharuthénocène), 10.6 (Me du Cp*), -3.6 (2 SiMe), -3.7 (2 SiMe).

V-25 : cyclo{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis(2',5'-dicarbonyl-3',4'-diméthyl-5'-tert-butylidiméthylsilyl-phosphole)-3,4-diméthyl-phospholyl]fer(II)- η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2'',5''-dicarbonyl-3'',4''-diméthyl-phospholyl]fer(II)}



A une solution de **V-21** (2.34 mmol) dans le THF (80 mL) et une solution de di(chlorocarbonyl)phosphaferrocène **V-52** (810 mg, 1.90 mmol) dans le THF (20mL) est ajoutée doucement à température ambiante. La formation du produit est suivie par RMN ^{31}P . On ajoute alors

2 g de célite puis le solvant est évaporé sous vide. Le solide obtenu est placé en tête d'une petite colonne d'alumine (15 cm). Après élution des impuretés apolaires à l'hexane, le produit est élué à l'éther. On obtient 1.19 g (48 %) d'un solide rouge foncé assez pur pour l'étape suivante. Il peut être recristallisé dans l'acétone, ce qui fournit des cristaux analysables par diffraction des rayons X.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : δ 70.6 (d, $J_{\text{PP}} = 100.2$ Hz, 2P, phospholes), 46.9 (s, 1P, phosphoferrocène), -48.4 (t, $J_{\text{PP}} = 100.2$ Hz, 1P, phosphoferrocène).

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 2.22 (d, $J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 6H, Me phosphole), 2.15 (d, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 6H, Me phosphole), 2.10 (d, $J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 6H, Me phosphoferrocène), 1.81 (s, 6H, Me phosphoferrocène), 1.68 (s, 15H, Cp*), 1.51 (s, 15H, Cp*), 0.99 (s, 18H, *t*-Bu), 0.35 (s, 6H, SiMe), 0.28 (s, 6H, SiMe).

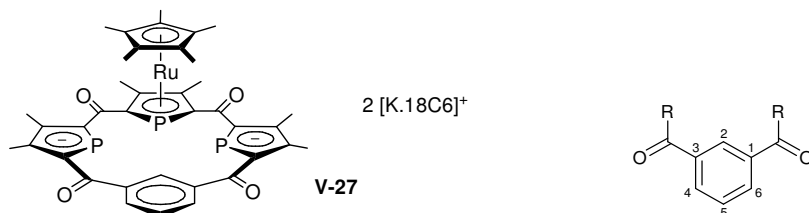
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 211.8 (dd, $J_{\text{PC}} = 46.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 27.8$ Hz, PCO), 198.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, CO), 162.4 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, PCCMe phosphole), 152.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, PCCMe phosphole), 146.6 (d, $J_{\text{PC}} = 16.7$ Hz, PCCO phosphole), 137.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 38.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PCSi phosphole), 102.9 (dd, $J_{\text{PC}} = 62.6$ Hz, $J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, PC), 101.9 (m, PCCMe), 101.4 (d, $J_{\text{PC}} = 64.4$ Hz, PC), 90.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, PCCMe), 85.6 (Cp*), 85.5 (Cp*), 28.0 (Me *t*-Bu), 20.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, Me), 19.3 (SiC(Me)₃), 16.3 (d, $J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, Me), 16.0 (d, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, Me), 12.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, Me), 10.3 (Me du Cp*), 10.2 (Me du Cp*), -2.1 (d, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, SiMe), -3.0 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, SiMe).

V-24

Obtenus suivant le même protocole avec les analogues phospharuthénocènes **V-21** et **IV-51**.

RMN ^{31}P (THF) : δ 70.0 (d, $J_{\text{PP}} = 102.8$ Hz, 2P, phospholes), 39.4 (s, 1P, phospharuthénocène), -30.1 (t, $J_{\text{PP}} = 102.8$ Hz, 1P, phospharuthénocène).

V-27 : di[potassium(18crown6)] cyclo{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[2,5-bis(2',5'-dicarbonyl-3',4'-diméthyl-phospholure)-3,4-diméthyl-phospholyl]ruthénium(II)-1'',3''-phénylène}



A une solution de **V-23** (160 mg, 0.16 mmol) dans le toluène (10 mL) est ajouté KF (90 mg, 1.5 mmol) et 18C6 (150 mg, 0.57 mmol). Le milieu réactionnel est agité à 100°C pendant 4h, la solution devient noirâtre et un précipité orange se forme. Ce dernier est filtré à l'abri de l'air, lavé au toluène (5 mL) et extrait à l'acétonitrile (2 x 5 mL). On recueille après évaporation de l'acétonitrile et séchage sous vide 72 mg (31 %) d'une poudre orange sensible à l'air.

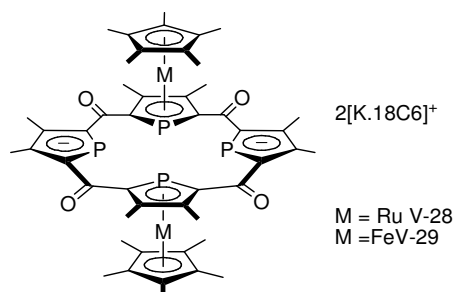
RMN ^{31}P (CD_3CN) : δ 209.2 (d, $J_{\text{PP}} = 127$ Hz, 2 P, phospholures), -11.6 (t, $J_{\text{PP}} = 127$ Hz, 1 P).

RMN ^1H (CD_3CN) : δ 8.43 (br, 1H, H2), 7.61 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H 4 et 6), 7.29 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H5), 3.54 (s, 48H, 2 18C6), 2.40 (s, 6H, 2 Me phospholure), 2.28 (s, 6H, 2 Me phospholure), 2.09 (s, 6H, 2 Me phospharuthénocène), 1.79 (s, 15H, Me du Cp*).

RMN ^{13}C (CD_3CN) : δ 194.0 (dt, $J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, 2 CO), 193.2 (t, $J_{\text{PC}} = 16.7$ Hz, 2 PCO), 158.1 (m, 2 $\underline{\text{CP}}$ phospholure), 146.0 (2 C ipso-Ph), 142.2 (m, 2 $\underline{\text{CP}}$ phospholure), 134.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, 2 $\underline{\text{CMe}}$ phospholure), 133.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, 2 $\underline{\text{CMe}}$ phospholure), 132.6 (t, $J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz, CH 2-Ph), 130.4 (2 CH ortho-Ph), 127.2 (CH méthaph-Ph), 103.2 (dt, $J_{\text{PC}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, 2 $\underline{\text{CP}}$ phospharuthénocène), 94.9

(d, $J_{PC} = 4.7$ Hz, $\underline{C}Me$ phospharuthénocène), 87.7 (Cp*), 70.8 (24 CH₂, 2 [18C6]), 15.3 (s, 2 Me), 14.3 (s, 2 Me), 11.5 (s, 2 Me), 11.0 (s, 5 Me du Cp*).

V-29 : di[potassium(18crown6)] cyclo[bis{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[3,4-diméthyl-5-(2',5'-dicarbonyl-3',4'-diméthyl-phospholure)-phosphol-2-yl]-fer(II)}]



A une solution de **V-25** (260 mg, 0.22 mmol) dans le toluène (10 mL) sont ajoutés KF (50 mg, 0.86 mmol) et 18C6 (200 mg, 0.76 mmol). Le milieu réactionnel est agité à 100°C pendant 4h, la solution devient noirâtre et un précipité orange se forme. Ce dernier est filtré à l'abri de l'air, lavé au toluène (5 mL) et extrait à l'acétonitrile (2 x 10mL). Après évaporation des solvants sous vide on recueille 180 mg (52 %) d'un solide orange, sensible à l'air, comprenant **V-29a** et **V-29b** en rapport 4 : 1. La cristallisation à -30°C d'une solution d'acétonitrile donne des cristaux de **V-29a** analysables par diffraction des rayons X.

V-29a (*trans*, majoritaire) :

RMN ³¹P (CD₃CN) : δ 213.1 (t, $J_{PP} = 130.7$ Hz), -55.8 (t, $J_{PP} = 130.7$ Hz).

RMN ¹H (CD₃CN) : δ 3.54 (s, 48H, 2 18C6), 2.29 (s, 12H, 4 Me phospholure), 1.98 (s, 12H, 4 Me phosphoferrocène), 1.87 (s, 30H, 2 Cp*).

RMN ¹³C (CD₃CN) : δ 196.2 (m, CO), 153.3 (m, PC phospholure), 133.1 (PCCMe phospholure), 101.1 (dt, $J_{PC} = 65.5$ Hz, $J_{PC} = 7.5$ Hz, PC phosphoferrocène), 92.8 (d, $J_{PC} = 2.2$ Hz, PCCMe phosphoferrocène), 83.2 (Cp*), 70.9 (CH₂ 18C6), 15.1 (Me phospholure), 12.1 (Me phosphoferrocène), 11.1 (Me Cp*).

V-29b (*cis*, minoritaire) :

RMN ³¹P (CD₃CN) : δ 202.5 (t, $J_{PP} = 106.9$ Hz), -32.8 (t, $J_{PP} = 106.9$ Hz).

RMN ¹H (CD₃CN) : δ 3.54 (s, 48H, 2 18C6), 2.31 (s, 12H, 4 Me phospholure), 2.22 (s, 12H, 4 Me phosphoferrocène), 1.78 (s, 30H, 2 Cp*).

RMN ¹³C (CD₃CN) : δ 196.2 (m, CO), 153.3 (m, PC phospholure), 132.9 (PCCMe phospholure), 99.7 (m, PC phosphoferrocène), 96.0 (d, $J_{PC} = 2.2$ Hz, PCCMe phosphoferrocène), 82.4 (Cp*), 70.9 (CH₂ 18C6), 14.5 (Me phospholure), 12.0 (Me phosphoferrocène), 10.8 (Me Cp*).

V-28 : di[potassium(18crown6)] cyclo[bis{ η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl- η^5 -[3,4-diméthyl-5-(2',5'-dicarbonyl-3',4'-diméthyl-phospholure)-phosphol-2-yl]-ruthénium(II)}]

Obtenus suivant le même protocole (90 mg, 41 %) à partir de **V-24**. Le rapport *cis/trans* observé est le même.

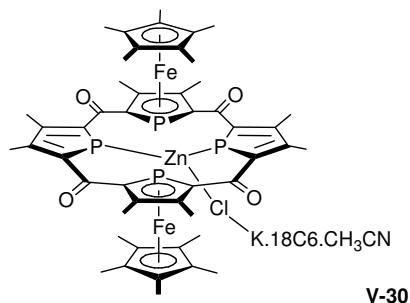
V-28a (majoritaire)

RMN ³¹P (CD₃CN) : δ 220.4 (t, $J_{PP} = 134.2$ Hz), -36.8 (t, $J_{PP} = 134.2$ Hz).

RMN ¹H (CD₃CN) : δ 3.55 (s, 48H, 2 18C6), 2.28 (s, 12H, 4 Me), 1.90 (s, 30H, 2 Cp*), 1.82 (s, 12H, 4 Me).

V-28a (minoritaire)

RMN ^{31}P (CD_3CN) : δ 205.6 (t, $J_{\text{PP}} = 114.6$ Hz), -14.5 (t, $J_{\text{PP}} = 114.6$ Hz).

V-30 : [Zn(V-29a)Cl.K18C6]

A une solution du macrocycle **V-29a** (60 mg, 0.035 mmol) dans l'acétonitrile (2 mL) est ajouté ZnCl_2 (4.8 mg, 0.035 mmol) sous forme solide, à température ambiante. La solution est agitée 5 minutes, puis l'agitation est stoppée et on laisse le complexe cristalliser 2h à température ambiante. Les cristaux qui se forment sont analysables par diffraction des rayons X. Après filtration et séchage sous vide, on obtient 35 mg (73 %) de cristaux rouge foncé.

RMN ^{31}P (CD_3CN) : δ 80.1 (t, br, $J_{\text{PP}} = 89.5$ Hz), -61.9 (t, br, $J_{\text{PP}} = 89.5$ Hz).

RMN ^1H (CD_3CN) : δ 3.56 (s, 48H, 2 18C6), 2.38 (s, 12H, 4 Me), 1.93 (s, 12H, 4 Me), 1.87 (s, 30H, 2 Cp*).

F. Protocoles catalytiques :**Hydrogénation des α -énamides**

Le substrat (4-G-MAC, 5 mmol) et le complexe de rhodium (0.05 mmol) sont dissous dans le méthanol distillé (6 mL) dans un tube de 80 mL fermé par un robinet en téflon. Une pression atmosphérique d'hydrogène est alors générée dans le tube : la solution est gelée, dégelée sous vide, puis mise sous hydrogène (3 fois). Le milieu réactionnel est alors agité 16 h à température ambiante. La conversion est évaluée par RMN ^1H après évaporation des solvants sous vide. Le produit est purifié par filtration sur une colonne de 2 cm de silice dans l'éther. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC chirale sur une colonne chiracel OD-H (éluant : hexane/isopropanol 9 : 1, vitesse d'élution : 1mL/minute). Temps de rétention (minutes) : G=H : 9.7 (R) et 12.4 (S); G= F : 11.7 (R) et 14.9 (S); G=MeO : 15.0 (R) et 19.0 (S).

Cycloaddition de la méthacroléine avec le cyclopentadiène

Dans un tube RMN sous azote, on dissout dans 1 mL de CD_2Cl_2 : la méthacroléine (80 μL , 1 mmol), le cyclopentadiène fraîchement craqué (150 μL , 1.5 mmol), le précatalyseur (0.01 mmol) et éventuellement AgBF_4 (3 mg, 0.015 mmol). Il est alors placé à la température indiquée (Tableau III-6). La conversion et le rapport exo/endo sont évalués par RMN ^1H , ainsi que l'excès énantiomérique (par le proton de l'aldéhyde) après ajout de 10 mg du réactif de dédoublement (+)-Eu(Hfc) $_3$.^{30,31}

Hydroamination du styrène

A une solution du ligand (S_{Mc}, S_{Mc})-**III-32** (9 mg, 11 μ mol) dans le toluène (1 mL) est ajouté $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.5 mg, 9 μ mol). La solution est agitée 1 h à température ambiante, puis sont ajoutés : l'aniline (42 μ L, 0.42 mmol), TfOH (8 μ L, 0.09 mmol) et le styrène (72 μ L, 0.67 mmol). Le milieu réactionnel est agité 48h à 80°C. Les solvants sont alors évaporés sous vide et le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/AcOEt 19 : 1). L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC chirale sur une colonne chiracel OJ (éluant : hexane/isopropanol 9 : 1, vitesse d'élution : 1mL/minute). Temps de rétention : 22.3 min (S) et 25.6 (R), attribués par comparaison avec la littérature.³²

Alkylation allylique

A une solution du complexe (R_{Mc}, R_{Mc})-**III-52** (5 mg, 5 μ mol) dans le DCM (3 mL), sont ajoutés le 1,3-diphénylprop-2-ényl acétate (0.1 mL, 0.5 mmol), le diméthyle malonate (0.17 mL, 1.5 mmol), la N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) (0.37 mL, 1.5 mmol), puis 1 mg de KOAc. Après 48h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide, le produit est extrait à l'éther et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/AcOEt 9 : 1). On obtient 141 mg d'une huile incolore (87%). Les données spectroscopiques du produit correspondent à celles de la littérature.³³ L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC chirale sur une colonne chiracel OD-H, éluant : isopropanol 0.5% dans l'hexane, vitesse d'élution : 1mL/minute, temps de rétention : 20.6 min (R) et 22.4 min (S).

Réaction de Kinugasa

Dans un tube RMN sous azote, on place : 0.5 mL de CD_3CN , 0.5 mL de CD_2Cl_2 , le ligand (12 μ mol) et CuBr (1.4 mg, 10 μ mol). La formation du complexe est suivie par RMN ^{31}P et/ou ^1H . Le tube est alors refroidi à 0°C et on ajoute la nitron (0.4 mmol), N,N-dicyclohexylméthylamine (39 mg, 0.2 mmol) et le phénylacétylène (66 μ L, 0.6 mmol). Le tube est placé au réfrigérateur, la formation du β -lactame est suivie par RMN ^1H . En fin de réaction (consommation totale de la nitron ou réaction stoppée), le rendement est évalué en ^1H par ajout d'une référence interne (hexaméthylbenzène, 30 mg). Le rapport *cis/trans* est également mesuré par RMN ^1H . Le brut réactionnel est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/AcOEt 9:1). Les données spectroscopiques des β -lactames obtenus sont cohérentes avec celles de la littérature.¹⁴ L'excès énantiomérique du composé *cis* est déterminé par HPLC chirale sur une colonne chiracel OJ (éluant hexane/isopropanol 85 : 15 ; vitesse d'élution : 1mL/min), temps de rétention :

$R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{CO}_2\text{Et}$: 23.8 min (3S, 4S) et 40.5 min (3R, 4R)

$R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{OMe}$: 18.2 min (3S, 4S) et 24.1 min (3R, 4R)

$R_1 = \text{Cy}$, $R_2 = \text{OMe}$: 10.1 min (3R, 4S) et 16.4 min (3S, 4R)

G. Références

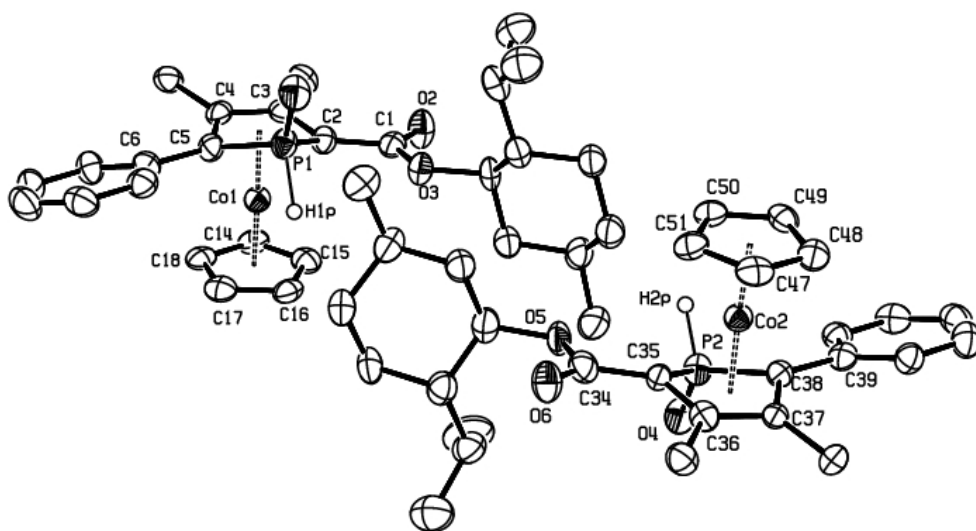
- (1) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. In *Purification of laboratory chemicals, fourth edition*, 1997.
- (2) Herbst, R. M.; Shemin, D. *Organic Syntheses*, 19, 4.
- (3) Herbst, R. M.; Shemin, D. *Organic Syntheses*, 19, 1.
- (4) Chatt, J.; Venanzi, L. M. *Journal of the Chemical Society* **1957**, 4735-4741.
- (5) Brown, J. M.; Evans, P. L.; James, A. P. *Organic Syntheses* **1990**, 68, 64-76.
- (6) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2002**, 2976-2977.
- (7) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.
- (8) Holand, S.; Mathey, F.; Fischer, J. *Polyhedron* **1986**, 5, 1413-1421.
- (9) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.
- (10) Heintz, R. A.; Smith, J. A.; Szalay, P. S.; Weisgerber, A.; Dunbar, K. R. In *Inorganic Syntheses, Vol 33*, 2002; Vol. 33.
- (11) Visseaux, M.; Nief, F.; Ricard, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 647, 139-144.
- (12) Kohl, F. X.; Jutzi, P. *Organometallic Syntheses, Vol.3, Ed. King R. B., Eisch J. J.* **1986**, 489.
- (13) Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synthesis-Stuttgart* **1981**, 983-985.
- (14) Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 4572-4573.
- (15) Frith, S. A.; Spencer, J. L. *Inorganic Syntheses* **1990**, 28, 273-280.
- (16) Fischer, E. O.; Moser, E.; Treichel, P. M.; Sjonson, J. P. *Inorganic Syntheses* **1970**, 12, 35-.
- (17) Cotton, F. A. *Inorganic Syntheses* **1972**, 13, 48.
- (18) Cotton, F. A. *Inorganic Syntheses* **1972**, 13, 52.
- (19) Reimer, K. J.; Shaver, A. *Inorganic Syntheses* **1990**, 28, 154-159.
- (20) Braye, E. H.; Caplier, I.; Saussez, R. *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523.
- (21) Delauzon, G.; Mathey, F.; Simalty, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, 156, C33-C36.
- (22) Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 1698-1719.
- (23) Koelle, U.; Kossakowski *Inorganic Syntheses* **1992**, 29, 225-228.
- (24) Garrett, C. E.; Fu, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 7479-7483.
- (25) Hansen, J. G.; Johannsen, M. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 68, 1266-1274.
- (26) Jonas, K.; Klusmann, P.; Goddard, R. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B* **1995**, 50, 394-404.
- (27) Carmichael, D.; Goldet, G.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Stankevici, M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, 5492-5502.
- (28) Carmichael, D.; Klankermayer, J.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chemical Communications* **2004**, 1144-1145.
- (29) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, 36, 98-100.
- (30) Corey, E. J.; Shibata, T.; Lee, T. W. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 3808-3809.
- (31) Kundig, E. P.; Saudan, C. M.; Bernardinelli, G. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, 1220-1223.
- (32) Cahill, J. P.; Lightfoot, A. P.; Goddard, R.; Rust, J.; Guiry, P. J. *Tetrahedron-Asymmetry* **1998**, 9, 4307-4312.
- (33) Schaffner, S.; Muller, J. F. K.; Neuburger, M.; Zehnder, M. *Helvetica Chimica Acta* **1998**, 81, 1223-1232.

Annexe 1

Données cristallographiques

A. Chapitre II

A.1. II-6a+II-6b



(Méthyles des Cp* omis)

Table 1. Crystal data for em203

Compound	em203
Molecular formula	$C_{33}H_{46}CoO_3P$
Molecular weight	580.60
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.26x0.18x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a(Å)	15.652(1)
b(Å)	12.374(1)
c(Å)	17.168(1)

$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	115.728(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	2995.4(4)
Z	4
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.287
F(000)	1240
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.658
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8476 min, 0.9870 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.01
HKL ranges	-18 16 ; -14 13 ; -20 20
Reflections measured	18171
Unique data	9225
Rint	0.0439
Reflections used	6509
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	712
Reflections / parameter	9
wR2	0.0819
R1	0.0395
Flack's parameter	-0.014(14)
Weights a, b	0.0213 ; 0.0000
GoF	0.960
difference peak / hole ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.432(0.051) / -0.336(0.051)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em203

Co(1)–C(3)	1.984(4)	Co(1)–C(4)	2.023(5)
Co(1)–C(15)	2.044(5)	Co(1)–C(2)	2.053(5)
Co(1)–C(16)	2.065(5)	Co(1)–C(5)	2.065(5)
Co(1)–C(17)	2.066(4)	Co(1)–C(18)	2.073(5)
Co(1)–C(14)	2.080(5)	Co(1)–P(1)	2.700(2)
P(1)–O(1)	1.484(4)	P(1)–C(5)	1.778(5)
P(1)–C(2)	1.781(5)	O(2)–C(1)	1.212(5)
O(3)–C(1)	1.345(5)	O(3)–C(29)	1.458(4)
C(1)–C(2)	1.472(6)	C(2)–C(3)	1.446(7)
C(3)–C(4)	1.418(6)	C(3)–C(12)	1.505(6)
C(4)–C(5)	1.442(6)	C(4)–C(13)	1.526(6)
C(5)–C(6)	1.493(5)	C(6)–C(11)	1.400(7)
C(6)–C(7)	1.409(7)	C(7)–C(8)	1.382(5)
C(7)–H(7)	0.9500	C(8)–C(9)	1.377(7)
C(8)–H(8)	0.9500	C(9)–C(10)	1.371(7)
C(9)–H(9)	0.9500	C(10)–C(11)	1.376(6)
C(10)–H(10)	0.9500	C(11)–H(11)	0.9500
C(12)–H(12A)	0.9800	C(12)–H(12B)	0.9800
C(12)–H(12C)	0.9800	C(13)–H(13A)	0.9800
C(13)–H(13B)	0.9800	C(13)–H(13C)	0.9800
C(14)–C(15)	1.416(7)	C(14)–C(18)	1.418(6)
C(14)–C(19)	1.504(7)	C(15)–C(16)	1.442(6)
C(15)–C(20)	1.502(6)	C(16)–C(17)	1.437(6)
C(16)–C(21)	1.505(7)	C(17)–C(18)	1.425(7)
C(17)–C(22)	1.507(6)	C(18)–C(23)	1.510(7)
C(19)–H(19A)	0.9800	C(19)–H(19B)	0.9800
C(19)–H(19C)	0.9800	C(20)–H(20A)	0.9800
C(20)–H(20B)	0.9800	C(20)–H(20C)	0.9800
C(21)–H(21A)	0.9800	C(21)–H(21B)	0.9800
C(21)–H(21C)	0.9800	C(22)–H(22A)	0.9800
C(22)–H(22B)	0.9800	C(22)–H(22C)	0.9800

C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-C(25)	1.532(7)
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800	C(25)-C(26)	1.516(7)
C(25)-C(30)	1.533(6)	C(25)-H(25)	1.0000
C(26)-C(27)	1.531(6)	C(26)-H(26A)	0.9900
C(26)-H(26B)	0.9900	C(27)-C(28)	1.533(6)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900
C(28)-C(29)	1.516(6)	C(28)-C(31)	1.525(6)
C(28)-H(28)	1.0000	C(29)-C(30)	1.516(6)
C(29)-H(29)	1.0000	C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900	C(31)-C(32)	1.520(6)
C(31)-C(33)	1.526(7)	C(31)-H(31)	1.0000
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
Co(2)-C(36)	1.979(4)	Co(2)-C(37)	2.026(4)
Co(2)-C(51)	2.036(5)	Co(2)-C(50)	2.045(5)
Co(2)-C(35)	2.055(5)	Co(2)-C(47)	2.067(5)
Co(2)-C(49)	2.072(4)	Co(2)-C(38)	2.077(5)
Co(2)-C(48)	2.078(5)	Co(2)-P(2)	2.702(2)
P(2)-O(4)	1.483(4)	P(2)-C(35)	1.777(5)
P(2)-C(38)	1.798(5)	P(2)-H(2P)	1.39(3)
O(5)-C(34)	1.356(6)	O(5)-C(60)	1.483(5)
O(6)-C(34)	1.210(5)	C(34)-C(35)	1.473(6)
C(35)-C(36)	1.445(6)	C(36)-C(37)	1.437(6)
C(36)-C(45)	1.508(6)	C(37)-C(38)	1.455(6)
C(37)-C(46)	1.491(6)	C(38)-C(39)	1.473(5)
C(39)-C(44)	1.399(7)	C(39)-C(40)	1.403(7)
C(40)-C(41)	1.394(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.360(7)	C(41)-H(41)	0.9500
C(42)-C(43)	1.398(7)	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.403(6)	C(43)-H(43)	0.9500
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-H(45A)	0.9800
C(45)-H(45B)	0.9800	C(45)-H(45C)	0.9800
C(46)-H(46A)	0.9800	C(46)-H(46B)	0.9800
C(46)-H(46C)	0.9800	C(47)-C(51)	1.405(7)
C(47)-C(48)	1.421(6)	C(47)-C(52)	1.506(6)
C(48)-C(49)	1.459(7)	C(48)-C(53)	1.491(7)
C(49)-C(50)	1.390(6)	C(49)-C(54)	1.498(5)
C(50)-C(51)	1.428(6)	C(50)-C(55)	1.509(7)
C(51)-C(56)	1.513(6)	C(52)-H(52A)	0.9800
C(52)-H(52B)	0.9800	C(52)-H(52C)	0.9800
C(53)-H(53A)	0.9800	C(53)-H(53B)	0.9800
C(53)-H(53C)	0.9800	C(54)-H(54A)	0.9800
C(54)-H(54B)	0.9800	C(54)-H(54C)	0.9800
C(55)-H(55A)	0.9800	C(55)-H(55B)	0.9800
C(55)-H(55C)	0.9800	C(56)-H(56A)	0.9800
C(56)-H(56B)	0.9800	C(56)-H(56C)	0.9800
C(57)-C(58)	1.510(7)	C(57)-H(57A)	0.9800
C(57)-H(57B)	0.9800	C(57)-H(57C)	0.9800
C(58)-C(59)	1.517(6)	C(58)-C(63)	1.533(6)
C(58)-H(58)	1.0000	C(59)-C(60)	1.514(6)
C(59)-H(59A)	0.9900	C(59)-H(59B)	0.9900
C(60)-C(61)	1.506(5)	C(60)-H(60)	1.0000
C(61)-C(64)	1.536(6)	C(61)-C(62)	1.561(6)
C(61)-H(61)	1.0000	C(62)-C(63)	1.519(7)
C(62)-H(62A)	0.9900	C(62)-H(62B)	0.9900
C(63)-H(63A)	0.9900	C(63)-H(63B)	0.9900
C(64)-C(65)	1.516(6)	C(64)-C(66)	1.538(7)
C(64)-H(64)	1.0000	C(65)-H(65A)	0.9800
C(65)-H(65B)	0.9800	C(65)-H(65C)	0.9800
C(66)-H(66A)	0.9800	C(66)-H(66B)	0.9800
C(66)-H(66C)	0.9800		
C(3)-Co(1)-C(4)	41.4(2)	C(3)-Co(1)-C(15)	115.9(2)
C(4)-Co(1)-C(15)	150.1(2)	C(3)-Co(1)-C(2)	42.0(2)
C(4)-Co(1)-C(2)	70.7(2)	C(15)-Co(1)-C(2)	105.3(2)
C(3)-Co(1)-C(16)	145.6(2)	C(4)-Co(1)-C(16)	168.8(2)
C(15)-Co(1)-C(16)	41.1(2)	C(2)-Co(1)-C(16)	110.2(2)
C(3)-Co(1)-C(5)	71.6(2)	C(4)-Co(1)-C(5)	41.3(2)
C(15)-Co(1)-C(5)	168.1(2)	C(2)-Co(1)-C(5)	73.6(2)
C(16)-Co(1)-C(5)	127.7(2)	C(3)-Co(1)-C(17)	173.6(2)
C(4)-Co(1)-C(17)	132.8(2)	C(15)-Co(1)-C(17)	68.1(2)
C(2)-Co(1)-C(17)	143.4(2)	C(16)-Co(1)-C(17)	40.7(2)
C(5)-Co(1)-C(17)	105.4(2)	C(3)-Co(1)-C(18)	135.3(2)
C(4)-Co(1)-C(18)	112.7(2)	C(15)-Co(1)-C(18)	67.5(2)
C(2)-Co(1)-C(18)	171.1(2)	C(16)-Co(1)-C(18)	68.2(2)
C(5)-Co(1)-C(18)	114.5(2)	C(17)-Co(1)-C(18)	40.3(2)
C(3)-Co(1)-C(14)	111.8(2)	C(4)-Co(1)-C(14)	119.9(2)
C(15)-Co(1)-C(14)	40.2(2)	C(2)-Co(1)-C(14)	131.2(2)
C(16)-Co(1)-C(14)	68.4(2)	C(5)-Co(1)-C(14)	148.1(2)
C(17)-Co(1)-C(14)	67.7(2)	C(18)-Co(1)-C(14)	39.9(2)
C(3)-Co(1)-P(1)	66.7(2)	C(4)-Co(1)-P(1)	65.6(2)
C(15)-Co(1)-P(1)	131.2(2)	C(2)-Co(1)-P(1)	41.3(1)
C(16)-Co(1)-P(1)	107.3(2)	C(5)-Co(1)-P(1)	41.2(2)

C(17)-Co(1)-P(1)	115.0(2)	C(18)-Co(1)-P(1)	147.5(1)
C(14)-Co(1)-P(1)	170.6(2)	O(1)-P(1)-C(5)	120.9(2)
O(1)-P(1)-C(2)	121.9(2)	C(5)-P(1)-C(2)	87.8(2)
O(1)-P(1)-Co(1)	162.5(2)	C(5)-P(1)-Co(1)	49.9(2)
C(2)-P(1)-Co(1)	49.5(2)	C(1)-O(3)-C(29)	116.7(3)
O(2)-C(1)-O(3)	123.2(4)	O(2)-C(1)-C(2)	126.4(5)
O(3)-C(1)-C(2)	110.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	123.9(4)
C(3)-C(2)-P(1)	109.5(3)	C(1)-C(2)-P(1)	123.2(4)
C(3)-C(2)-Co(1)	66.5(3)	C(1)-C(2)-Co(1)	127.3(4)
P(1)-C(2)-Co(1)	89.2(2)	C(4)-C(3)-C(2)	110.8(4)
C(4)-C(3)-C(12)	123.0(4)	C(2)-C(3)-C(12)	126.1(4)
C(4)-C(3)-Co(1)	70.8(2)	C(2)-C(3)-Co(1)	71.6(2)
C(12)-C(3)-Co(1)	127.3(4)	C(3)-C(4)-C(5)	111.8(4)
C(3)-C(4)-C(13)	121.6(4)	C(5)-C(4)-C(13)	126.5(4)
C(3)-C(4)-Co(1)	67.8(3)	C(5)-C(4)-Co(1)	70.9(3)
C(13)-C(4)-Co(1)	131.8(4)	C(4)-C(5)-C(6)	124.6(4)
C(4)-C(5)-P(1)	108.5(3)	C(6)-C(5)-P(1)	124.2(4)
C(4)-C(5)-Co(1)	67.8(3)	C(6)-C(5)-Co(1)	124.3(4)
P(1)-C(5)-Co(1)	88.9(2)	C(11)-C(6)-C(7)	117.5(4)
C(11)-C(6)-C(5)	124.1(5)	C(7)-C(6)-C(5)	118.4(5)
C(8)-C(7)-C(6)	120.5(5)	C(8)-C(7)-H(7)	119.7
C(6)-C(7)-H(7)	119.7	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(5)
C(9)-C(8)-H(8)	119.7	C(7)-C(8)-H(8)	119.7
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(4)	C(10)-C(9)-H(9)	120.3
C(8)-C(9)-H(9)	120.3	C(9)-C(10)-C(11)	121.1(5)
C(9)-C(10)-H(10)	119.4	C(11)-C(10)-H(10)	119.4
C(10)-C(11)-C(6)	120.7(5)	C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(6)-C(11)-H(11)	119.6	C(3)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(3)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(4)-C(13)-H(13A)	109.5
C(4)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(4)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(15)-C(14)-C(18)	107.6(4)
C(15)-C(14)-C(19)	126.9(5)	C(18)-C(14)-C(19)	125.5(5)
C(15)-C(14)-Co(1)	68.6(3)	C(18)-C(14)-Co(1)	69.8(3)
C(19)-C(14)-Co(1)	126.5(3)	C(14)-C(15)-C(16)	109.2(4)
C(14)-C(15)-C(20)	125.5(5)	C(16)-C(15)-C(20)	125.1(5)
C(14)-C(15)-Co(1)	71.3(3)	C(16)-C(15)-Co(1)	70.2(3)
C(20)-C(15)-Co(1)	128.7(3)	C(17)-C(16)-C(15)	106.2(4)
C(17)-C(16)-C(21)	126.6(4)	C(15)-C(16)-C(21)	127.1(4)
C(17)-C(16)-Co(1)	69.7(3)	C(15)-C(16)-Co(1)	68.7(3)
C(21)-C(16)-Co(1)	127.0(4)	C(18)-C(17)-C(16)	108.3(4)
C(18)-C(17)-C(22)	126.0(5)	C(16)-C(17)-C(22)	125.5(5)
C(18)-C(17)-Co(1)	70.1(3)	C(16)-C(17)-Co(1)	69.6(2)
C(22)-C(17)-Co(1)	129.8(4)	C(14)-C(18)-C(17)	108.6(5)
C(14)-C(18)-C(23)	125.4(5)	C(17)-C(18)-C(23)	125.6(4)
C(14)-C(18)-Co(1)	70.3(3)	C(17)-C(18)-Co(1)	69.6(3)
C(23)-C(18)-Co(1)	130.9(4)	C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(15)-C(20)-H(20A)	109.5
C(15)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(15)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(16)-C(21)-H(21A)	109.5
C(16)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(16)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(17)-C(22)-H(22A)	109.5
C(17)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(17)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(18)-C(23)-H(23A)	109.5
C(18)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(18)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24A)	109.5
C(25)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(25)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	111.8(4)
C(26)-C(25)-C(30)	109.9(4)	C(24)-C(25)-C(30)	111.1(4)
C(26)-C(25)-H(25)	108.0	C(24)-C(25)-H(25)	108.0
C(30)-C(25)-H(25)	108.0	C(25)-C(26)-C(27)	112.0(4)
C(25)-C(26)-H(26A)	109.2	C(27)-C(26)-H(26A)	109.2
C(25)-C(26)-H(26B)	109.2	C(27)-C(26)-H(26B)	109.2
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.9	C(26)-C(27)-C(28)	111.8(4)
C(26)-C(27)-H(27A)	109.2	C(28)-C(27)-H(27A)	109.2
C(26)-C(27)-H(27B)	109.2	C(28)-C(27)-H(27B)	109.2
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.9	C(29)-C(28)-C(31)	113.7(4)
C(29)-C(28)-C(27)	107.2(4)	C(31)-C(28)-C(27)	114.8(4)
C(29)-C(28)-H(28)	106.9	C(31)-C(28)-H(28)	106.9
C(27)-C(28)-H(28)	106.9	O(3)-C(29)-C(28)	108.4(3)
O(3)-C(29)-C(30)	108.5(3)	C(28)-C(29)-C(30)	113.0(4)
O(3)-C(29)-H(29)	109.0	C(28)-C(29)-H(29)	109.0
C(30)-C(29)-H(29)	109.0	C(29)-C(30)-C(25)	112.7(3)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.0	C(25)-C(30)-H(30A)	109.0
C(29)-C(30)-H(30B)	109.0	C(25)-C(30)-H(30B)	109.0
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.8	C(32)-C(31)-C(28)	114.4(4)
C(32)-C(31)-C(33)	108.8(4)	C(28)-C(31)-C(33)	110.7(4)
C(32)-C(31)-H(31)	107.6	C(28)-C(31)-H(31)	107.6

C(33)-C(31)-H(31)	107.6	C(31)-C(32)-H(32A)	109.5
C(31)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(31)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(31)-C(33)-H(33A)	109.5
C(31)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(31)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(36)-Co(2)-C(37)	42.0(2)
C(36)-Co(2)-C(51)	115.5(2)	C(37)-Co(2)-C(51)	149.3(2)
C(36)-Co(2)-C(50)	145.6(2)	C(37)-Co(2)-C(50)	169.5(2)
C(51)-Co(2)-C(50)	41.0(2)	C(36)-Co(2)-C(35)	41.9(2)
C(37)-Co(2)-C(35)	71.3(2)	C(51)-Co(2)-C(35)	105.7(2)
C(50)-Co(2)-C(35)	110.8(2)	C(36)-Co(2)-C(47)	111.7(2)
C(37)-Co(2)-C(47)	119.0(2)	C(51)-Co(2)-C(47)	40.0(2)
C(50)-Co(2)-C(47)	67.8(2)	C(35)-Co(2)-C(47)	131.7(2)
C(36)-Co(2)-C(49)	174.9(2)	C(37)-Co(2)-C(49)	133.3(2)
C(51)-Co(2)-C(49)	67.8(2)	C(50)-Co(2)-C(49)	39.4(2)
C(35)-Co(2)-C(49)	142.2(2)	C(47)-Co(2)-C(49)	68.0(2)
C(36)-Co(2)-C(38)	71.8(2)	C(37)-Co(2)-C(38)	41.5(2)
C(51)-Co(2)-C(38)	168.9(2)	C(50)-Co(2)-C(38)	128.4(2)
C(35)-Co(2)-C(38)	73.7(2)	C(47)-Co(2)-C(38)	147.3(2)
C(49)-Co(2)-C(38)	105.6(2)	C(36)-Co(2)-C(48)	135.4(2)
C(37)-Co(2)-C(48)	111.6(2)	C(51)-Co(2)-C(48)	67.7(2)
C(50)-Co(2)-C(48)	67.8(2)	C(35)-Co(2)-C(48)	171.8(2)
C(47)-Co(2)-C(48)	40.1(2)	C(49)-Co(2)-C(48)	41.2(2)
C(38)-Co(2)-C(48)	113.8(2)	C(36)-Co(2)-P(2)	66.9(1)
C(37)-Co(2)-P(2)	66.6(1)	C(51)-Co(2)-P(2)	131.5(2)
C(50)-Co(2)-P(2)	107.8(2)	C(35)-Co(2)-P(2)	41.1(1)
C(47)-Co(2)-P(2)	170.9(2)	C(49)-Co(2)-P(2)	114.2(2)
C(38)-Co(2)-P(2)	41.7(1)	C(48)-Co(2)-P(2)	147.0(1)
O(4)-P(2)-C(35)	121.4(2)	O(4)-P(2)-C(38)	121.2(2)
C(35)-P(2)-C(38)	87.8(2)	O(4)-P(2)-Co(2)	162.6(2)
C(35)-P(2)-Co(2)	49.5(2)	C(38)-P(2)-Co(2)	50.2(2)
O(4)-P(2)-H(2P)	108(2)	C(35)-P(2)-H(2P)	107(1)
C(38)-P(2)-H(2P)	110(2)	Co(2)-P(2)-H(2P)	90(2)
C(34)-O(5)-C(60)	121.9(3)	O(6)-C(34)-O(5)	123.8(4)
O(6)-C(34)-C(35)	127.5(5)	O(5)-C(34)-C(35)	108.7(4)
C(36)-C(35)-C(34)	125.1(4)	C(36)-C(35)-P(2)	110.3(3)
C(34)-C(35)-P(2)	121.5(4)	C(36)-C(35)-Co(2)	66.2(3)
C(34)-C(35)-Co(2)	127.1(3)	P(2)-C(35)-Co(2)	89.4(2)
C(37)-C(36)-C(35)	111.4(4)	C(37)-C(36)-C(45)	121.9(4)
C(35)-C(36)-C(45)	126.6(4)	C(37)-C(36)-Co(2)	70.7(2)
C(35)-C(36)-Co(2)	71.9(2)	C(45)-C(36)-Co(2)	128.0(4)
C(36)-C(37)-C(38)	110.7(4)	C(36)-C(37)-C(46)	122.4(4)
C(38)-C(37)-C(46)	126.8(4)	C(36)-C(37)-Co(2)	67.2(3)
C(38)-C(37)-Co(2)	71.1(2)	C(46)-C(37)-Co(2)	132.2(3)
C(37)-C(38)-C(39)	126.3(4)	C(37)-C(38)-P(2)	109.1(3)
C(39)-C(38)-P(2)	122.2(4)	C(37)-C(38)-Co(2)	67.4(3)
C(39)-C(38)-Co(2)	125.4(3)	P(2)-C(38)-Co(2)	88.1(2)
C(44)-C(39)-C(40)	117.4(4)	C(44)-C(39)-C(38)	123.0(5)
C(40)-C(39)-C(38)	119.6(5)	C(41)-C(40)-C(39)	121.0(5)
C(41)-C(40)-H(40)	119.5	C(39)-C(40)-H(40)	119.5
C(42)-C(41)-C(40)	121.2(5)	C(42)-C(41)-H(41)	119.4
C(40)-C(41)-H(41)	119.4	C(41)-C(42)-C(43)	119.5(4)
C(41)-C(42)-H(42)	120.2	C(43)-C(42)-H(42)	120.2
C(42)-C(43)-C(44)	119.8(5)	C(42)-C(43)-H(43)	120.1
C(44)-C(43)-H(43)	120.1	C(39)-C(44)-C(43)	121.1(5)
C(39)-C(44)-H(44)	119.4	C(43)-C(44)-H(44)	119.4
C(36)-C(45)-H(45A)	109.5	C(36)-C(45)-H(45B)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	C(36)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(37)-C(46)-H(46A)	109.5	C(37)-C(46)-H(46B)	109.5
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	C(37)-C(46)-H(46C)	109.5
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
C(51)-C(47)-C(48)	108.4(4)	C(51)-C(47)-C(52)	126.1(4)
C(48)-C(47)-C(52)	125.4(5)	C(51)-C(47)-Co(2)	68.8(3)
C(48)-C(47)-Co(2)	70.4(3)	C(52)-C(47)-Co(2)	128.9(3)
C(47)-C(48)-C(49)	107.0(4)	C(47)-C(48)-C(53)	126.1(5)
C(49)-C(48)-C(53)	126.5(4)	C(47)-C(48)-Co(2)	69.6(3)
C(49)-C(48)-Co(2)	69.2(3)	C(53)-C(48)-Co(2)	132.0(4)
C(50)-C(49)-C(48)	107.6(4)	C(50)-C(49)-C(54)	127.8(5)
C(48)-C(49)-C(54)	124.6(4)	C(50)-C(49)-Co(2)	69.2(2)
C(48)-C(49)-Co(2)	69.6(2)	C(54)-C(49)-Co(2)	129.3(4)
C(49)-C(50)-C(51)	108.8(4)	C(49)-C(50)-C(55)	125.3(4)
C(51)-C(50)-C(55)	125.9(4)	C(49)-C(50)-Co(2)	71.4(3)
C(51)-C(50)-Co(2)	69.2(3)	C(55)-C(50)-Co(2)	126.0(3)
C(47)-C(51)-C(50)	108.2(4)	C(47)-C(51)-C(56)	125.7(4)
C(50)-C(51)-C(56)	125.8(5)	C(47)-C(51)-Co(2)	71.2(3)
C(50)-C(51)-Co(2)	69.8(3)	C(56)-C(51)-Co(2)	129.2(3)
C(47)-C(52)-H(52A)	109.5	C(47)-C(52)-H(52B)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	C(47)-C(52)-H(52C)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5
C(48)-C(53)-H(53A)	109.5	C(48)-C(53)-H(53B)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5	C(48)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5	H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5
C(49)-C(54)-H(54A)	109.5	C(49)-C(54)-H(54B)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5	C(49)-C(54)-H(54C)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5	H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5

C(50)–C(55)–H(55A)	109.5	C(50)–C(55)–H(55B)	109.5
H(55A)–C(55)–H(55B)	109.5	C(50)–C(55)–H(55C)	109.5
H(55A)–C(55)–H(55C)	109.5	H(55B)–C(55)–H(55C)	109.5
C(51)–C(56)–H(56A)	109.5	C(51)–C(56)–H(56B)	109.5
H(56A)–C(56)–H(56B)	109.5	C(51)–C(56)–H(56C)	109.5
H(56A)–C(56)–H(56C)	109.5	H(56B)–C(56)–H(56C)	109.5
C(58)–C(57)–H(57A)	109.5	C(58)–C(57)–H(57B)	109.5
H(57A)–C(57)–H(57B)	109.5	C(58)–C(57)–H(57C)	109.5
H(57A)–C(57)–H(57C)	109.5	H(57B)–C(57)–H(57C)	109.5
C(57)–C(58)–C(59)	111.8(5)	C(57)–C(58)–C(63)	112.8(4)
C(59)–C(58)–C(63)	108.6(4)	C(57)–C(58)–H(58)	107.8
C(59)–C(58)–H(58)	107.8	C(63)–C(58)–H(58)	107.8
C(60)–C(59)–C(58)	110.4(4)	C(60)–C(59)–H(59A)	109.6
C(58)–C(59)–H(59A)	109.6	C(60)–C(59)–H(59B)	109.6
C(58)–C(59)–H(59B)	109.6	H(59A)–C(59)–H(59B)	108.1
O(5)–C(60)–C(61)	113.8(3)	O(5)–C(60)–C(59)	110.9(4)
C(61)–C(60)–C(59)	114.3(3)	O(5)–C(60)–H(60)	105.6
C(61)–C(60)–H(60)	105.6	C(59)–C(60)–H(60)	105.6
C(60)–C(61)–C(64)	114.6(3)	C(60)–C(61)–C(62)	106.2(4)
C(64)–C(61)–C(62)	113.0(4)	C(60)–C(61)–H(61)	107.6
C(64)–C(61)–H(61)	107.6	C(62)–C(61)–H(61)	107.6
C(63)–C(62)–C(61)	111.4(4)	C(63)–C(62)–H(62A)	109.3
C(61)–C(62)–H(62A)	109.3	C(63)–C(62)–H(62B)	109.3
C(61)–C(62)–H(62B)	109.3	H(62A)–C(62)–H(62B)	108.0
C(62)–C(63)–C(58)	111.1(4)	C(62)–C(63)–H(63A)	109.4
C(58)–C(63)–H(63A)	109.4	C(62)–C(63)–H(63B)	109.4
C(58)–C(63)–H(63B)	109.4	H(63A)–C(63)–H(63B)	108.0
C(65)–C(64)–C(61)	113.2(4)	C(65)–C(64)–C(66)	107.6(5)
C(61)–C(64)–C(66)	114.2(4)	C(65)–C(64)–H(64)	107.2
C(61)–C(64)–H(64)	107.2	C(66)–C(64)–H(64)	107.2
C(64)–C(65)–H(65A)	109.5	C(64)–C(65)–H(65B)	109.5
H(65A)–C(65)–H(65B)	109.5	C(64)–C(65)–H(65C)	109.5
H(65A)–C(65)–H(65C)	109.5	H(65B)–C(65)–H(65C)	109.5
C(64)–C(66)–H(66A)	109.5	C(64)–C(66)–H(66B)	109.5
H(66A)–C(66)–H(66B)	109.5	C(64)–C(66)–H(66C)	109.5
H(66A)–C(66)–H(66C)	109.5	H(66B)–C(66)–H(66C)	109.5

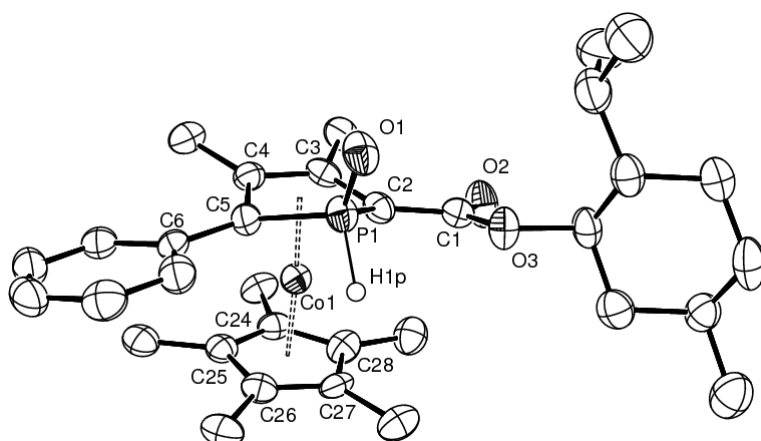
A.2. (*R_{Mc}*)-II-6b

Table 1. Crystal data for em205

Compound	em205
Molecular formula	C ₃₃ H ₄₆ CoO ₃ P
Molecular weight	580.60
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.14x0.08
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	10.219(1)
b(Å)	11.019(1)
c(Å)	27.180(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3060.6(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.260
F(000)	1240
μ(cm ⁻¹)	0.644
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8929 min, 0.9503 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	24.11
HKL ranges	-10 11 ; -12 10 ; -29 31
Reflections measured	6948
Unique data	4076
Rint	0.0441
Reflections used	3284
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	356

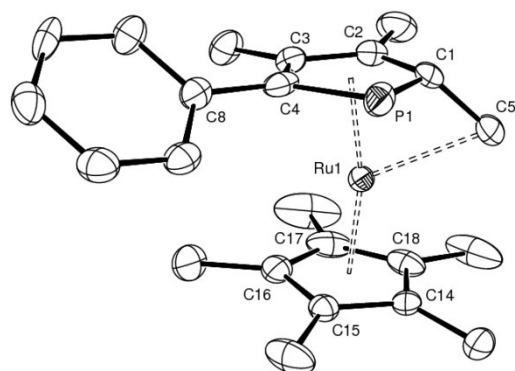
Reflections / parameter	9
wR2	0.1317
R1	0.0479
Flack's parameter	-0.01(2)
Weights a, b	0.0703 ; 0.0000
GoF	1.093
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.705(0.183) / -0.696(0.183)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em205

Co(1)-C(3)	1.985(5)	Co(1)-C(4)	2.034(5)
Co(1)-C(2)	2.053(5)	Co(1)-C(27)	2.055(6)
Co(1)-C(25)	2.058(5)	Co(1)-C(28)	2.065(6)
Co(1)-C(26)	2.069(6)	Co(1)-C(5)	2.075(6)
Co(1)-C(24)	2.088(5)	Co(1)-P(1)	2.708(1)
P(1)-O(1)	1.485(4)	P(1)-C(2)	1.794(5)
P(1)-C(5)	1.803(5)	P(1)-H(1P)	1.40(6)
O(2)-C(1)	1.203(6)	O(3)-C(1)	1.361(7)
O(3)-C(19)	1.465(6)	C(1)-C(2)	1.457(8)
C(2)-C(3)	1.450(8)	C(3)-C(4)	1.435(8)
C(3)-C(12)	1.514(7)	C(4)-C(5)	1.450(7)
C(4)-C(13)	1.497(7)	C(5)-C(6)	1.482(7)
C(6)-C(7)	1.400(8)	C(6)-C(11)	1.412(8)
C(7)-C(8)	1.370(8)	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.39(1)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.38(1)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.383(8)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(14)-C(15)	1.52(1)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-C(16)	1.522(8)
C(15)-C(20)	1.537(8)	C(15)-H(15)	1.0000
C(16)-C(17)	1.53(1)	C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900	C(17)-C(18)	1.540(8)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-C(19)	1.518(8)	C(18)-C(21)	1.54(1)
C(18)-H(18)	1.0000	C(19)-C(20)	1.50(1)
C(19)-H(19)	1.0000	C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900	C(21)-C(23)	1.52(1)
C(21)-C(22)	1.53(1)	C(21)-H(21)	1.0000
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-C(25)	1.423(7)	C(24)-C(28)	1.431(8)
C(24)-C(29)	1.500(7)	C(25)-C(26)	1.462(8)
C(25)-C(30)	1.496(8)	C(26)-C(27)	1.409(8)
C(26)-C(31)	1.493(7)	C(27)-C(28)	1.447(8)
C(27)-C(32)	1.502(8)	C(28)-C(33)	1.496(8)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800		
C(3)-Co(1)-C(4)	41.8(2)	C(3)-Co(1)-C(2)	42.1(2)
C(4)-Co(1)-C(2)	71.5(2)	C(3)-Co(1)-C(27)	144.0(2)
C(4)-Co(1)-C(27)	170.7(2)	C(2)-Co(1)-C(27)	109.4(2)
C(3)-Co(1)-C(25)	137.3(2)	C(4)-Co(1)-C(25)	111.3(2)
C(2)-Co(1)-C(25)	174.7(2)	C(27)-Co(1)-C(25)	68.7(2)
C(3)-Co(1)-C(28)	115.8(2)	C(4)-Co(1)-C(28)	148.0(2)
C(2)-Co(1)-C(28)	107.2(2)	C(27)-Co(1)-C(28)	41.1(2)
C(25)-Co(1)-C(28)	67.9(2)	C(3)-Co(1)-C(26)	175.9(2)
C(4)-Co(1)-C(26)	134.0(2)	C(2)-Co(1)-C(26)	139.7(2)
C(27)-Co(1)-C(26)	40.0(2)	C(25)-Co(1)-C(26)	41.5(2)
C(28)-Co(1)-C(26)	68.0(2)	C(3)-Co(1)-C(5)	71.8(2)
C(4)-Co(1)-C(5)	41.3(2)	C(2)-Co(1)-C(5)	74.4(2)
C(27)-Co(1)-C(5)	129.5(2)	C(25)-Co(1)-C(5)	110.8(2)
C(28)-Co(1)-C(5)	170.7(2)	C(26)-Co(1)-C(5)	104.7(2)
C(3)-Co(1)-C(24)	113.2(2)	C(4)-Co(1)-C(24)	117.8(2)
C(2)-Co(1)-C(24)	134.7(2)	C(27)-Co(1)-C(24)	68.6(2)
C(25)-Co(1)-C(24)	40.1(2)	C(28)-Co(1)-C(24)	40.3(2)
C(26)-Co(1)-C(24)	68.3(2)	C(5)-Co(1)-C(24)	143.7(2)
C(3)-Co(1)-P(1)	66.8(2)	C(4)-Co(1)-P(1)	66.1(1)
C(2)-Co(1)-P(1)	41.5(1)	C(27)-Co(1)-P(1)	108.0(1)

C(25)-Co(1)-P(1)	143.6(1)	C(28)-Co(1)-P(1)	134.4(2)
C(26)-Co(1)-P(1)	112.1(2)	C(5)-Co(1)-P(1)	41.7(2)
C(24)-Co(1)-P(1)	174.5(2)	O(1)-P(1)-C(2)	122.9(2)
O(1)-P(1)-C(5)	120.8(3)	C(2)-P(1)-C(5)	87.8(2)
O(1)-P(1)-Co(1)	163.0(2)	C(2)-P(1)-Co(1)	49.3(2)
C(5)-P(1)-Co(1)	50.0(2)	O(1)-P(1)-H(1P)	110(2)
C(2)-P(1)-H(1P)	108(2)	C(5)-P(1)-H(1P)	104(2)
Co(1)-P(1)-H(1P)	87(2)	C(1)-O(3)-C(19)	117.2(4)
O(2)-C(1)-O(3)	122.6(5)	O(2)-C(1)-C(2)	127.0(5)
O(3)-C(1)-C(2)	110.4(4)	C(3)-C(2)-C(1)	123.0(5)
C(3)-C(2)-P(1)	109.2(4)	C(1)-C(2)-P(1)	124.7(4)
C(3)-C(2)-Co(1)	66.4(3)	C(1)-C(2)-Co(1)	126.1(4)
P(1)-C(2)-Co(1)	89.2(2)	C(4)-C(3)-C(2)	111.6(5)
C(4)-C(3)-C(12)	123.1(5)	C(2)-C(3)-C(12)	125.1(5)
C(4)-C(3)-Co(1)	70.9(3)	C(2)-C(3)-Co(1)	71.5(3)
C(12)-C(3)-Co(1)	128.1(4)	C(3)-C(4)-C(5)	111.2(5)
C(3)-C(4)-C(13)	121.1(5)	C(5)-C(4)-C(13)	127.7(5)
C(3)-C(4)-Co(1)	67.2(3)	C(5)-C(4)-Co(1)	70.9(3)
C(13)-C(4)-Co(1)	131.7(4)	C(4)-C(5)-C(6)	126.3(5)
C(4)-C(5)-P(1)	108.5(4)	C(6)-C(5)-P(1)	122.8(4)
C(4)-C(5)-Co(1)	67.8(3)	C(6)-C(5)-Co(1)	124.5(4)
P(1)-C(5)-Co(1)	88.3(2)	C(7)-C(6)-C(11)	117.4(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123.6(5)	C(11)-C(6)-C(5)	118.9(5)
C(8)-C(7)-C(6)	121.7(6)	C(8)-C(7)-H(7)	119.1
C(6)-C(7)-H(7)	119.1	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(6)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7	C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(10)-C(9)-C(8)	118.4(5)	C(10)-C(9)-H(9)	120.8
C(8)-C(9)-H(9)	120.8	C(9)-C(10)-C(11)	121.6(6)
C(9)-C(10)-H(10)	119.2	C(11)-C(10)-H(10)	119.2
C(10)-C(11)-C(6)	120.2(6)	C(10)-C(11)-H(11)	119.9
C(6)-C(11)-H(11)	119.9	C(3)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(3)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(4)-C(13)-H(13A)	109.5
C(4)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(4)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(15)-C(14)-H(14A)	109.5
C(15)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(15)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(16)-C(15)-C(14)	111.7(6)
C(16)-C(15)-C(20)	109.5(5)	C(14)-C(15)-C(20)	110.4(5)
C(16)-C(15)-H(15)	108.4	C(14)-C(15)-H(15)	108.4
C(20)-C(15)-H(15)	108.4	C(15)-C(16)-C(17)	111.7(5)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.3	C(17)-C(16)-H(16A)	109.3
C(15)-C(16)-H(16B)	109.3	C(17)-C(16)-H(16B)	109.3
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.9	C(16)-C(17)-C(18)	112.5(5)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.1	C(18)-C(17)-H(17A)	109.1
C(16)-C(17)-H(17B)	109.1	C(18)-C(17)-H(17B)	109.1
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.8	C(19)-C(18)-C(17)	107.4(5)
C(19)-C(18)-C(21)	113.6(5)	C(17)-C(18)-C(21)	114.7(5)
C(19)-C(18)-H(18)	106.9	C(17)-C(18)-H(18)	106.9
C(21)-C(18)-H(18)	106.9	O(3)-C(19)-C(20)	108.6(5)
O(3)-C(19)-C(18)	107.4(5)	C(20)-C(19)-C(18)	114.1(5)
O(3)-C(19)-H(19)	108.9	C(20)-C(19)-H(19)	108.9
C(18)-C(19)-H(19)	108.9	C(19)-C(20)-C(15)	111.3(5)
C(19)-C(20)-H(20A)	109.4	C(15)-C(20)-H(20A)	109.4
C(19)-C(20)-H(20B)	109.4	C(15)-C(20)-H(20B)	109.4
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.0	C(23)-C(21)-C(22)	109.5(6)
C(23)-C(21)-C(18)	112.0(6)	C(22)-C(21)-C(18)	114.1(6)
C(23)-C(21)-H(21)	106.9	C(22)-C(21)-H(21)	106.9
C(18)-C(21)-H(21)	106.9	C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(21)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(21)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(25)-C(24)-C(28)	107.6(4)
C(25)-C(24)-C(29)	125.7(5)	C(28)-C(24)-C(29)	126.7(5)
C(25)-C(24)-Co(1)	68.8(3)	C(28)-C(24)-Co(1)	69.0(3)
C(29)-C(24)-Co(1)	126.6(4)	C(24)-C(25)-C(26)	108.1(5)
C(24)-C(25)-C(30)	125.5(5)	C(26)-C(25)-C(30)	126.2(5)
C(24)-C(25)-Co(1)	71.1(3)	C(26)-C(25)-Co(1)	69.7(3)
C(30)-C(25)-Co(1)	129.2(4)	C(27)-C(26)-C(25)	107.8(5)
C(27)-C(26)-C(31)	125.7(6)	C(25)-C(26)-C(31)	126.4(5)
C(27)-C(26)-Co(1)	69.5(3)	C(25)-C(26)-Co(1)	68.9(3)
C(31)-C(26)-Co(1)	129.5(4)	C(26)-C(27)-C(28)	108.0(5)
C(26)-C(27)-C(32)	124.8(5)	C(28)-C(27)-C(32)	127.0(5)
C(26)-C(27)-Co(1)	70.6(4)	C(28)-C(27)-Co(1)	69.8(3)
C(32)-C(27)-Co(1)	128.3(4)	C(24)-C(28)-C(27)	108.4(5)
C(24)-C(28)-C(33)	125.0(5)	C(27)-C(28)-C(33)	126.5(6)
C(24)-C(28)-Co(1)	70.7(3)	C(27)-C(28)-Co(1)	69.1(3)
C(33)-C(28)-Co(1)	128.5(4)	C(24)-C(29)-H(29A)	109.5
C(24)-C(29)-H(29B)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(24)-C(29)-H(29C)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(25)-C(30)-H(30A)	109.5
C(25)-C(30)-H(30B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(25)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5

H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5		

A.3. (*R_{Mc}*)-II-9

(BF₄⁻ omis ; Deux paires d'ions dans l'unité asymétrique)

Table 1. Crystal data for em338

Compound	em338
Molecular formula	C ₂₃ H ₂₈ PRu, BF ₄
Molecular weight	523.30
Crystal habit	Orange Plate
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.12x0.04
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	9.601(1)
b(Å)	15.370(1)
c(Å)	15.029(1)
α(°)	90.00
β(°)	91.458(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2217.1(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.568
F(000)	1064
μ(cm ⁻¹)	0.820
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7351 min, 0.9679 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 11 ; -19 21 ; -16 21
Reflections measured	19018
Unique data	12161
Rint	0.0256
Reflections used	10309
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr

Parameters refined	555
Reflections / parameter	18
wR2	0.0989
R1	0.0354
Flack's parameter	-0.04(2)
Weights a, b	0.0449 ; 0.0000
GoF	1.048
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.826(0.252) / -1.335(0.252)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em338

Ru(1)-C(1)	2.082(4)	Ru(1)-C(2)	2.184(4)
Ru(1)-C(14)	2.196(4)	Ru(1)-C(18)	2.201(4)
Ru(1)-C(15)	2.223(4)	Ru(1)-C(16)	2.228(4)
Ru(1)-C(17)	2.229(5)	Ru(1)-C(5)	2.265(4)
Ru(1)-C(3)	2.294(4)	Ru(1)-C(4)	2.337(4)
Ru(1)-P(1)	2.430(1)	P(1)-C(4)	1.778(5)
P(1)-C(1)	1.800(5)	C(1)-C(5)	1.405(6)
C(1)-C(2)	1.468(7)	C(2)-C(3)	1.417(6)
C(2)-C(6)	1.512(6)	C(3)-C(4)	1.425(6)
C(3)-C(7)	1.497(6)	C(4)-C(8)	1.493(7)
C(5)-H(5A)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-C(9)	1.394(6)	C(8)-C(13)	1.397(6)
C(9)-C(10)	1.384(6)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.388(7)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.363(7)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.388(7)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.431(6)
C(14)-C(18)	1.440(6)	C(14)-C(19)	1.484(6)
C(15)-C(16)	1.434(6)	C(15)-C(20)	1.492(6)
C(16)-C(17)	1.442(7)	C(16)-C(21)	1.490(7)
C(17)-C(18)	1.428(7)	C(17)-C(22)	1.509(7)
C(18)-C(23)	1.512(6)	C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800	C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
Ru(2)-C(24)	2.091(4)	Ru(2)-C(25)	2.188(4)
Ru(2)-C(40)	2.199(4)	Ru(2)-C(39)	2.213(4)
Ru(2)-C(38)	2.214(4)	Ru(2)-C(41)	2.224(4)
Ru(2)-C(37)	2.231(4)	Ru(2)-C(28)	2.276(4)
Ru(2)-C(26)	2.297(4)	Ru(2)-C(27)	2.334(4)
Ru(2)-P(2)	2.428(1)	P(2)-C(27)	1.779(4)
P(2)-C(24)	1.810(5)	C(24)-C(28)	1.413(6)
C(24)-C(25)	1.457(6)	C(25)-C(26)	1.414(6)
C(25)-C(29)	1.515(6)	C(26)-C(27)	1.441(6)
C(26)-C(30)	1.500(6)	C(27)-C(31)	1.488(6)
C(28)-H(28A)	0.9900	C(28)-H(28B)	0.9900
C(29)-H(29A)	0.9800	C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-C(36)	1.395(6)	C(31)-C(32)	1.399(6)
C(32)-C(33)	1.374(7)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.380(7)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.389(7)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.381(6)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-C(41)	1.414(6)
C(37)-C(38)	1.428(6)	C(37)-C(42)	1.512(6)
C(38)-C(39)	1.442(6)	C(38)-C(43)	1.498(6)
C(39)-C(40)	1.434(6)	C(39)-C(44)	1.485(6)
C(40)-C(41)	1.453(5)	C(40)-C(45)	1.493(5)
C(41)-C(46)	1.494(6)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
F(1)-B(1)	1.370(7)	F(2)-B(1)	1.348(7)
F(3)-B(1)	1.374(7)	F(4)-B(1)	1.377(6)
F(5)-B(2)	1.376(7)	F(6)-B(2)	1.387(7)
F(7)-B(2)	1.378(7)	F(8)-B(2)	1.359(7)

C(1)-Ru(1)-C(2)	40.2(2)	C(1)-Ru(1)-C(14)	126.3(2)
C(2)-Ru(1)-C(14)	150.2(2)	C(1)-Ru(1)-C(18)	121.6(2)
C(2)-Ru(1)-C(18)	117.8(2)	C(14)-Ru(1)-C(18)	38.2(2)
C(1)-Ru(1)-C(15)	151.7(2)	C(2)-Ru(1)-C(15)	167.3(2)
C(14)-Ru(1)-C(15)	37.8(2)	C(18)-Ru(1)-C(15)	63.2(2)
C(1)-Ru(1)-C(16)	169.8(2)	C(2)-Ru(1)-C(16)	130.1(2)
C(14)-Ru(1)-C(16)	63.5(2)	C(18)-Ru(1)-C(16)	63.4(2)
C(15)-Ru(1)-C(16)	37.6(2)	C(1)-Ru(1)-C(17)	140.2(2)
C(2)-Ru(1)-C(17)	109.6(2)	C(14)-Ru(1)-C(17)	63.3(2)
C(18)-Ru(1)-C(17)	37.6(2)	C(15)-Ru(1)-C(17)	62.7(2)
C(16)-Ru(1)-C(17)	37.8(2)	C(1)-Ru(1)-C(5)	37.4(2)
C(2)-Ru(1)-C(5)	66.2(2)	C(14)-Ru(1)-C(5)	90.9(2)
C(18)-Ru(1)-C(5)	86.8(2)	C(15)-Ru(1)-C(5)	125.9(2)
C(16)-Ru(1)-C(5)	149.9(2)	C(17)-Ru(1)-C(5)	118.0(2)
C(1)-Ru(1)-C(3)	65.4(2)	C(2)-Ru(1)-C(3)	36.8(2)
C(14)-Ru(1)-C(3)	168.1(2)	C(18)-Ru(1)-C(3)	137.0(2)
C(15)-Ru(1)-C(3)	133.0(2)	C(16)-Ru(1)-C(3)	104.7(2)
C(17)-Ru(1)-C(3)	106.9(2)	C(5)-Ru(1)-C(3)	100.0(2)
C(1)-Ru(1)-C(4)	68.2(2)	C(2)-Ru(1)-C(4)	63.0(2)
C(14)-Ru(1)-C(4)	145.1(1)	C(18)-Ru(1)-C(4)	167.1(2)
C(15)-Ru(1)-C(4)	112.9(2)	C(16)-Ru(1)-C(4)	105.6(2)
C(17)-Ru(1)-C(4)	129.5(2)	C(5)-Ru(1)-C(4)	104.4(2)
C(3)-Ru(1)-C(4)	35.8(2)	C(1)-Ru(1)-P(1)	46.2(1)
C(2)-Ru(1)-P(1)	72.7(1)	C(14)-Ru(1)-P(1)	118.9(1)
C(18)-Ru(1)-P(1)	148.9(1)	C(15)-Ru(1)-P(1)	113.4(1)
C(16)-Ru(1)-P(1)	134.6(1)	C(17)-Ru(1)-P(1)	171.6(2)
C(5)-Ru(1)-P(1)	70.4(1)	C(3)-Ru(1)-P(1)	69.9(1)
C(4)-Ru(1)-P(1)	43.8(1)	C(4)-P(1)-C(1)	88.0(2)
C(4)-P(1)-Ru(1)	65.3(2)	C(1)-P(1)-Ru(1)	56.6(1)
C(5)-C(1)-C(2)	115.6(4)	C(5)-C(1)-P(1)	114.8(4)
C(2)-C(1)-P(1)	113.6(3)	C(5)-C(1)-Ru(1)	78.4(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	73.7(2)	P(1)-C(1)-Ru(1)	77.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.6(4)	C(3)-C(2)-C(6)	125.9(4)
C(1)-C(2)-C(6)	123.6(4)	C(3)-C(2)-Ru(1)	75.8(2)
C(1)-C(2)-Ru(1)	66.2(2)	C(6)-C(2)-Ru(1)	125.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.8(4)	C(2)-C(3)-C(7)	121.8(4)
C(4)-C(3)-C(7)	125.4(4)	C(2)-C(3)-Ru(1)	67.4(2)
C(4)-C(3)-Ru(1)	73.7(2)	C(7)-C(3)-Ru(1)	125.0(3)
C(3)-C(4)-C(8)	125.5(4)	C(3)-C(4)-P(1)	115.0(3)
C(8)-C(4)-P(1)	119.4(3)	C(3)-C(4)-Ru(1)	70.5(2)
C(8)-C(4)-Ru(1)	131.3(3)	P(1)-C(4)-Ru(1)	70.9(2)
C(1)-C(5)-Ru(1)	64.2(2)	C(1)-C(5)-H(5A)	117.3
Ru(1)-C(5)-H(5A)	117.3	C(1)-C(5)-H(5B)	117.3
Ru(1)-C(5)-H(5B)	117.3	H(5A)-C(5)-H(5B)	114.4
C(2)-C(6)-H(6A)	109.5	C(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(3)-C(7)-H(7A)	109.5	C(3)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(3)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(9)-C(8)-C(13)	118.2(4)	C(9)-C(8)-C(4)	120.4(4)
C(13)-C(8)-C(4)	121.0(4)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(4)
C(10)-C(9)-H(9)	119.5	C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(9)-C(10)-C(11)	119.5(4)	C(9)-C(10)-H(10)	120.2
C(11)-C(10)-H(10)	120.2	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(5)
C(12)-C(11)-H(11)	119.8	C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(5)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7
C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(12)-C(13)-C(8)	120.3(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8	C(8)-C(13)-H(13)	119.8
C(15)-C(14)-C(18)	107.7(4)	C(15)-C(14)-C(19)	125.6(4)
C(18)-C(14)-C(19)	126.3(4)	C(15)-C(14)-Ru(1)	72.1(2)
C(18)-C(14)-Ru(1)	71.1(2)	C(19)-C(14)-Ru(1)	128.2(3)
C(14)-C(15)-C(16)	108.6(4)	C(14)-C(15)-C(20)	125.6(4)
C(16)-C(15)-C(20)	125.5(4)	C(14)-C(15)-Ru(1)	70.1(2)
C(16)-C(15)-Ru(1)	71.4(2)	C(20)-C(15)-Ru(1)	128.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)	107.3(4)	C(15)-C(16)-C(21)	126.2(5)
C(17)-C(16)-C(21)	126.4(5)	C(15)-C(16)-Ru(1)	71.0(2)
C(17)-C(16)-Ru(1)	71.1(3)	C(21)-C(16)-Ru(1)	126.1(4)
C(18)-C(17)-C(16)	108.3(4)	C(18)-C(17)-C(22)	125.1(6)
C(16)-C(17)-C(22)	126.5(6)	C(18)-C(17)-Ru(1)	70.1(3)
C(16)-C(17)-Ru(1)	71.1(3)	C(22)-C(17)-Ru(1)	126.9(4)
C(17)-C(18)-C(14)	108.0(4)	C(17)-C(18)-C(23)	126.6(5)
C(14)-C(18)-C(23)	125.2(5)	C(17)-C(18)-Ru(1)	72.3(3)
C(14)-C(18)-Ru(1)	70.7(2)	C(23)-C(18)-Ru(1)	126.3(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5	C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(15)-C(20)-H(20A)	109.5	C(15)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(15)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(16)-C(21)-H(21A)	109.5	C(16)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(16)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(17)-C(22)-H(22A)	109.5	C(17)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(17)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5

C(18)–C(23)–H(23A)	109.5	C(18)–C(23)–H(23B)	109.5
H(23A)–C(23)–H(23B)	109.5	C(18)–C(23)–H(23C)	109.5
H(23A)–C(23)–H(23C)	109.5	H(23B)–C(23)–H(23C)	109.5
C(24)–Ru(2)–C(25)	39.7(2)	C(24)–Ru(2)–C(40)	130.1(2)
C(25)–Ru(2)–C(40)	158.2(2)	C(24)–Ru(2)–C(39)	158.4(2)
C(25)–Ru(2)–C(39)	159.4(2)	C(40)–Ru(2)–C(39)	37.9(1)
C(24)–Ru(2)–C(38)	163.5(2)	C(25)–Ru(2)–C(38)	123.9(2)
C(40)–Ru(2)–C(38)	63.5(2)	C(39)–Ru(2)–C(38)	38.0(2)
C(24)–Ru(2)–C(41)	120.4(2)	C(25)–Ru(2)–C(41)	123.0(2)
C(40)–Ru(2)–C(41)	38.3(1)	C(39)–Ru(2)–C(41)	63.2(2)
C(38)–Ru(2)–C(41)	62.7(2)	C(24)–Ru(2)–C(37)	134.2(2)
C(25)–Ru(2)–C(37)	108.9(2)	C(40)–Ru(2)–C(37)	63.2(1)
C(39)–Ru(2)–C(37)	63.0(2)	C(38)–Ru(2)–C(37)	37.5(2)
C(41)–Ru(2)–C(37)	37.0(2)	C(24)–Ru(2)–C(28)	37.5(2)
C(25)–Ru(2)–C(28)	66.1(2)	C(40)–Ru(2)–C(28)	96.4(2)
C(39)–Ru(2)–C(28)	133.8(2)	C(38)–Ru(2)–C(28)	145.6(2)
C(41)–Ru(2)–C(28)	84.1(2)	C(37)–Ru(2)–C(28)	109.4(2)
C(24)–Ru(2)–C(26)	65.2(2)	C(25)–Ru(2)–C(26)	36.6(2)
C(40)–Ru(2)–C(26)	163.7(2)	C(39)–Ru(2)–C(26)	125.8(2)
C(38)–Ru(2)–C(26)	102.6(2)	C(41)–Ru(2)–C(26)	144.9(2)
C(37)–Ru(2)–C(26)	111.6(2)	C(28)–Ru(2)–C(26)	99.9(2)
C(24)–Ru(2)–C(27)	68.6(2)	C(25)–Ru(2)–C(27)	63.3(2)
C(40)–Ru(2)–C(27)	136.9(2)	C(39)–Ru(2)–C(27)	108.5(2)
C(38)–Ru(2)–C(27)	108.8(2)	C(41)–Ru(2)–C(27)	171.0(2)
C(37)–Ru(2)–C(27)	137.4(2)	C(28)–Ru(2)–C(27)	104.8(2)
C(26)–Ru(2)–C(27)	36.3(2)	C(24)–Ru(2)–P(2)	46.5(1)
C(25)–Ru(2)–P(2)	72.5(1)	C(40)–Ru(2)–P(2)	115.2(1)
C(39)–Ru(2)–P(2)	115.9(1)	C(38)–Ru(2)–P(2)	142.4(1)
C(41)–Ru(2)–P(2)	141.6(1)	C(37)–Ru(2)–P(2)	178.4(1)
C(28)–Ru(2)–P(2)	70.4(1)	C(26)–Ru(2)–P(2)	69.9(1)
C(27)–Ru(2)–P(2)	43.8(1)	C(27)–P(2)–C(24)	88.3(2)
C(27)–P(2)–Ru(2)	65.3(1)	C(24)–P(2)–Ru(2)	56.9(1)
C(28)–C(24)–C(25)	116.1(4)	C(28)–C(24)–P(2)	114.2(3)
C(25)–C(24)–P(2)	113.3(3)	C(28)–C(24)–Ru(2)	78.4(2)
C(25)–C(24)–Ru(2)	73.7(2)	P(2)–C(24)–Ru(2)	76.6(2)
C(26)–C(25)–C(24)	111.3(4)	C(26)–C(25)–C(29)	125.0(4)
C(24)–C(25)–C(29)	123.6(4)	C(26)–C(25)–Ru(2)	75.9(2)
C(24)–C(25)–Ru(2)	66.6(2)	C(29)–C(25)–Ru(2)	125.8(3)
C(25)–C(26)–C(27)	112.7(4)	C(25)–C(26)–C(30)	122.9(4)
C(27)–C(26)–C(30)	124.4(4)	C(25)–C(26)–Ru(2)	67.5(2)
C(27)–C(26)–Ru(2)	73.3(2)	C(30)–C(26)–Ru(2)	126.5(3)
C(26)–C(27)–C(31)	125.2(4)	C(26)–C(27)–P(2)	114.2(3)
C(31)–C(27)–P(2)	120.4(3)	C(26)–C(27)–Ru(2)	70.5(2)
C(31)–C(27)–Ru(2)	132.1(3)	P(2)–C(27)–Ru(2)	70.9(2)
C(24)–C(28)–Ru(2)	64.2(2)	C(24)–C(28)–H(28A)	117.3
Ru(2)–C(28)–H(28A)	117.3	C(24)–C(28)–H(28B)	117.3
Ru(2)–C(28)–H(28B)	117.3	H(28A)–C(28)–H(28B)	114.4
C(25)–C(29)–H(29A)	109.5	C(25)–C(29)–H(29B)	109.5
H(29A)–C(29)–H(29B)	109.5	C(25)–C(29)–H(29C)	109.5
H(29A)–C(29)–H(29C)	109.5	H(29B)–C(29)–H(29C)	109.5
C(26)–C(30)–H(30A)	109.5	C(26)–C(30)–H(30B)	109.5
H(30A)–C(30)–H(30B)	109.5	C(26)–C(30)–H(30C)	109.5
H(30A)–C(30)–H(30C)	109.5	H(30B)–C(30)–H(30C)	109.5
C(36)–C(31)–C(32)	118.3(4)	C(36)–C(31)–C(27)	120.2(4)
C(32)–C(31)–C(27)	121.0(4)	C(33)–C(32)–C(31)	120.7(5)
C(33)–C(32)–H(32)	119.6	C(31)–C(32)–H(32)	119.6
C(32)–C(33)–C(34)	120.4(5)	C(32)–C(33)–H(33)	119.8
C(34)–C(33)–H(33)	119.8	C(33)–C(34)–C(35)	119.7(5)
C(33)–C(34)–H(34)	120.1	C(35)–C(34)–H(34)	120.1
C(36)–C(35)–C(34)	120.0(5)	C(36)–C(35)–H(35)	120.0
C(34)–C(35)–H(35)	120.0	C(35)–C(36)–C(31)	120.8(4)
C(35)–C(36)–H(36)	119.6	C(31)–C(36)–H(36)	119.6
C(41)–C(37)–C(38)	108.5(4)	C(41)–C(37)–C(42)	124.8(4)
C(38)–C(37)–C(42)	126.7(4)	C(41)–C(37)–Ru(2)	71.2(2)
C(38)–C(37)–Ru(2)	70.6(2)	C(42)–C(37)–Ru(2)	125.3(3)
C(37)–C(38)–C(39)	108.1(4)	C(37)–C(38)–C(43)	126.8(4)
C(39)–C(38)–C(43)	124.9(4)	C(37)–C(38)–Ru(2)	71.9(2)
C(39)–C(38)–Ru(2)	71.0(2)	C(43)–C(38)–Ru(2)	127.4(3)
C(40)–C(39)–C(38)	107.7(4)	C(40)–C(39)–C(44)	127.0(4)
C(38)–C(39)–C(44)	124.9(4)	C(40)–C(39)–Ru(2)	70.5(2)
C(38)–C(39)–Ru(2)	71.0(2)	C(44)–C(39)–Ru(2)	129.9(3)
C(39)–C(40)–C(41)	107.4(3)	C(39)–C(40)–C(45)	126.0(4)
C(41)–C(40)–C(45)	126.3(4)	C(39)–C(40)–Ru(2)	71.6(2)
C(41)–C(40)–Ru(2)	71.8(2)	C(45)–C(40)–Ru(2)	127.3(3)
C(37)–C(41)–C(40)	108.2(4)	C(37)–C(41)–C(46)	125.5(4)
C(40)–C(41)–C(46)	126.1(4)	C(37)–C(41)–Ru(2)	71.7(2)
C(40)–C(41)–Ru(2)	69.9(2)	C(46)–C(41)–Ru(2)	127.9(3)
C(37)–C(42)–H(42A)	109.5	C(37)–C(42)–H(42B)	109.5
H(42A)–C(42)–H(42B)	109.5	C(37)–C(42)–H(42C)	109.5
H(42A)–C(42)–H(42C)	109.5	H(42B)–C(42)–H(42C)	109.5
C(38)–C(43)–H(43A)	109.5	C(38)–C(43)–H(43B)	109.5
H(43A)–C(43)–H(43B)	109.5	C(38)–C(43)–H(43C)	109.5
H(43A)–C(43)–H(43C)	109.5	H(43B)–C(43)–H(43C)	109.5
C(39)–C(44)–H(44A)	109.5	C(39)–C(44)–H(44B)	109.5
H(44A)–C(44)–H(44B)	109.5	C(39)–C(44)–H(44C)	109.5
H(44A)–C(44)–H(44C)	109.5	H(44B)–C(44)–H(44C)	109.5
C(40)–C(45)–H(45A)	109.5	C(40)–C(45)–H(45B)	109.5

H (45A) - C (45) - H (45B)	109.5	C (40) - C (45) - H (45C)	109.5
H (45A) - C (45) - H (45C)	109.5	H (45B) - C (45) - H (45C)	109.5
C (41) - C (46) - H (46A)	109.5	C (41) - C (46) - H (46B)	109.5
H (46A) - C (46) - H (46B)	109.5	C (41) - C (46) - H (46C)	109.5
H (46A) - C (46) - H (46C)	109.5	H (46B) - C (46) - H (46C)	109.5
F (2) - B (1) - F (1)	112.9 (5)	F (2) - B (1) - F (3)	110.2 (5)
F (1) - B (1) - F (3)	111.1 (5)	F (2) - B (1) - F (4)	107.2 (5)
F (1) - B (1) - F (4)	105.0 (5)	F (3) - B (1) - F (4)	110.2 (4)
F (8) - B (2) - F (5)	110.4 (5)	F (8) - B (2) - F (7)	110.3 (5)
F (5) - B (2) - F (7)	109.6 (5)	F (8) - B (2) - F (6)	108.2 (5)
F (5) - B (2) - F (6)	108.7 (5)	F (7) - B (2) - F (6)	109.6 (5)

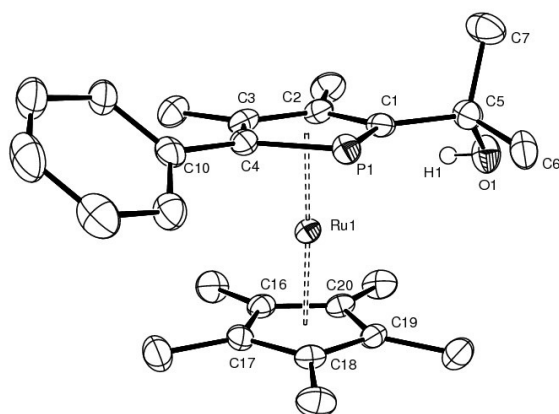
A.4. (*R_{Mc}*)-II-28

Table 1. Crystal data for em-ss40

Compound	em-ss40
Molecular formula	C ₂₅ H ₃₃ OPRu
Molecular weight	481.55
Crystal habit	Pale Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.04
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	15.676(1)
b(Å)	8.191(1)
c(Å)	18.088(1)
α(°)	90.00
β(°)	102.992(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2263.1(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.413
F(000)	1000
μ(cm ⁻¹)	0.776
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8602 min, 0.9696 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	29.99
HKL ranges	-18 22 ; -9 11 ; -25 16
Reflections measured	18194
Unique data	11087
R _{int}	0.0301
Reflections used	9351
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	525
Reflections / parameter	17

wR2	0.0921
R1	0.0329
Flack's parameter	-0.05(2)
Weights a, b	0.0404 ; 0.0000
GoF	1.025
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.824(0.246) / -1.116(0.246)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em-ss40

Ru(1)-C(18)	2.185(4)	Ru(1)-C(19)	2.188(4)
Ru(1)-C(20)	2.190(4)	Ru(1)-C(17)	2.195(4)
Ru(1)-C(3)	2.196(4)	Ru(1)-C(16)	2.198(4)
Ru(1)-C(2)	2.202(4)	Ru(1)-C(1)	2.210(4)
Ru(1)-C(4)	2.223(4)	Ru(1)-P(1)	2.397(1)
P(1)-C(4)	1.788(4)	P(1)-C(1)	1.790(4)
O(1)-C(5)	1.444(5)	O(1)-H(1)	0.8400
C(1)-C(2)	1.429(6)	C(1)-C(5)	1.535(6)
C(2)-C(3)	1.426(6)	C(2)-C(8)	1.516(6)
C(3)-C(4)	1.432(6)	C(3)-C(9)	1.507(6)
C(4)-C(10)	1.489(5)	C(5)-C(6)	1.527(6)
C(5)-C(7)	1.529(6)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800	C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(10)-C(11)	1.391(6)
C(10)-C(15)	1.393(6)	C(11)-C(12)	1.397(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.378(7)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.382(8)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.392(6)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(20)	1.430(6)	C(16)-C(17)	1.433(6)
C(16)-C(21)	1.496(6)	C(17)-C(18)	1.427(6)
C(17)-C(22)	1.506(6)	C(18)-C(19)	1.440(6)
C(18)-C(23)	1.506(6)	C(19)-C(20)	1.436(6)
C(19)-C(24)	1.497(6)	C(20)-C(25)	1.508(5)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800	C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	Ru(2)-C(43)	2.184(4)
Ru(2)-C(42)	2.191(4)	Ru(2)-C(28)	2.199(4)
Ru(2)-C(27)	2.200(4)	Ru(2)-C(41)	2.201(4)
Ru(2)-C(44)	2.202(4)	Ru(2)-C(45)	2.208(4)
Ru(2)-C(29)	2.219(4)	Ru(2)-C(26)	2.222(4)
Ru(2)-P(2)	2.404(1)	P(2)-C(29)	1.782(4)
P(2)-C(26)	1.790(4)	O(2)-C(30)	1.435(5)
O(2)-H(2)	0.8400	C(26)-C(27)	1.423(6)
C(26)-C(30)	1.534(6)	C(27)-C(28)	1.435(6)
C(27)-C(33)	1.520(5)	C(28)-C(29)	1.436(6)
C(28)-C(34)	1.500(6)	C(29)-C(35)	1.493(5)
C(30)-C(32)	1.515(6)	C(30)-C(31)	1.524(6)
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800
C(35)-C(36)	1.395(6)	C(35)-C(40)	1.400(6)
C(36)-C(37)	1.389(6)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.371(8)	C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-C(39)	1.364(7)	C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-C(40)	1.391(6)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.424(6)
C(41)-C(45)	1.440(6)	C(41)-C(46)	1.506(6)
C(42)-C(43)	1.446(6)	C(42)-C(47)	1.498(6)
C(43)-C(44)	1.421(6)	C(43)-C(48)	1.498(6)
C(44)-C(45)	1.431(6)	C(44)-C(49)	1.510(5)
C(45)-C(50)	1.507(6)	C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
C(47)-H(47A)	0.9800	C(47)-H(47B)	0.9800
C(47)-H(47C)	0.9800	C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800	C(48)-H(48C)	0.9800
C(49)-H(49A)	0.9800	C(49)-H(49B)	0.9800
C(49)-H(49C)	0.9800	C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800	C(50)-H(50C)	0.9800

C(18)-Ru(1)-C(19)	38.5(2)	C(18)-Ru(1)-C(20)	64.0(2)
C(19)-Ru(1)-C(20)	38.3(2)	C(18)-Ru(1)-C(17)	38.0(2)
C(19)-Ru(1)-C(17)	63.9(2)	C(20)-Ru(1)-C(17)	63.6(1)
C(18)-Ru(1)-C(3)	148.9(2)	C(19)-Ru(1)-C(3)	167.8(1)
C(20)-Ru(1)-C(3)	129.9(2)	C(17)-Ru(1)-C(3)	116.8(2)
C(18)-Ru(1)-C(16)	64.0(2)	C(19)-Ru(1)-C(16)	64.0(2)
C(20)-Ru(1)-C(16)	38.0(2)	C(17)-Ru(1)-C(16)	38.1(2)
C(3)-Ru(1)-C(16)	108.4(2)	C(18)-Ru(1)-C(2)	173.1(2)
C(19)-Ru(1)-C(2)	134.6(2)	C(20)-Ru(1)-C(2)	110.7(2)
C(17)-Ru(1)-C(2)	145.1(2)	C(3)-Ru(1)-C(2)	37.8(2)
C(16)-Ru(1)-C(2)	115.0(2)	C(18)-Ru(1)-C(1)	139.2(2)
C(19)-Ru(1)-C(1)	114.4(2)	C(20)-Ru(1)-C(1)	116.7(1)
C(17)-Ru(1)-C(1)	177.1(2)	C(3)-Ru(1)-C(1)	65.4(2)
C(16)-Ru(1)-C(1)	143.9(2)	C(2)-Ru(1)-C(1)	37.8(2)
C(18)-Ru(1)-C(4)	121.4(2)	C(19)-Ru(1)-C(4)	154.4(1)
C(20)-Ru(1)-C(4)	164.8(2)	C(17)-Ru(1)-C(4)	110.9(1)
C(3)-Ru(1)-C(4)	37.8(2)	C(16)-Ru(1)-C(4)	128.8(2)
C(2)-Ru(1)-C(4)	64.9(2)	C(1)-Ru(1)-C(4)	69.5(1)
C(18)-Ru(1)-P(1)	110.9(1)	C(19)-Ru(1)-P(1)	117.8(1)
C(20)-Ru(1)-P(1)	149.1(1)	C(17)-Ru(1)-P(1)	132.7(1)
C(3)-Ru(1)-P(1)	71.4(1)	C(16)-Ru(1)-P(1)	170.1(1)
C(2)-Ru(1)-P(1)	71.1(1)	C(1)-Ru(1)-P(1)	45.5(1)
C(4)-Ru(1)-P(1)	45.3(1)	C(4)-P(1)-C(1)	89.9(2)
C(4)-P(1)-Ru(1)	62.2(1)	C(1)-P(1)-Ru(1)	61.7(1)
C(5)-O(1)-H(1)	109.5	C(2)-C(1)-C(5)	126.5(3)
C(2)-C(1)-P(1)	112.2(3)	C(5)-C(1)-P(1)	121.0(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	70.8(2)	C(5)-C(1)-Ru(1)	129.0(3)
P(1)-C(1)-Ru(1)	72.8(1)	C(3)-C(2)-C(1)	112.9(3)
C(3)-C(2)-C(8)	121.6(4)	C(1)-C(2)-C(8)	125.4(4)
C(3)-C(2)-Ru(1)	70.9(2)	C(1)-C(2)-Ru(1)	71.4(2)
C(8)-C(2)-Ru(1)	127.3(3)	C(2)-C(3)-C(4)	112.4(4)
C(2)-C(3)-C(9)	122.9(4)	C(4)-C(3)-C(9)	124.7(4)
C(2)-C(3)-Ru(1)	71.3(2)	C(4)-C(3)-Ru(1)	72.1(2)
C(9)-C(3)-Ru(1)	124.7(3)	C(3)-C(4)-C(10)	127.1(4)
C(3)-C(4)-P(1)	112.5(3)	C(10)-C(4)-P(1)	120.2(3)
C(3)-C(4)-Ru(1)	70.1(2)	C(10)-C(4)-Ru(1)	129.7(3)
P(1)-C(4)-Ru(1)	72.5(1)	O(1)-C(5)-C(6)	105.5(3)
O(1)-C(5)-C(7)	107.9(3)	C(6)-C(5)-C(7)	110.1(4)
O(1)-C(5)-C(1)	112.2(3)	C(6)-C(5)-C(1)	111.3(3)
C(7)-C(5)-C(1)	109.7(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(5)-C(7)-H(7A)	109.5
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(2)-C(8)-H(8A)	109.5
C(2)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(2)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(3)-C(9)-H(9A)	109.5
C(3)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(3)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(11)-C(10)-C(15)	118.6(4)
C(11)-C(10)-C(4)	120.2(4)	C(15)-C(10)-C(4)	120.7(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.7(4)	C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(12)-C(11)-H(11)	119.6	C(13)-C(12)-C(11)	119.8(5)
C(13)-C(12)-H(12)	120.1	C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(4)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(14)-C(13)-H(13)	119.9	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(5)
C(13)-C(14)-H(14)	120.0	C(15)-C(14)-H(14)	120.0
C(14)-C(15)-C(10)	120.6(5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(10)-C(15)-H(15)	119.7	C(20)-C(16)-C(17)	107.6(3)
C(20)-C(16)-C(21)	124.9(4)	C(17)-C(16)-C(21)	127.2(4)
C(20)-C(16)-Ru(1)	70.7(2)	C(17)-C(16)-Ru(1)	70.8(2)
C(21)-C(16)-Ru(1)	128.8(3)	C(18)-C(17)-C(16)	108.5(3)
C(18)-C(17)-C(22)	125.5(4)	C(16)-C(17)-C(22)	126.0(4)
C(18)-C(17)-Ru(1)	70.6(2)	C(16)-C(17)-Ru(1)	71.1(2)
C(22)-C(17)-Ru(1)	126.4(3)	C(17)-C(18)-C(19)	107.9(3)
C(17)-C(18)-C(23)	125.5(4)	C(19)-C(18)-C(23)	126.3(4)
C(17)-C(18)-Ru(1)	71.4(2)	C(19)-C(18)-Ru(1)	70.9(2)
C(23)-C(18)-Ru(1)	127.8(3)	C(20)-C(19)-C(18)	107.4(3)
C(20)-C(19)-C(24)	126.2(4)	C(18)-C(19)-C(24)	125.9(4)
C(20)-C(19)-Ru(1)	71.0(2)	C(18)-C(19)-Ru(1)	70.7(2)
C(24)-C(19)-Ru(1)	129.1(3)	C(16)-C(20)-C(19)	108.5(3)
C(16)-C(20)-C(25)	124.6(4)	C(19)-C(20)-C(25)	126.7(4)
C(16)-C(20)-Ru(1)	71.3(2)	C(19)-C(20)-Ru(1)	70.8(2)
C(25)-C(20)-Ru(1)	127.7(3)	C(16)-C(21)-H(21A)	109.5
C(16)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(16)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(17)-C(22)-H(22A)	109.5
C(17)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(17)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(18)-C(23)-H(23A)	109.5
C(18)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(18)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(19)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5

C(19)–C(24)–H(24C)	109.5	H(24A)–C(24)–H(24C)	109.5
H(24B)–C(24)–H(24C)	109.5	C(20)–C(25)–H(25A)	109.5
C(20)–C(25)–H(25B)	109.5	H(25A)–C(25)–H(25B)	109.5
C(20)–C(25)–H(25C)	109.5	H(25A)–C(25)–H(25C)	109.5
H(25B)–C(25)–H(25C)	109.5	C(43)–Ru(2)–C(42)	38.6(2)
C(43)–Ru(2)–C(28)	107.0(2)	C(42)–Ru(2)–C(28)	121.1(2)
C(43)–Ru(2)–C(27)	120.6(2)	C(42)–Ru(2)–C(27)	153.6(2)
C(28)–Ru(2)–C(27)	38.1(2)	C(43)–Ru(2)–C(41)	63.8(2)
C(42)–Ru(2)–C(41)	37.8(2)	C(28)–Ru(2)–C(41)	156.1(2)
C(27)–Ru(2)–C(41)	165.8(2)	C(43)–Ru(2)–C(44)	37.8(2)
C(42)–Ru(2)–C(44)	63.7(2)	C(28)–Ru(2)–C(44)	124.0(2)
C(27)–Ru(2)–C(44)	110.8(2)	C(41)–Ru(2)–C(44)	63.5(2)
C(43)–Ru(2)–C(45)	63.5(2)	C(42)–Ru(2)–C(45)	63.7(2)
C(28)–Ru(2)–C(45)	160.1(2)	C(27)–Ru(2)–C(45)	129.3(2)
C(41)–Ru(2)–C(45)	38.1(2)	C(44)–Ru(2)–C(45)	37.9(2)
C(43)–Ru(2)–C(29)	121.7(2)	C(42)–Ru(2)–C(29)	108.6(2)
C(28)–Ru(2)–C(29)	37.9(1)	C(27)–Ru(2)–C(29)	65.1(2)
C(41)–Ru(2)–C(29)	125.8(1)	C(44)–Ru(2)–C(29)	155.9(2)
C(45)–Ru(2)–C(29)	162.0(2)	C(43)–Ru(2)–C(26)	153.2(2)
C(42)–Ru(2)–C(26)	167.6(2)	C(28)–Ru(2)–C(26)	65.2(2)
C(27)–Ru(2)–C(26)	37.5(2)	C(41)–Ru(2)–C(26)	133.0(2)
C(44)–Ru(2)–C(26)	123.2(2)	C(45)–Ru(2)–C(26)	114.6(2)
C(29)–Ru(2)–C(26)	69.2(2)	C(43)–Ru(2)–P(2)	159.9(1)
C(42)–Ru(2)–P(2)	124.2(1)	C(28)–Ru(2)–P(2)	71.3(1)
C(27)–Ru(2)–P(2)	71.0(1)	C(41)–Ru(2)–P(2)	109.3(1)
C(44)–Ru(2)–P(2)	158.6(1)	C(45)–Ru(2)–P(2)	123.8(1)
C(29)–Ru(2)–P(2)	45.1(1)	C(26)–Ru(2)–P(2)	45.3(1)
C(29)–P(2)–C(26)	89.9(2)	C(29)–P(2)–Ru(2)	62.0(1)
C(26)–P(2)–Ru(2)	62.0(1)	C(30)–O(2)–H(2)	109.5
C(27)–C(26)–C(30)	126.0(4)	C(27)–C(26)–P(2)	112.6(3)
C(30)–C(26)–P(2)	121.4(3)	C(27)–C(26)–Ru(2)	70.4(2)
C(30)–C(26)–Ru(2)	127.9(3)	P(2)–C(26)–Ru(2)	72.7(1)
C(26)–C(27)–C(28)	112.9(3)	C(26)–C(27)–C(33)	125.6(4)
C(28)–C(27)–C(33)	121.5(4)	C(26)–C(27)–Ru(2)	72.1(2)
C(28)–C(27)–Ru(2)	70.9(2)	C(33)–C(27)–Ru(2)	127.9(3)
C(27)–C(28)–C(29)	111.8(4)	C(27)–C(28)–C(34)	122.5(4)
C(29)–C(28)–C(34)	125.6(4)	C(27)–C(28)–Ru(2)	71.0(2)
C(29)–C(28)–Ru(2)	71.8(2)	C(34)–C(28)–Ru(2)	125.9(3)
C(28)–C(29)–C(35)	126.8(4)	C(28)–C(29)–P(2)	112.9(3)
C(35)–C(29)–P(2)	120.3(3)	C(28)–C(29)–Ru(2)	70.3(2)
C(35)–C(29)–Ru(2)	125.8(3)	P(2)–C(29)–Ru(2)	72.9(1)
O(2)–C(30)–C(32)	107.9(4)	O(2)–C(30)–C(31)	106.8(3)
C(32)–C(30)–C(31)	110.1(4)	O(2)–C(30)–C(26)	110.3(3)
C(32)–C(30)–C(26)	111.6(3)	C(31)–C(30)–C(26)	109.9(4)
C(30)–C(31)–H(31A)	109.5	C(30)–C(31)–H(31B)	109.5
H(31A)–C(31)–H(31B)	109.5	C(30)–C(31)–H(31C)	109.5
H(31A)–C(31)–H(31C)	109.5	H(31B)–C(31)–H(31C)	109.5
C(30)–C(32)–H(32A)	109.5	C(30)–C(32)–H(32B)	109.5
H(32A)–C(32)–H(32B)	109.5	C(30)–C(32)–H(32C)	109.5
H(32A)–C(32)–H(32C)	109.5	H(32B)–C(32)–H(32C)	109.5
C(27)–C(33)–H(33A)	109.5	C(27)–C(33)–H(33B)	109.5
H(33A)–C(33)–H(33B)	109.5	C(27)–C(33)–H(33C)	109.5
H(33A)–C(33)–H(33C)	109.5	H(33B)–C(33)–H(33C)	109.5
C(28)–C(34)–H(34A)	109.5	C(28)–C(34)–H(34B)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34B)	109.5	C(28)–C(34)–H(34C)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34C)	109.5	H(34B)–C(34)–H(34C)	109.5
C(36)–C(35)–C(40)	117.0(4)	C(36)–C(35)–C(29)	119.4(4)
C(40)–C(35)–C(29)	123.5(4)	C(37)–C(36)–C(35)	122.0(5)
C(37)–C(36)–H(36)	119.0	C(35)–C(36)–H(36)	119.0
C(38)–C(37)–C(36)	119.2(5)	C(38)–C(37)–H(37)	120.4
C(36)–C(37)–H(37)	120.4	C(39)–C(38)–C(37)	120.5(5)
C(39)–C(38)–H(38)	119.7	C(37)–C(38)–H(38)	119.7
C(38)–C(39)–C(40)	120.6(5)	C(38)–C(39)–H(39)	119.7
C(40)–C(39)–H(39)	119.7	C(39)–C(40)–C(35)	120.6(5)
C(39)–C(40)–H(40)	119.7	C(35)–C(40)–H(40)	119.7
C(42)–C(41)–C(45)	108.2(4)	C(42)–C(41)–C(46)	127.3(4)
C(45)–C(41)–C(46)	124.4(4)	C(42)–C(41)–Ru(2)	70.7(2)
C(45)–C(41)–Ru(2)	71.2(2)	C(46)–C(41)–Ru(2)	126.5(3)
C(41)–C(42)–C(43)	107.7(4)	C(41)–C(42)–C(47)	127.1(4)
C(43)–C(42)–C(47)	125.0(4)	C(41)–C(42)–Ru(2)	71.5(2)
C(43)–C(42)–Ru(2)	70.4(2)	C(47)–C(42)–Ru(2)	127.6(3)
C(44)–C(43)–C(42)	108.0(4)	C(44)–C(43)–C(48)	127.0(4)
C(42)–C(43)–C(48)	124.8(4)	C(44)–C(43)–Ru(2)	71.8(2)
C(42)–C(43)–Ru(2)	71.0(2)	C(48)–C(43)–Ru(2)	126.9(3)
C(43)–C(44)–C(45)	108.4(4)	C(43)–C(44)–C(49)	125.8(4)
C(45)–C(44)–C(49)	125.6(4)	C(43)–C(44)–Ru(2)	70.4(2)
C(45)–C(44)–Ru(2)	71.3(2)	C(49)–C(44)–Ru(2)	127.5(3)
C(44)–C(45)–C(41)	107.7(4)	C(44)–C(45)–C(50)	126.6(4)
C(41)–C(45)–C(50)	125.1(4)	C(44)–C(45)–Ru(2)	70.9(2)
C(41)–C(45)–Ru(2)	70.7(2)	C(50)–C(45)–Ru(2)	131.1(3)
C(41)–C(46)–H(46A)	109.5	C(41)–C(46)–H(46B)	109.5
H(46A)–C(46)–H(46B)	109.5	C(41)–C(46)–H(46C)	109.5
H(46A)–C(46)–H(46C)	109.5	H(46B)–C(46)–H(46C)	109.5
C(42)–C(47)–H(47A)	109.5	C(42)–C(47)–H(47B)	109.5
H(47A)–C(47)–H(47B)	109.5	C(42)–C(47)–H(47C)	109.5
H(47A)–C(47)–H(47C)	109.5	H(47B)–C(47)–H(47C)	109.5
C(43)–C(48)–H(48A)	109.5	C(43)–C(48)–H(48B)	109.5

H (48A) - C (48) - H (48B)	109.5	C (43) - C (48) - H (48C)	109.5
H (48A) - C (48) - H (48C)	109.5	H (48B) - C (48) - H (48C)	109.5
C (44) - C (49) - H (49A)	109.5	C (44) - C (49) - H (49B)	109.5
H (49A) - C (49) - H (49B)	109.5	C (44) - C (49) - H (49C)	109.5
H (49A) - C (49) - H (49C)	109.5	H (49B) - C (49) - H (49C)	109.5
C (45) - C (50) - H (50A)	109.5	C (45) - C (50) - H (50B)	109.5
H (50A) - C (50) - H (50B)	109.5	C (45) - C (50) - H (50C)	109.5
H (50A) - C (50) - H (50C)	109.5	H (50B) - C (50) - H (50C)	109.5

A.5. II-35

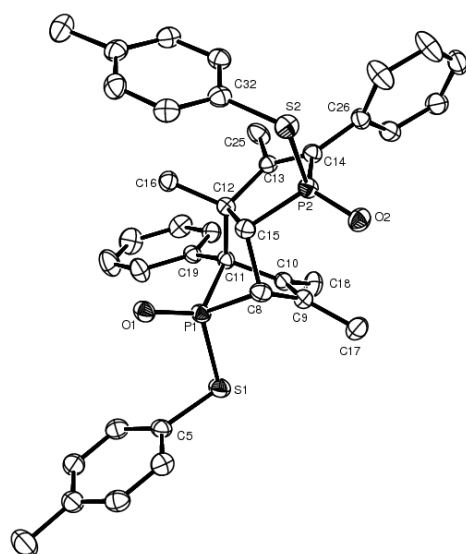


Table 1. Crystal data for em119

Compound	em119
Molecular formula	$C_{38}H_{38}O_2P_2S_2$
Molecular weight	652.74
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.14x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a(\approx)$	8.9500(10)
$b(\approx)$	14.4180(10)
$c(\approx)$	26.2570(10)
$\alpha(\infty)$	90.00
$\beta(\infty)$	103.5650(10)
$\gamma(\infty)$	90.00
$V(\approx^3)$	3293.7(5)
Z	4
$d(g\text{-cm}^{-3})$	1.316
$F(000)$	1376
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.293
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9492 min, 0.9713 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\approx)$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-12 12 ; -17 20 ; -22 36
Reflections measured	21304
Unique data	9527
Rint	0.0264
Reflections used	6870

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	403
Reflections / parameter	17
wR2	0.1216
R1	0.0421
Weights a, b	0.0587 ; 0.2916
GoF	1.061
difference peak / hole ($e \approx^{-3}$)	0.356(0.060) / -0.403(0.060)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em119

S(1)-C(5)	1.786(2)	S(1)-P(1)	2.1005(6)
S(2)-C(32)	1.781(2)	S(2)-P(2)	2.1029(6)
P(1)-O(1)	1.475(1)	P(1)-C(8)	1.820(2)
P(1)-C(11)	1.875(2)	P(2)-O(2)	1.478(1)
P(2)-C(14)	1.775(2)	P(2)-C(15)	1.820(2)
C(1)-C(2)	1.508(2)	C(1)-H(1A)	0.9800
C(1)-H(1B)	0.9800	C(1)-H(1C)	0.9800
C(2)-C(7)	1.386(2)	C(2)-C(3)	1.391(2)
C(3)-C(4)	1.385(2)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.387(2)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.388(2)	C(6)-C(7)	1.382(2)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.510(2)	C(8)-C(15)	1.556(2)
C(8)-H(8)	1.0000	C(9)-C(10)	1.351(2)
C(9)-C(17)	1.496(2)	C(10)-C(18)	1.505(2)
C(10)-C(11)	1.529(2)	C(11)-C(19)	1.523(2)
C(11)-C(12)	1.621(2)	C(12)-C(16)	1.533(2)
C(12)-C(13)	1.535(2)	C(12)-C(15)	1.575(2)
C(13)-C(14)	1.351(2)	C(13)-C(25)	1.503(2)
C(14)-C(26)	1.487(2)	C(15)-H(15)	1.0000
C(16)-H(16A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(19)-C(24)	1.395(2)
C(19)-C(20)	1.400(2)	C(20)-C(21)	1.382(2)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.387(3)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.374(3)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.383(2)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(26)-C(31)	1.385(2)
C(26)-C(27)	1.393(2)	C(27)-C(28)	1.386(2)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.374(3)
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.375(3)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.387(2)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-C(37)	1.389(2)	C(32)-C(33)	1.393(2)
C(33)-C(34)	1.387(2)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.393(2)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.391(2)	C(35)-C(38)	1.505(2)
C(36)-C(37)	1.388(2)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-H(37)	0.9500	C(38)-H(38A)	0.9800
C(38)-H(38B)	0.9800	C(38)-H(38C)	0.9800
C(5)-S(1)-P(1)	100.25(6)	C(32)-S(2)-P(2)	103.85(6)
O(1)-P(1)-C(8)	118.94(7)	O(1)-P(1)-C(11)	121.96(7)
C(8)-P(1)-C(11)	83.80(7)	O(1)-P(1)-S(1)	113.91(5)
C(8)-P(1)-S(1)	108.37(6)	C(11)-P(1)-S(1)	105.72(5)
O(2)-P(2)-C(14)	118.63(7)	O(2)-P(2)-C(15)	117.82(7)
C(14)-P(2)-C(15)	94.86(7)	O(2)-P(2)-S(2)	105.95(5)
C(14)-P(2)-S(2)	109.73(6)	C(15)-P(2)-S(2)	109.44(5)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.5	C(2)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	C(2)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
C(7)-C(2)-C(3)	118.4(2)	C(7)-C(2)-C(1)	120.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.8(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.1(2)
C(4)-C(3)-H(3)	119.4	C(2)-C(3)-H(3)	119.4
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(2)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(5)-C(4)-H(4)	120.1	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(2)
C(4)-C(5)-S(1)	120.2(1)	C(6)-C(5)-S(1)	120.0(1)
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(2)	C(7)-C(6)-H(6)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.0	C(6)-C(7)-C(2)	121.1(2)
C(6)-C(7)-H(7)	119.5	C(2)-C(7)-H(7)	119.5
C(9)-C(8)-C(15)	111.4(1)	C(9)-C(8)-P(1)	97.3(1)
C(15)-C(8)-P(1)	98.9(1)	C(9)-C(8)-H(8)	115.5

C(15)-C(8)-H(8)	115.5	P(1)-C(8)-H(8)	115.5
C(10)-C(9)-C(17)	129.0(2)	C(10)-C(9)-C(8)	111.5(1)
C(17)-C(9)-C(8)	119.2(1)	C(9)-C(10)-C(18)	124.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)	111.6(1)	C(18)-C(10)-C(11)	124.0(1)
C(19)-C(11)-C(10)	120.5(1)	C(19)-C(11)-C(12)	115.2(1)
C(10)-C(11)-C(12)	108.1(1)	C(19)-C(11)-P(1)	114.5(1)
C(10)-C(11)-P(1)	95.5(1)	C(12)-C(11)-P(1)	99.5(1)
C(16)-C(12)-C(13)	110.9(1)	C(16)-C(12)-C(15)	111.4(1)
C(13)-C(12)-C(15)	107.2(1)	C(16)-C(12)-C(11)	110.3(1)
C(13)-C(12)-C(11)	112.3(1)	C(15)-C(12)-C(11)	104.5(1)
C(14)-C(13)-C(25)	121.7(1)	C(14)-C(13)-C(12)	117.7(1)
C(25)-C(13)-C(12)	120.5(1)	C(13)-C(14)-C(26)	127.3(1)
C(13)-C(14)-P(2)	111.8(1)	C(26)-C(14)-P(2)	120.9(1)
C(8)-C(15)-C(12)	108.1(1)	C(8)-C(15)-P(2)	110.1(1)
C(12)-C(15)-P(2)	107.7(1)	C(8)-C(15)-H(15)	110.3
C(12)-C(15)-H(15)	110.3	P(2)-C(15)-H(15)	110.3
C(12)-C(16)-H(16A)	109.5	C(12)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(12)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-C(17)-H(17A)	109.5	C(9)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(9)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10)-C(18)-H(18A)	109.5	C(10)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(10)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(24)-C(19)-C(20)	117.3(2)	C(24)-C(19)-C(11)	123.1(1)
C(20)-C(19)-C(11)	119.5(1)	C(21)-C(20)-C(19)	121.3(2)
C(21)-C(20)-H(20)	119.4	C(19)-C(20)-H(20)	119.4
C(20)-C(21)-C(22)	120.4(2)	C(20)-C(21)-H(21)	119.8
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(23)-C(22)-C(21)	119.0(2)
C(23)-C(22)-H(22)	120.5	C(21)-C(22)-H(22)	120.5
C(22)-C(23)-C(24)	121.0(2)	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
C(24)-C(23)-H(23)	119.5	C(23)-C(24)-C(19)	121.1(2)
C(23)-C(24)-H(24)	119.4	C(19)-C(24)-H(24)	119.4
C(13)-C(25)-H(25A)	109.5	C(13)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(13)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(31)-C(26)-C(27)	118.0(2)	C(31)-C(26)-C(14)	120.1(2)
C(27)-C(26)-C(14)	121.7(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(2)
C(28)-C(27)-H(27)	119.7	C(26)-C(27)-H(27)	119.7
C(29)-C(28)-C(27)	120.8(2)	C(29)-C(28)-H(28)	119.6
C(27)-C(28)-H(28)	119.6	C(28)-C(29)-C(30)	119.0(2)
C(28)-C(29)-H(29)	120.5	C(30)-C(29)-H(29)	120.5
C(29)-C(30)-C(31)	120.7(2)	C(29)-C(30)-H(30)	119.6
C(31)-C(30)-H(30)	119.6	C(26)-C(31)-C(30)	120.8(2)
C(26)-C(31)-H(31)	119.6	C(30)-C(31)-H(31)	119.6
C(37)-C(32)-C(33)	119.5(2)	C(37)-C(32)-S(2)	121.9(1)
C(33)-C(32)-S(2)	118.4(1)	C(34)-C(33)-C(32)	119.8(2)
C(34)-C(33)-H(33)	120.1	C(32)-C(33)-H(33)	120.1
C(33)-C(34)-C(35)	121.2(2)	C(33)-C(34)-H(34)	119.4
C(35)-C(34)-H(34)	119.4	C(36)-C(35)-C(34)	118.3(2)
C(36)-C(35)-C(38)	120.9(2)	C(34)-C(35)-C(38)	120.8(2)
C(37)-C(36)-C(35)	121.0(2)	C(37)-C(36)-H(36)	119.5
C(35)-C(36)-H(36)	119.5	C(36)-C(37)-C(32)	120.1(2)
C(36)-C(37)-H(37)	120.0	C(32)-C(37)-H(37)	120.0
C(35)-C(38)-H(38A)	109.5	C(35)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	C(35)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5

B. Chapitre III

B.1. (*R_{MC}*,*R_{MC}*)-III-23

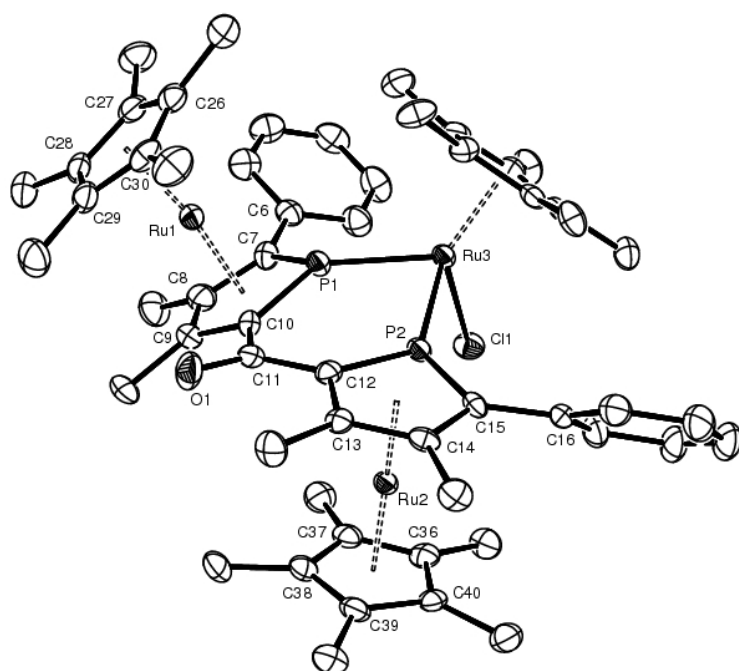


Table 1. Crystal data for em171

Compound	em171
Molecular formula	C ₅₅ H ₆₇ ClOP ₂ Ru ₃ ·2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular weight	1314.54
Crystal habit	Orange Plate
Crystal dimensions(mm)	0.12x0.08x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(≈)	11.427(1)
b(≈)	13.624(1)
c(≈)	17.850(1)
$\alpha(\infty)$	90.00
$\beta(\infty)$	90.415(1)
$\gamma(\infty)$	90.00
V(≈ ³)	2778.8(4)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.571
F(000)	1336
$\mu(\text{cm}^{-1})$	1.142
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8752 min, 0.9775 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\approx)$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans

Maximum θ	30.03
HKL ranges	-16 15 ; -17 19 ; -25 17
Reflections measured	20289
Unique data	14094
Rint	0.0237
Reflections used	12015
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	632
Reflections / parameter	19
wR2	0.1019
R1	0.0417
Flack's parameter	0.00(2)
Weights a, b	0.0516 ; 0.0000
GoF	1.012
difference peak / hole ($e \approx^{-3}$)	1.033(0.118) / -1.218(0.118)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em171

Ru(1)-C(9)	2.175(5)	Ru(1)-C(29)	2.181(4)
Ru(1)-C(30)	2.186(5)	Ru(1)-C(28)	2.195(4)
Ru(1)-C(10)	2.205(4)	Ru(1)-C(8)	2.220(5)
Ru(1)-C(27)	2.223(5)	Ru(1)-C(26)	2.271(5)
Ru(1)-C(7)	2.282(5)	Ru(1)-P(1)	2.414(1)
Ru(2)-C(37)	2.179(4)	Ru(2)-C(14)	2.185(4)
Ru(2)-C(13)	2.186(4)	Ru(2)-C(38)	2.186(4)
Ru(2)-C(12)	2.187(4)	Ru(2)-C(36)	2.191(4)
Ru(2)-C(40)	2.205(4)	Ru(2)-C(39)	2.211(5)
Ru(2)-C(15)	2.219(4)	Ru(2)-P(2)	2.363(1)
Ru(3)-C(49)	2.175(5)	Ru(3)-C(46)	2.209(4)
Ru(3)-C(50)	2.213(4)	Ru(3)-C(48)	2.219(5)
Ru(3)-C(47)	2.245(4)	Ru(3)-P(2)	2.259(1)
Ru(3)-P(1)	2.277(1)	Ru(3)-Cl(1)	2.464(1)
P(1)-C(7)	1.770(4)	P(1)-C(10)	1.772(5)
P(2)-C(12)	1.780(5)	P(2)-C(15)	1.785(4)
O(1)-C(11)	1.223(5)	C(1)-C(2)	1.378(7)
C(1)-C(6)	1.399(7)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.377(8)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.389(8)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.350(7)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.412(7)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.483(7)	C(7)-C(8)	1.426(7)
C(8)-C(9)	1.434(7)	C(8)-C(25)	1.508(7)
C(9)-C(10)	1.431(6)	C(9)-C(24)	1.506(7)
C(10)-C(11)	1.514(6)	C(11)-C(12)	1.470(6)
C(12)-C(13)	1.452(6)	C(13)-C(14)	1.443(6)
C(13)-C(23)	1.501(6)	C(14)-C(15)	1.431(6)
C(14)-C(22)	1.499(6)	C(15)-C(16)	1.470(6)
C(16)-C(21)	1.405(7)	C(16)-C(17)	1.405(6)
C(17)-C(18)	1.388(7)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.365(8)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.409(8)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.369(6)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(26)-C(30)	1.420(8)
C(26)-C(27)	1.420(7)	C(26)-C(31)	1.481(7)
C(27)-C(28)	1.430(7)	C(27)-C(32)	1.519(7)
C(28)-C(29)	1.416(7)	C(28)-C(33)	1.491(7)
C(29)-C(30)	1.419(7)	C(29)-C(34)	1.498(7)
C(30)-C(35)	1.527(7)	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-C(37)	1.421(7)	C(36)-C(40)	1.435(7)

Annexe 1 : Données cristallographiques

C(36)-C(41)	1.508(7)	C(37)-C(38)	1.430(7)
C(37)-C(42)	1.501(7)	C(38)-C(39)	1.427(7)
C(38)-C(43)	1.495(6)	C(39)-C(40)	1.440(6)
C(39)-C(44)	1.505(7)	C(40)-C(45)	1.489(6)
C(41)-H(41A)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(41)-H(41C)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-C(50)	1.402(6)
C(46)-C(47)	1.466(6)	C(46)-C(51)	1.496(6)
C(47)-C(48)	1.411(7)	C(47)-C(52)	1.461(7)
C(48)-C(49)	1.449(7)	C(48)-C(53)	1.495(6)
C(49)-C(50)	1.446(6)	C(49)-C(54)	1.519(7)
C(50)-C(55)	1.500(6)	C(51)-H(51A)	0.9800
C(51)-H(51B)	0.9800	C(51)-H(51C)	0.9800
C(52)-H(52A)	0.9800	C(52)-H(52B)	0.9800
C(52)-H(52C)	0.9800	C(53)-H(53A)	0.9800
C(53)-H(53B)	0.9800	C(53)-H(53C)	0.9800
C(54)-H(54A)	0.9800	C(54)-H(54B)	0.9800
C(54)-H(54C)	0.9800	C(55)-H(55A)	0.9800
C(55)-H(55B)	0.9800	C(55)-H(55C)	0.9800
Cl(2)-C(56)	1.73(1)	Cl(3)-C(56)	1.77(1)
C(56)-H(56A)	0.9900	C(56)-H(56B)	0.9900
Cl(4)-C(57)	1.79(1)	Cl(5)-C(57)	1.81(1)
C(57)-H(57A)	0.9900	C(57)-H(57B)	0.9900
C(9)-Ru(1)-C(29)	103.1(2)	C(9)-Ru(1)-C(30)	127.3(2)
C(29)-Ru(1)-C(30)	37.9(2)	C(9)-Ru(1)-C(28)	111.0(2)
C(29)-Ru(1)-C(28)	37.8(2)	C(30)-Ru(1)-C(28)	63.1(2)
C(9)-Ru(1)-C(10)	38.1(2)	C(29)-Ru(1)-C(10)	113.2(2)
C(30)-Ru(1)-C(10)	112.2(2)	C(28)-Ru(1)-C(10)	141.3(2)
C(9)-Ru(1)-C(8)	38.1(2)	C(29)-Ru(1)-C(8)	123.4(2)
C(30)-Ru(1)-C(8)	160.2(2)	C(28)-Ru(1)-C(8)	106.2(2)
C(10)-Ru(1)-C(8)	64.8(2)	C(9)-Ru(1)-C(27)	144.8(2)
C(29)-Ru(1)-C(27)	62.9(2)	C(30)-Ru(1)-C(27)	62.4(2)
C(28)-Ru(1)-C(27)	37.8(2)	C(10)-Ru(1)-C(27)	174.6(2)
C(8)-Ru(1)-C(27)	120.3(2)	C(9)-Ru(1)-C(26)	164.1(2)
C(29)-Ru(1)-C(26)	62.5(2)	C(30)-Ru(1)-C(26)	37.1(2)
C(28)-Ru(1)-C(26)	62.3(2)	C(10)-Ru(1)-C(26)	138.6(2)
C(8)-Ru(1)-C(26)	154.9(2)	C(27)-Ru(1)-C(26)	36.8(2)
C(9)-Ru(1)-C(7)	64.9(2)	C(29)-Ru(1)-C(7)	159.1(2)
C(30)-Ru(1)-C(7)	162.6(2)	C(28)-Ru(1)-C(7)	127.8(2)
C(10)-Ru(1)-C(7)	68.8(2)	C(8)-Ru(1)-C(7)	36.9(2)
C(27)-Ru(1)-C(7)	116.3(2)	C(26)-Ru(1)-C(7)	130.9(2)
C(9)-Ru(1)-P(1)	70.7(1)	C(29)-Ru(1)-P(1)	151.2(1)
C(30)-Ru(1)-P(1)	123.5(1)	C(28)-Ru(1)-P(1)	171.0(1)
C(10)-Ru(1)-P(1)	44.8(1)	C(8)-Ru(1)-P(1)	69.4(1)
C(27)-Ru(1)-P(1)	137.1(1)	C(26)-Ru(1)-P(1)	118.3(1)
C(7)-Ru(1)-P(1)	44.2(1)	C(37)-Ru(2)-C(14)	172.9(2)
C(37)-Ru(2)-C(13)	141.2(2)	C(14)-Ru(2)-C(13)	38.6(2)
C(37)-Ru(2)-C(38)	38.2(2)	C(14)-Ru(2)-C(38)	135.7(2)
C(13)-Ru(2)-C(38)	111.3(2)	C(37)-Ru(2)-C(12)	117.8(2)
C(14)-Ru(2)-C(12)	66.4(2)	C(13)-Ru(2)-C(12)	38.8(2)
C(38)-Ru(2)-C(12)	112.4(2)	C(37)-Ru(2)-C(36)	38.0(2)
C(14)-Ru(2)-C(36)	140.7(2)	C(13)-Ru(2)-C(36)	171.9(2)
C(38)-Ru(2)-C(36)	63.4(2)	C(12)-Ru(2)-C(36)	147.8(2)
C(37)-Ru(2)-C(40)	64.1(2)	C(14)-Ru(2)-C(40)	111.0(2)
C(13)-Ru(2)-C(40)	134.7(2)	C(38)-Ru(2)-C(40)	63.8(2)
C(12)-Ru(2)-C(40)	172.2(2)	C(36)-Ru(2)-C(40)	38.1(2)
C(37)-Ru(2)-C(39)	63.7(2)	C(14)-Ru(2)-C(39)	109.2(2)
C(13)-Ru(2)-C(39)	108.7(2)	C(38)-Ru(2)-C(39)	37.9(2)
C(12)-Ru(2)-C(39)	134.8(2)	C(36)-Ru(2)-C(39)	63.3(2)
C(40)-Ru(2)-C(39)	38.1(2)	C(37)-Ru(2)-C(15)	147.6(2)
C(14)-Ru(2)-C(15)	37.9(2)	C(13)-Ru(2)-C(15)	66.3(2)
C(38)-Ru(2)-C(15)	172.0(2)	C(12)-Ru(2)-C(15)	70.8(2)
C(36)-Ru(2)-C(15)	118.0(2)	C(40)-Ru(2)-C(15)	112.0(2)
C(39)-Ru(2)-C(15)	134.6(2)	C(37)-Ru(2)-P(2)	115.5(1)
C(14)-Ru(2)-P(2)	71.5(1)	C(13)-Ru(2)-P(2)	72.2(1)
C(38)-Ru(2)-P(2)	141.8(1)	C(12)-Ru(2)-P(2)	45.8(1)
C(36)-Ru(2)-P(2)	115.8(1)	C(40)-Ru(2)-P(2)	141.3(1)
C(39)-Ru(2)-P(2)	179.1(1)	C(15)-Ru(2)-P(2)	45.7(1)
C(49)-Ru(3)-C(46)	63.5(2)	C(49)-Ru(3)-C(50)	38.5(2)
C(46)-Ru(3)-C(50)	37.0(2)	C(49)-Ru(3)-C(48)	38.5(2)
C(46)-Ru(3)-C(48)	63.0(2)	C(50)-Ru(3)-C(48)	63.4(2)
C(49)-Ru(3)-C(47)	63.4(2)	C(46)-Ru(3)-C(47)	38.4(2)
C(50)-Ru(3)-C(47)	63.0(2)	C(48)-Ru(3)-C(47)	36.8(2)
C(49)-Ru(3)-P(2)	107.0(1)	C(46)-Ru(3)-P(2)	117.3(1)
C(50)-Ru(3)-P(2)	95.1(1)	C(48)-Ru(3)-P(2)	144.3(1)
C(47)-Ru(3)-P(2)	155.6(1)	C(49)-Ru(3)-P(1)	106.5(1)
C(46)-Ru(3)-P(1)	158.8(1)	C(50)-Ru(3)-P(1)	142.7(1)
C(48)-Ru(3)-P(1)	97.2(1)	C(47)-Ru(3)-P(1)	120.8(1)
P(2)-Ru(3)-P(1)	83.00(4)	C(49)-Ru(3)-Cl(1)	154.1(1)
C(46)-Ru(3)-Cl(1)	92.8(1)	C(50)-Ru(3)-Cl(1)	125.1(1)

C(48)-Ru(3)-Cl(1)	123.0(1)	C(47)-Ru(3)-Cl(1)	91.8(1)
P(2)-Ru(3)-Cl(1)	92.60(4)	P(1)-Ru(3)-Cl(1)	92.22(4)
C(7)-P(1)-C(10)	91.4(2)	C(7)-P(1)-Ru(3)	133.6(2)
C(10)-P(1)-Ru(3)	128.6(2)	C(7)-P(1)-Ru(1)	64.0(2)
C(10)-P(1)-Ru(1)	61.3(1)	Ru(3)-P(1)-Ru(1)	150.67(6)
C(12)-P(2)-C(15)	91.5(2)	C(12)-P(2)-Ru(3)	128.8(2)
C(15)-P(2)-Ru(3)	135.9(2)	C(12)-P(2)-Ru(2)	61.8(1)
C(15)-P(2)-Ru(2)	62.9(1)	Ru(3)-P(2)-Ru(2)	146.59(5)
C(2)-C(1)-C(6)	120.6(5)	C(2)-C(1)-H(1)	119.7
C(6)-C(1)-H(1)	119.7	C(3)-C(2)-C(1)	120.7(5)
C(3)-C(2)-H(2)	119.7	C(1)-C(2)-H(2)	119.7
C(2)-C(3)-C(4)	119.2(5)	C(2)-C(3)-H(3)	120.4
C(4)-C(3)-H(3)	120.4	C(5)-C(4)-C(3)	120.8(5)
C(5)-C(4)-H(4)	119.6	C(3)-C(4)-H(4)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(5)	C(4)-C(5)-H(5)	119.4
C(6)-C(5)-H(5)	119.4	C(1)-C(6)-C(5)	117.5(5)
C(1)-C(6)-C(7)	120.1(4)	C(5)-C(6)-C(7)	122.4(4)
C(8)-C(7)-C(6)	124.9(4)	C(8)-C(7)-P(1)	111.2(4)
C(6)-C(7)-P(1)	123.9(3)	C(8)-C(7)-Ru(1)	69.2(3)
C(6)-C(7)-Ru(1)	126.9(3)	P(1)-C(7)-Ru(1)	71.9(2)
C(7)-C(8)-C(9)	113.7(4)	C(7)-C(8)-C(25)	124.3(5)
C(9)-C(8)-C(25)	121.7(5)	C(7)-C(8)-Ru(1)	73.9(3)
C(9)-C(8)-Ru(1)	69.3(3)	C(25)-C(8)-Ru(1)	130.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)	111.7(4)	C(10)-C(9)-C(24)	126.7(5)
C(8)-C(9)-C(24)	121.3(5)	C(10)-C(9)-Ru(1)	72.1(3)
C(8)-C(9)-Ru(1)	72.7(3)	C(24)-C(9)-Ru(1)	127.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)	123.6(4)	C(9)-C(10)-P(1)	112.0(3)
C(11)-C(10)-P(1)	124.3(3)	C(9)-C(10)-Ru(1)	69.8(3)
C(11)-C(10)-Ru(1)	121.0(3)	P(1)-C(10)-Ru(1)	73.8(2)
O(1)-C(11)-C(12)	121.9(4)	O(1)-C(11)-C(10)	119.9(4)
C(12)-C(11)-C(10)	118.2(4)	C(13)-C(12)-C(11)	122.2(4)
C(13)-C(12)-P(2)	111.9(3)	C(11)-C(12)-P(2)	125.5(3)
C(13)-C(12)-Ru(2)	70.6(2)	C(11)-C(12)-Ru(2)	118.4(3)
P(2)-C(12)-Ru(2)	72.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	111.5(4)
C(14)-C(13)-C(23)	123.0(4)	C(12)-C(13)-C(23)	125.5(4)
C(14)-C(13)-Ru(2)	70.7(2)	C(12)-C(13)-Ru(2)	70.6(2)
C(23)-C(13)-Ru(2)	127.5(3)	C(15)-C(14)-C(13)	113.8(4)
C(15)-C(14)-C(22)	123.9(4)	C(13)-C(14)-C(22)	122.3(4)
C(15)-C(14)-Ru(2)	72.3(2)	C(13)-C(14)-Ru(2)	70.8(2)
C(22)-C(14)-Ru(2)	124.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	124.6(4)
C(14)-C(15)-P(2)	111.3(3)	C(16)-C(15)-P(2)	124.1(3)
C(14)-C(15)-Ru(2)	69.8(2)	C(16)-C(15)-Ru(2)	125.3(3)
P(2)-C(15)-Ru(2)	71.4(1)	C(21)-C(16)-C(17)	117.6(4)
C(21)-C(16)-C(15)	120.6(4)	C(17)-C(16)-C(15)	121.8(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.5(5)	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(19)-C(18)-C(17)	120.7(5)
C(19)-C(18)-H(18)	119.6	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(5)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	C(21)-C(20)-C(19)	119.4(5)
C(21)-C(20)-H(20)	120.3	C(19)-C(20)-H(20)	120.3
C(20)-C(21)-C(16)	121.7(5)	C(20)-C(21)-H(21)	119.1
C(16)-C(21)-H(21)	119.1	C(14)-C(22)-H(22A)	109.5
C(14)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(14)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(13)-C(23)-H(23A)	109.5
C(13)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(13)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(9)-C(24)-H(24A)	109.5
C(9)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(9)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(8)-C(25)-H(25A)	109.5
C(8)-C(25)-H(25B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(8)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(30)-C(26)-C(27)	107.1(5)
C(30)-C(26)-C(31)	127.6(5)	C(27)-C(26)-C(31)	124.7(5)
C(30)-C(26)-Ru(1)	68.2(3)	C(27)-C(26)-Ru(1)	69.7(3)
C(31)-C(26)-Ru(1)	134.3(3)	C(26)-C(27)-C(28)	108.5(4)
C(26)-C(27)-C(32)	124.4(5)	C(28)-C(27)-C(32)	126.1(5)
C(26)-C(27)-Ru(1)	73.5(3)	C(28)-C(27)-Ru(1)	70.1(3)
C(32)-C(27)-Ru(1)	131.2(3)	C(29)-C(28)-C(27)	107.6(4)
C(29)-C(28)-C(33)	127.2(5)	C(27)-C(28)-C(33)	125.1(5)
C(29)-C(28)-Ru(1)	70.6(3)	C(27)-C(28)-Ru(1)	72.1(3)
C(33)-C(28)-Ru(1)	125.8(3)	C(28)-C(29)-C(30)	107.8(4)
C(28)-C(29)-C(34)	127.7(5)	C(30)-C(29)-C(34)	124.3(5)
C(28)-C(29)-Ru(1)	71.7(3)	C(30)-C(29)-Ru(1)	71.2(3)
C(34)-C(29)-Ru(1)	126.6(4)	C(29)-C(30)-C(26)	108.9(4)
C(29)-C(30)-C(35)	125.6(5)	C(26)-C(30)-C(35)	125.3(5)
C(29)-C(30)-Ru(1)	70.9(3)	C(26)-C(30)-Ru(1)	74.7(3)
C(35)-C(30)-Ru(1)	125.0(3)	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5

H (33B)–C (33)–H (33C)	109.5	C (29)–C (34)–H (34A)	109.5
C (29)–C (34)–H (34B)	109.5	H (34A)–C (34)–H (34B)	109.5
C (29)–C (34)–H (34C)	109.5	H (34A)–C (34)–H (34C)	109.5
H (34B)–C (34)–H (34C)	109.5	C (30)–C (35)–H (35A)	109.5
C (30)–C (35)–H (35B)	109.5	H (35A)–C (35)–H (35B)	109.5
C (30)–C (35)–H (35C)	109.5	H (35A)–C (35)–H (35C)	109.5
H (35B)–C (35)–H (35C)	109.5	C (37)–C (36)–C (40)	109.0 (4)
C (37)–C (36)–C (41)	125.7 (4)	C (40)–C (36)–C (41)	124.8 (4)
C (37)–C (36)–Ru (2)	70.6 (3)	C (40)–C (36)–Ru (2)	71.5 (2)
C (41)–C (36)–Ru (2)	130.7 (3)	C (36)–C (37)–C (38)	107.6 (4)
C (36)–C (37)–C (42)	124.0 (4)	C (38)–C (37)–C (42)	128.2 (4)
C (36)–C (37)–Ru (2)	71.5 (3)	C (38)–C (37)–Ru (2)	71.1 (3)
C (42)–C (37)–Ru (2)	127.3 (3)	C (39)–C (38)–C (37)	108.4 (4)
C (39)–C (38)–C (43)	124.5 (4)	C (37)–C (38)–C (43)	127.0 (4)
C (39)–C (38)–Ru (2)	72.0 (3)	C (37)–C (38)–Ru (2)	70.6 (3)
C (43)–C (38)–Ru (2)	126.5 (3)	C (38)–C (39)–C (40)	108.1 (4)
C (38)–C (39)–C (44)	125.2 (4)	C (40)–C (39)–C (44)	126.6 (4)
C (38)–C (39)–Ru (2)	70.1 (3)	C (40)–C (39)–Ru (2)	70.7 (3)
C (44)–C (39)–Ru (2)	127.2 (3)	C (36)–C (40)–C (39)	106.9 (4)
C (36)–C (40)–C (45)	127.2 (4)	C (39)–C (40)–C (45)	125.7 (4)
C (36)–C (40)–Ru (2)	70.4 (2)	C (39)–C (40)–Ru (2)	71.2 (3)
C (45)–C (40)–Ru (2)	127.0 (3)	C (36)–C (41)–H (41A)	109.5
C (36)–C (41)–H (41B)	109.5	H (41A)–C (41)–H (41B)	109.5
C (36)–C (41)–H (41C)	109.5	H (41A)–C (41)–H (41C)	109.5
H (41B)–C (41)–H (41C)	109.5	C (37)–C (42)–H (42A)	109.5
C (37)–C (42)–H (42B)	109.5	H (42A)–C (42)–H (42B)	109.5
C (37)–C (42)–H (42C)	109.5	H (42A)–C (42)–H (42C)	109.5
H (42B)–C (42)–H (42C)	109.5	C (38)–C (43)–H (43A)	109.5
C (38)–C (43)–H (43B)	109.5	H (43A)–C (43)–H (43B)	109.5
C (38)–C (43)–H (43C)	109.5	H (43A)–C (43)–H (43C)	109.5
H (43B)–C (43)–H (43C)	109.5	C (39)–C (44)–H (44A)	109.5
C (39)–C (44)–H (44B)	109.5	H (44A)–C (44)–H (44B)	109.5
C (39)–C (44)–H (44C)	109.5	H (44A)–C (44)–H (44C)	109.5
H (44B)–C (44)–H (44C)	109.5	C (40)–C (45)–H (45A)	109.5
C (40)–C (45)–H (45B)	109.5	H (45A)–C (45)–H (45B)	109.5
C (40)–C (45)–H (45C)	109.5	H (45A)–C (45)–H (45C)	109.5
H (45B)–C (45)–H (45C)	109.5	C (50)–C (46)–C (47)	108.7 (4)
C (50)–C (46)–C (51)	128.7 (4)	C (47)–C (46)–C (51)	122.4 (4)
C (50)–C (46)–Ru (3)	71.7 (2)	C (47)–C (46)–Ru (3)	72.1 (2)
C (51)–C (46)–Ru (3)	125.1 (3)	C (48)–C (47)–C (52)	129.4 (4)
C (48)–C (47)–C (46)	107.0 (4)	C (52)–C (47)–C (46)	123.5 (4)
C (48)–C (47)–Ru (3)	70.6 (3)	C (52)–C (47)–Ru (3)	127.8 (4)
C (46)–C (47)–Ru (3)	69.5 (2)	C (47)–C (48)–C (49)	108.7 (4)
C (47)–C (48)–C (53)	126.0 (4)	C (49)–C (48)–C (53)	125.1 (4)
C (47)–C (48)–Ru (3)	72.6 (3)	C (49)–C (48)–Ru (3)	69.1 (3)
C (53)–C (48)–Ru (3)	127.2 (3)	C (50)–C (49)–C (48)	107.2 (4)
C (50)–C (49)–C (54)	125.9 (5)	C (48)–C (49)–C (54)	126.3 (4)
C (50)–C (49)–Ru (3)	72.2 (2)	C (48)–C (49)–Ru (3)	72.4 (3)
C (54)–C (49)–Ru (3)	127.7 (4)	C (46)–C (50)–C (49)	108.2 (4)
C (46)–C (50)–C (55)	127.5 (4)	C (49)–C (50)–C (55)	124.1 (4)
C (46)–C (50)–Ru (3)	71.4 (2)	C (49)–C (50)–Ru (3)	69.4 (2)
C (55)–C (50)–Ru (3)	129.7 (3)	C (46)–C (51)–H (51A)	109.5
C (46)–C (51)–H (51B)	109.5	H (51A)–C (51)–H (51B)	109.5
C (46)–C (51)–H (51C)	109.5	H (51A)–C (51)–H (51C)	109.5
H (51B)–C (51)–H (51C)	109.5	C (47)–C (52)–H (52A)	109.5
C (47)–C (52)–H (52B)	109.5	H (52A)–C (52)–H (52B)	109.5
C (47)–C (52)–H (52C)	109.5	H (52A)–C (52)–H (52C)	109.5
H (52B)–C (52)–H (52C)	109.5	C (48)–C (53)–H (53A)	109.5
C (48)–C (53)–H (53B)	109.5	H (53A)–C (53)–H (53B)	109.5
C (48)–C (53)–H (53C)	109.5	H (53A)–C (53)–H (53C)	109.5
H (53B)–C (53)–H (53C)	109.5	C (49)–C (54)–H (54A)	109.5
C (49)–C (54)–H (54B)	109.5	H (54A)–C (54)–H (54B)	109.5
C (49)–C (54)–H (54C)	109.5	H (54A)–C (54)–H (54C)	109.5
H (54B)–C (54)–H (54C)	109.5	C (50)–C (55)–H (55A)	109.5
C (50)–C (55)–H (55B)	109.5	H (55A)–C (55)–H (55B)	109.5
C (50)–C (55)–H (55C)	109.5	H (55A)–C (55)–H (55C)	109.5
H (55B)–C (55)–H (55C)	109.5	C1 (2)–C (56)–C1 (3)	111.5 (5)
C1 (2)–C (56)–H (56A)	109.3	C1 (3)–C (56)–H (56A)	109.3
C1 (2)–C (56)–H (56B)	109.3	C1 (3)–C (56)–H (56B)	109.3
H (56A)–C (56)–H (56B)	108.0	C1 (4)–C (57)–C1 (5)	107.0 (6)
C1 (4)–C (57)–H (57A)	110.3	C1 (5)–C (57)–H (57A)	110.3
C1 (4)–C (57)–H (57B)	110.3	C1 (5)–C (57)–H (57B)	110.3
H (57A)–C (57)–H (57B)	108.6		

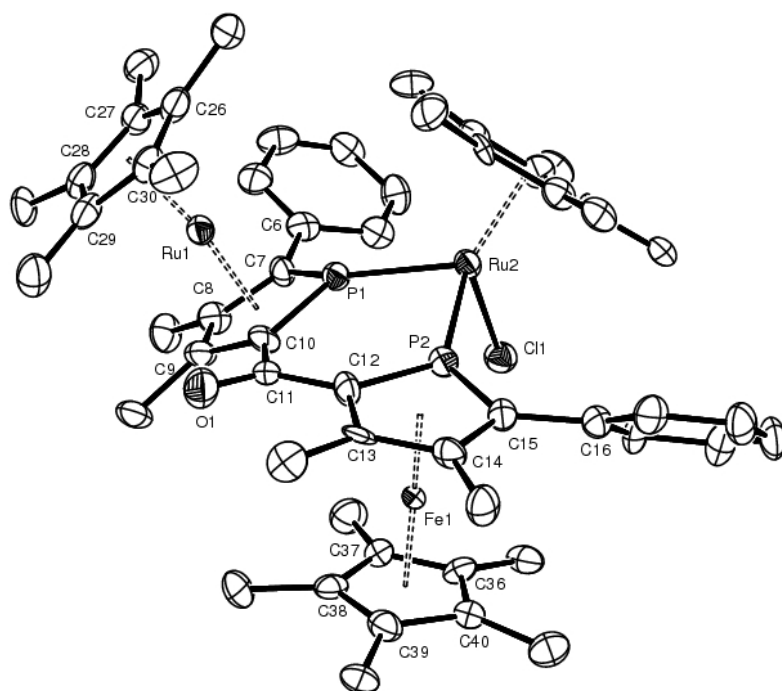
B.2. (R_{Mc} , R_{Mc})-III-24

Table 1. Crystal data for em159

Compound	em159
Molecular formula	$C_{55}H_{67}ClFeOP_2Ru_2 \cdot 2(CH_2Cl_2)$
Molecular weight	1269.32
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.12x0.08x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
$a(\approx)$	11.357(1)
$b(\approx)$	13.490(1)
$c(\approx)$	17.956(1)
$\alpha(\infty)$	90.00
$\beta(\infty)$	90.110(1)
$\gamma(\infty)$	90.00
$V(\approx^3)$	2751.0(4)
Z	2
$d(g\text{-cm}^{-3})$	1.532
$F(000)$	1300
$\mu(\text{cm}^{-1})$	1.142
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8751 min, 0.9775 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\approx)$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.02
HKL ranges	-13 13 ; -13 16 ; -21 19

Reflections measured	11232
Unique data	7436
Rint	0.0603
Reflections used	5389
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	632
Reflections / parameter	8
wR2	0.1000
R1	0.0494
Flack's parameter	0.05(3)
Weights a, b	0.0271 ; 0.0000
GoF	0.947
difference peak / hole ($e \approx^{-3}$)	0.729(0.112) / -0.654(0.112)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em159

Ru(1)-C(9)	2.129(8)	Ru(1)-C(29)	2.17(1)
Ru(1)-C(30)	2.18(1)	Ru(1)-C(10)	2.19(1)
Ru(1)-C(28)	2.19(1)	Ru(1)-C(27)	2.21(1)
Ru(1)-C(8)	2.22(1)	Ru(1)-C(26)	2.25(1)
Ru(1)-C(7)	2.28(1)	Ru(1)-P(1)	2.421(2)
Fe(1)-C(37)	2.07(1)	Fe(1)-C(14)	2.08(1)
Fe(1)-C(12)	2.08(1)	Fe(1)-C(36)	2.08(1)
Fe(1)-C(38)	2.090(8)	Fe(1)-C(13)	2.09(1)
Fe(1)-C(40)	2.10(1)	Fe(1)-C(15)	2.106(8)
Fe(1)-C(39)	2.110(8)	Fe(1)-P(2)	2.278(2)
Ru(2)-C(49)	2.173(8)	Ru(2)-C(46)	2.216(8)
Ru(2)-C(47)	2.234(8)	Ru(2)-C(48)	2.23(1)
Ru(2)-C(50)	2.24(1)	Ru(2)-P(2)	2.264(2)
Ru(2)-P(1)	2.273(2)	Ru(2)-Cl(1)	2.463(2)
P(1)-C(7)	1.75(1)	P(1)-C(10)	1.76(1)
P(2)-C(15)	1.77(1)	P(2)-C(12)	1.792(8)
O(1)-C(11)	1.24(1)	C(1)-C(2)	1.38(1)
C(1)-C(6)	1.43(1)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.39(1)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.39(1)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.40(1)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.38(1)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.49(1)	C(7)-C(8)	1.44(1)
C(8)-C(9)	1.41(1)	C(8)-C(25)	1.52(1)
C(9)-C(10)	1.44(1)	C(9)-C(24)	1.52(1)
C(10)-C(11)	1.50(1)	C(11)-C(12)	1.46(1)
C(12)-C(13)	1.45(1)	C(13)-C(14)	1.43(1)
C(13)-C(23)	1.49(1)	C(14)-C(15)	1.45(1)
C(14)-C(22)	1.47(1)	C(15)-C(16)	1.49(1)
C(16)-C(17)	1.39(1)	C(16)-C(21)	1.42(1)
C(17)-C(18)	1.39(1)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.35(1)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.38(1)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.39(1)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(26)-C(27)	1.39(1)
C(26)-C(30)	1.42(1)	C(26)-C(31)	1.51(1)
C(27)-C(28)	1.41(1)	C(27)-C(32)	1.51(1)
C(28)-C(29)	1.42(1)	C(28)-C(33)	1.52(1)
C(29)-C(30)	1.43(1)	C(29)-C(34)	1.50(1)
C(30)-C(35)	1.51(1)	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800	C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-C(37)	1.40(1)	C(36)-C(40)	1.44(1)
C(36)-C(41)	1.51(1)	C(37)-C(38)	1.44(1)
C(37)-C(42)	1.50(1)	C(38)-C(39)	1.42(1)
C(38)-C(43)	1.51(1)	C(39)-C(40)	1.46(1)

C(39)-C(44)	1.52(1)	C(40)-C(45)	1.48(1)
C(41)-H(41A)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(41)-H(41C)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-C(50)	1.40(1)
C(46)-C(47)	1.43(1)	C(46)-C(51)	1.49(1)
C(47)-C(48)	1.44(1)	C(47)-C(52)	1.48(1)
C(48)-C(49)	1.43(1)	C(48)-C(53)	1.50(1)
C(49)-C(50)	1.44(1)	C(49)-C(54)	1.55(1)
C(50)-C(55)	1.49(1)	C(51)-H(51A)	0.9800
C(51)-H(51B)	0.9800	C(51)-H(51C)	0.9800
C(52)-H(52A)	0.9800	C(52)-H(52B)	0.9800
C(52)-H(52C)	0.9800	C(53)-H(53A)	0.9800
C(53)-H(53B)	0.9800	C(53)-H(53C)	0.9800
C(54)-H(54A)	0.9800	C(54)-H(54B)	0.9800
C(54)-H(54C)	0.9800	C(55)-H(55A)	0.9800
C(55)-H(55B)	0.9800	C(55)-H(55C)	0.9800
Cl(2)-C(56)	1.72(1)	Cl(3)-C(56)	1.72(1)
C(56)-H(56A)	0.9900	C(56)-H(56B)	0.9900
Cl(4)-C(57)	1.73(1)	Cl(5)-C(57)	1.77(1)
C(57)-H(57A)	0.9900	C(57)-H(57B)	0.9900
C(9)-Ru(1)-C(29)	102.5(4)	C(9)-Ru(1)-C(30)	127.0(4)
C(29)-Ru(1)-C(30)	38.2(3)	C(9)-Ru(1)-C(10)	38.9(3)
C(29)-Ru(1)-C(10)	113.3(4)	C(30)-Ru(1)-C(10)	111.8(3)
C(9)-Ru(1)-C(28)	111.0(3)	C(29)-Ru(1)-C(28)	38.1(3)
C(30)-Ru(1)-C(28)	63.2(4)	C(10)-Ru(1)-C(28)	142.2(3)
C(9)-Ru(1)-C(27)	144.4(4)	C(29)-Ru(1)-C(27)	63.2(3)
C(30)-Ru(1)-C(27)	62.7(3)	C(10)-Ru(1)-C(27)	174.5(4)
C(28)-Ru(1)-C(27)	37.3(3)	C(9)-Ru(1)-C(8)	37.6(3)
C(29)-Ru(1)-C(8)	123.0(3)	C(30)-Ru(1)-C(8)	159.9(3)
C(10)-Ru(1)-C(8)	64.8(3)	C(28)-Ru(1)-C(8)	106.4(3)
C(27)-Ru(1)-C(8)	120.6(4)	C(9)-Ru(1)-C(26)	163.9(3)
C(29)-Ru(1)-C(26)	62.4(3)	C(30)-Ru(1)-C(26)	37.4(3)
C(10)-Ru(1)-C(26)	138.8(3)	C(28)-Ru(1)-C(26)	61.4(3)
C(27)-Ru(1)-C(26)	36.3(3)	C(8)-Ru(1)-C(26)	154.9(3)
C(9)-Ru(1)-C(7)	65.1(3)	C(29)-Ru(1)-C(7)	159.1(3)
C(30)-Ru(1)-C(7)	162.4(3)	C(10)-Ru(1)-C(7)	68.5(3)
C(28)-Ru(1)-C(7)	128.1(3)	C(27)-Ru(1)-C(7)	116.4(3)
C(8)-Ru(1)-C(7)	37.3(3)	C(26)-Ru(1)-C(7)	131.0(3)
C(9)-Ru(1)-P(1)	71.1(3)	C(29)-Ru(1)-P(1)	151.3(3)
C(30)-Ru(1)-P(1)	123.5(3)	C(10)-Ru(1)-P(1)	44.5(2)
C(28)-Ru(1)-P(1)	170.6(3)	C(27)-Ru(1)-P(1)	137.0(2)
C(8)-Ru(1)-P(1)	69.3(2)	C(26)-Ru(1)-P(1)	118.9(2)
C(7)-Ru(1)-P(1)	43.7(2)	C(37)-Fe(1)-C(14)	172.5(3)
C(37)-Fe(1)-C(12)	113.9(4)	C(14)-Fe(1)-C(12)	70.7(4)
C(37)-Fe(1)-C(36)	39.3(3)	C(14)-Fe(1)-C(36)	139.0(4)
C(12)-Fe(1)-C(36)	145.4(4)	C(37)-Fe(1)-C(38)	40.5(3)
C(14)-Fe(1)-C(38)	133.4(3)	C(12)-Fe(1)-C(38)	108.2(3)
C(36)-Fe(1)-C(38)	66.6(3)	C(37)-Fe(1)-C(13)	139.9(3)
C(14)-Fe(1)-C(13)	40.2(3)	C(12)-Fe(1)-C(13)	40.8(3)
C(36)-Fe(1)-C(13)	172.1(3)	C(38)-Fe(1)-C(13)	108.2(3)
C(37)-Fe(1)-C(40)	67.6(4)	C(14)-Fe(1)-C(40)	106.9(4)
C(12)-Fe(1)-C(40)	171.8(3)	C(36)-Fe(1)-C(40)	40.3(3)
C(38)-Fe(1)-C(40)	67.4(3)	C(13)-Fe(1)-C(40)	132.8(4)
C(37)-Fe(1)-C(15)	145.1(3)	C(14)-Fe(1)-C(15)	40.5(3)
C(12)-Fe(1)-C(15)	74.7(3)	C(36)-Fe(1)-C(15)	115.0(3)
C(38)-Fe(1)-C(15)	172.5(4)	C(13)-Fe(1)-C(15)	69.3(3)
C(40)-Fe(1)-C(15)	108.8(3)	C(37)-Fe(1)-C(39)	67.5(4)
C(14)-Fe(1)-C(39)	105.0(4)	C(12)-Fe(1)-C(39)	131.8(3)
C(36)-Fe(1)-C(39)	67.2(3)	C(38)-Fe(1)-C(39)	39.6(3)
C(13)-Fe(1)-C(39)	105.0(3)	C(40)-Fe(1)-C(39)	40.5(3)
C(15)-Fe(1)-C(39)	133.5(4)	C(37)-Fe(1)-P(2)	111.5(2)
C(14)-Fe(1)-P(2)	76.0(2)	C(12)-Fe(1)-P(2)	48.3(2)
C(36)-Fe(1)-P(2)	112.1(2)	C(38)-Fe(1)-P(2)	139.6(3)
C(13)-Fe(1)-P(2)	75.7(2)	C(40)-Fe(1)-P(2)	139.4(2)
C(15)-Fe(1)-P(2)	47.4(3)	C(39)-Fe(1)-P(2)	179.0(3)
C(49)-Ru(2)-C(46)	63.1(3)	C(49)-Ru(2)-C(47)	63.1(3)
C(46)-Ru(2)-C(47)	37.5(3)	C(49)-Ru(2)-C(48)	37.8(3)
C(46)-Ru(2)-C(48)	62.8(3)	C(47)-Ru(2)-C(48)	37.5(3)
C(49)-Ru(2)-C(50)	38.2(3)	C(46)-Ru(2)-C(50)	36.5(3)
C(47)-Ru(2)-C(50)	61.9(3)	C(48)-Ru(2)-C(50)	62.6(3)
C(49)-Ru(2)-P(2)	106.9(2)	C(46)-Ru(2)-P(2)	117.6(2)
C(47)-Ru(2)-P(2)	154.9(3)	C(48)-Ru(2)-P(2)	143.4(3)
C(50)-Ru(2)-P(2)	95.6(2)	C(49)-Ru(2)-P(1)	105.9(2)
C(46)-Ru(2)-P(1)	158.2(2)	C(47)-Ru(2)-P(1)	121.3(3)
C(48)-Ru(2)-P(1)	96.7(2)	C(50)-Ru(2)-P(1)	142.0(3)
P(2)-Ru(2)-P(1)	83.06(8)	C(49)-Ru(2)-Cl(1)	153.2(2)
C(46)-Ru(2)-Cl(1)	92.6(2)	C(47)-Ru(2)-Cl(1)	90.9(2)
C(48)-Ru(2)-Cl(1)	122.5(2)	C(50)-Ru(2)-Cl(1)	124.9(3)
P(2)-Ru(2)-Cl(1)	93.93(8)	P(1)-Ru(2)-Cl(1)	92.9(1)
C(7)-P(1)-C(10)	91.5(4)	C(7)-P(1)-Ru(2)	133.8(3)

C(10)-P(1)-Ru(2)	128.8(3)	C(7)-P(1)-Ru(1)	63.8(3)
C(10)-P(1)-Ru(1)	60.8(3)	Ru(2)-P(1)-Ru(1)	150.3(1)
C(15)-P(2)-C(12)	90.9(4)	C(15)-P(2)-Ru(2)	136.0(3)
C(12)-P(2)-Ru(2)	129.0(3)	C(15)-P(2)-Fe(1)	61.2(3)
C(12)-P(2)-Fe(1)	60.0(3)	Ru(2)-P(2)-Fe(1)	149.7(1)
C(2)-C(1)-C(6)	119(1)	C(2)-C(1)-H(1)	120.4
C(6)-C(1)-H(1)	120.4	C(1)-C(2)-C(3)	121(1)
C(1)-C(2)-H(2)	119.4	C(3)-C(2)-H(2)	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120(1)	C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(4)-C(3)-H(3)	120.1	C(3)-C(4)-C(5)	120(1)
C(3)-C(4)-H(4)	120.3	C(5)-C(4)-H(4)	120.3
C(6)-C(5)-C(4)	121(1)	C(6)-C(5)-H(5)	119.4
C(4)-C(5)-H(5)	119.4	C(5)-C(6)-C(1)	119(1)
C(5)-C(6)-C(7)	124(1)	C(1)-C(6)-C(7)	118(1)
C(8)-C(7)-C(6)	122.8(8)	C(8)-C(7)-P(1)	111.4(6)
C(6)-C(7)-P(1)	125.8(6)	C(8)-C(7)-Ru(1)	69.2(5)
C(6)-C(7)-Ru(1)	125.3(7)	P(1)-C(7)-Ru(1)	72.5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	113.0(8)	C(9)-C(8)-C(25)	122.5(8)
C(7)-C(8)-C(25)	124.3(8)	C(9)-C(8)-Ru(1)	67.6(5)
C(7)-C(8)-Ru(1)	73.5(6)	C(25)-C(8)-Ru(1)	130.4(7)
C(8)-C(9)-C(10)	112.3(8)	C(8)-C(9)-C(24)	120.6(8)
C(10)-C(9)-C(24)	126.0(8)	C(8)-C(9)-Ru(1)	74.8(5)
C(10)-C(9)-Ru(1)	72.9(5)	C(24)-C(9)-Ru(1)	129.8(7)
C(9)-C(10)-C(11)	123.7(7)	C(9)-C(10)-P(1)	111.6(7)
C(11)-C(10)-P(1)	124.6(6)	C(9)-C(10)-Ru(1)	68.1(5)
C(11)-C(10)-Ru(1)	122.4(6)	P(1)-C(10)-Ru(1)	74.6(3)
O(1)-C(11)-C(12)	119(1)	O(1)-C(11)-C(10)	120.9(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.0(8)	C(13)-C(12)-C(11)	124.4(8)
C(13)-C(12)-P(2)	111.3(7)	C(11)-C(12)-P(2)	124.2(7)
C(13)-C(12)-Fe(1)	70.1(5)	C(11)-C(12)-Fe(1)	122.9(6)
P(2)-C(12)-Fe(1)	71.6(3)	C(14)-C(13)-C(12)	112.9(8)
C(14)-C(13)-C(23)	122.9(8)	C(12)-C(13)-C(23)	124.2(8)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.4(5)	C(12)-C(13)-Fe(1)	69.1(5)
C(23)-C(13)-Fe(1)	130.7(6)	C(13)-C(14)-C(15)	111.9(8)
C(13)-C(14)-C(22)	123.6(8)	C(15)-C(14)-C(22)	124.5(8)
C(13)-C(14)-Fe(1)	70.4(5)	C(15)-C(14)-Fe(1)	70.8(5)
C(22)-C(14)-Fe(1)	127.1(6)	C(14)-C(15)-C(16)	123.7(8)
C(14)-C(15)-P(2)	112.8(6)	C(16)-C(15)-P(2)	123.4(6)
C(14)-C(15)-Fe(1)	68.7(5)	C(16)-C(15)-Fe(1)	127.8(6)
P(2)-C(15)-Fe(1)	71.4(3)	C(17)-C(16)-C(21)	117.7(8)
C(17)-C(16)-C(15)	122(1)	C(21)-C(16)-C(15)	120.1(8)
C(16)-C(17)-C(18)	121(1)	C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(18)-C(17)-H(17)	119.4	C(19)-C(18)-C(17)	120(1)
C(19)-C(18)-H(18)	120.2	C(17)-C(18)-H(18)	120.2
C(18)-C(19)-C(20)	122(1)	C(18)-C(19)-H(19)	119.0
C(20)-C(19)-H(19)	119.0	C(19)-C(20)-C(21)	119(1)
C(19)-C(20)-H(20)	120.3	C(21)-C(20)-H(20)	120.3
C(20)-C(21)-C(16)	120(1)	C(20)-C(21)-H(21)	119.9
C(16)-C(21)-H(21)	119.9	C(14)-C(22)-H(22A)	109.5
C(14)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(14)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(13)-C(23)-H(23A)	109.5
C(13)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(13)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(9)-C(24)-H(24A)	109.5
C(9)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(9)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(8)-C(25)-H(25A)	109.5
C(8)-C(25)-H(25B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(8)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(27)-C(26)-C(30)	109(1)
C(27)-C(26)-C(31)	125(1)	C(30)-C(26)-C(31)	126(1)
C(27)-C(26)-Ru(1)	70.3(6)	C(30)-C(26)-Ru(1)	68.7(6)
C(31)-C(26)-Ru(1)	134.4(6)	C(26)-C(27)-C(28)	108.4(8)
C(26)-C(27)-C(32)	123.9(8)	C(28)-C(27)-C(32)	127(1)
C(26)-C(27)-Ru(1)	73.5(6)	C(28)-C(27)-Ru(1)	70.6(5)
C(32)-C(27)-Ru(1)	131.8(6)	C(27)-C(28)-C(29)	108(1)
C(27)-C(28)-C(33)	125(1)	C(29)-C(28)-C(33)	126.5(8)
C(27)-C(28)-Ru(1)	72.0(5)	C(29)-C(28)-Ru(1)	70.1(5)
C(33)-C(28)-Ru(1)	125.7(7)	C(28)-C(29)-C(30)	107.2(8)
C(28)-C(29)-C(34)	128(1)	C(30)-C(29)-C(34)	124(1)
C(28)-C(29)-Ru(1)	71.8(5)	C(30)-C(29)-Ru(1)	71.4(5)
C(34)-C(29)-Ru(1)	126.8(7)	C(26)-C(30)-C(29)	107(1)
C(26)-C(30)-C(35)	127(1)	C(29)-C(30)-C(35)	125(1)
C(26)-C(30)-Ru(1)	73.9(6)	C(29)-C(30)-Ru(1)	70.4(5)
C(35)-C(30)-Ru(1)	125.9(7)	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5

H (34B)–C (34)–H (34C)	109.5	C (30)–C (35)–H (35A)	109.5
C (30)–C (35)–H (35B)	109.5	H (35A)–C (35)–H (35B)	109.5
C (30)–C (35)–H (35C)	109.5	H (35A)–C (35)–H (35C)	109.5
H (35B)–C (35)–H (35C)	109.5	C (37)–C (36)–C (40)	109.7 (8)
C (37)–C (36)–C (41)	125 (1)	C (40)–C (36)–C (41)	124.2 (8)
C (37)–C (36)–Fe (1)	69.9 (5)	C (40)–C (36)–Fe (1)	70.4 (5)
C (41)–C (36)–Fe (1)	133.7 (6)	C (36)–C (37)–C (38)	107.8 (8)
C (36)–C (37)–C (42)	125 (1)	C (38)–C (37)–C (42)	126.7 (8)
C (36)–C (37)–Fe (1)	70.9 (5)	C (38)–C (37)–Fe (1)	70.5 (5)
C (42)–C (37)–Fe (1)	129.6 (6)	C (39)–C (38)–C (37)	108.6 (8)
C (39)–C (38)–C (43)	123.9 (8)	C (37)–C (38)–C (43)	127 (1)
C (39)–C (38)–Fe (1)	71.0 (5)	C (37)–C (38)–Fe (1)	69.1 (5)
C (43)–C (38)–Fe (1)	129.4 (6)	C (38)–C (39)–C (40)	107.6 (8)
C (38)–C (39)–C (44)	126.6 (8)	C (40)–C (39)–C (44)	126 (1)
C (38)–C (39)–Fe (1)	69.5 (5)	C (40)–C (39)–Fe (1)	69.3 (5)
C (44)–C (39)–Fe (1)	130.5 (6)	C (36)–C (40)–C (39)	106.3 (8)
C (36)–C (40)–C (45)	126.6 (8)	C (39)–C (40)–C (45)	127 (1)
C (36)–C (40)–Fe (1)	69.3 (5)	C (39)–C (40)–Fe (1)	70.1 (5)
C (45)–C (40)–Fe (1)	129.1 (6)	C (36)–C (41)–H (41A)	109.5
C (36)–C (41)–H (41B)	109.5	H (41A)–C (41)–H (41B)	109.5
C (36)–C (41)–H (41C)	109.5	H (41A)–C (41)–H (41C)	109.5
H (41B)–C (41)–H (41C)	109.5	C (37)–C (42)–H (42A)	109.5
C (37)–C (42)–H (42B)	109.5	H (42A)–C (42)–H (42B)	109.5
C (37)–C (42)–H (42C)	109.5	H (42A)–C (42)–H (42C)	109.5
H (42B)–C (42)–H (42C)	109.5	C (38)–C (43)–H (43A)	109.5
C (38)–C (43)–H (43B)	109.5	H (43A)–C (43)–H (43B)	109.5
C (38)–C (43)–H (43C)	109.5	H (43A)–C (43)–H (43C)	109.5
H (43B)–C (43)–H (43C)	109.5	C (39)–C (44)–H (44A)	109.5
C (39)–C (44)–H (44B)	109.5	H (44A)–C (44)–H (44B)	109.5
C (39)–C (44)–H (44C)	109.5	H (44A)–C (44)–H (44C)	109.5
H (44B)–C (44)–H (44C)	109.5	C (40)–C (45)–H (45A)	109.5
C (40)–C (45)–H (45B)	109.5	H (45A)–C (45)–H (45B)	109.5
C (40)–C (45)–H (45C)	109.5	H (45A)–C (45)–H (45C)	109.5
H (45B)–C (45)–H (45C)	109.5	C (50)–C (46)–C (47)	108.8 (8)
C (50)–C (46)–C (51)	129 (1)	C (47)–C (46)–C (51)	122.3 (8)
C (50)–C (46)–Ru (2)	72.5 (5)	C (47)–C (46)–Ru (2)	71.9 (5)
C (51)–C (46)–Ru (2)	125.4 (6)	C (46)–C (47)–C (48)	107.8 (8)
C (46)–C (47)–C (52)	124 (1)	C (48)–C (47)–C (52)	128 (1)
C (46)–C (47)–Ru (2)	70.5 (5)	C (48)–C (47)–Ru (2)	71.3 (5)
C (52)–C (47)–Ru (2)	127.9 (6)	C (49)–C (48)–C (47)	107.2 (8)
C (49)–C (48)–C (53)	126 (1)	C (47)–C (48)–C (53)	127 (1)
C (49)–C (48)–Ru (2)	68.8 (5)	C (47)–C (48)–Ru (2)	71.2 (5)
C (53)–C (48)–Ru (2)	126.3 (6)	C (48)–C (49)–C (50)	107.9 (8)
C (48)–C (49)–C (54)	126 (1)	C (50)–C (49)–C (54)	125 (1)
C (48)–C (49)–Ru (2)	73.5 (5)	C (50)–C (49)–Ru (2)	73.3 (5)
C (54)–C (49)–Ru (2)	127.4 (6)	C (46)–C (50)–C (49)	108.1 (8)
C (46)–C (50)–C (55)	128 (1)	C (49)–C (50)–C (55)	124 (1)
C (46)–C (50)–Ru (2)	70.9 (5)	C (49)–C (50)–Ru (2)	68.6 (5)
C (55)–C (50)–Ru (2)	128.4 (6)	C (46)–C (51)–H (51A)	109.5
C (46)–C (51)–H (51B)	109.5	H (51A)–C (51)–H (51B)	109.5
C (46)–C (51)–H (51C)	109.5	H (51A)–C (51)–H (51C)	109.5
H (51B)–C (51)–H (51C)	109.5	C (47)–C (52)–H (52A)	109.5
C (47)–C (52)–H (52B)	109.5	H (52A)–C (52)–H (52B)	109.5
C (47)–C (52)–H (52C)	109.5	H (52A)–C (52)–H (52C)	109.5
H (52B)–C (52)–H (52C)	109.5	C (48)–C (53)–H (53A)	109.5
C (48)–C (53)–H (53B)	109.5	H (53A)–C (53)–H (53B)	109.5
C (48)–C (53)–H (53C)	109.5	H (53A)–C (53)–H (53C)	109.5
H (53B)–C (53)–H (53C)	109.5	C (49)–C (54)–H (54A)	109.5
C (49)–C (54)–H (54B)	109.5	H (54A)–C (54)–H (54B)	109.5
C (49)–C (54)–H (54C)	109.5	H (54A)–C (54)–H (54C)	109.5
H (54B)–C (54)–H (54C)	109.5	C (50)–C (55)–H (55A)	109.5
C (50)–C (55)–H (55B)	109.5	H (55A)–C (55)–H (55B)	109.5
C (50)–C (55)–H (55C)	109.5	H (55A)–C (55)–H (55C)	109.5
H (55B)–C (55)–H (55C)	109.5	Cl (3)–C (56)–Cl (2)	114.4 (8)
Cl (3)–C (56)–H (56A)	108.7	Cl (2)–C (56)–H (56A)	108.7
Cl (3)–C (56)–H (56B)	108.7	Cl (2)–C (56)–H (56B)	108.7
H (56A)–C (56)–H (56B)	107.6	Cl (4)–C (57)–Cl (5)	110.9 (8)
Cl (4)–C (57)–H (57A)	109.5	Cl (5)–C (57)–H (57A)	109.5
Cl (4)–C (57)–H (57B)	109.5	Cl (5)–C (57)–H (57B)	109.5
H (57A)–C (57)–H (57B)	108.1		

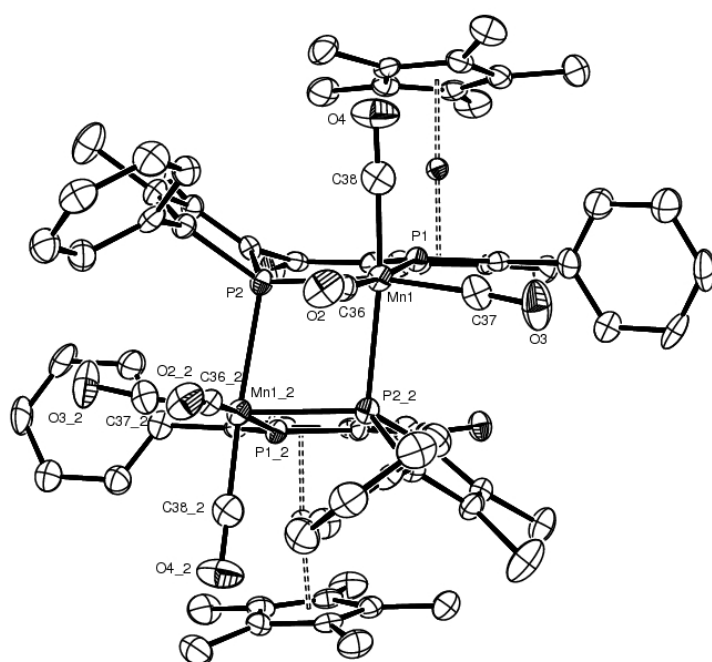
B.3. *rac*- III-25

Table 1. Crystal data for em249

Compound	em249
Molecular formula	$C_{76}H_{74}Mn_2O_8P_4Ru_2, C_7H_8$
Molecular weight	1643.39
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions(mm)	0.28x0.06x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c
a(Å)	17.704(1)
b(Å)	28.605(1)
c(Å)	14.645(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	94.636(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	7392.3(7)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.477
F(000)	3368
μ (cm ⁻¹)	0.878
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7911 min, 0.9827 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-22 22 ; -34 37 ; -12 19
Reflections measured	20424
Unique data	8356

Rint	0.0866
Reflections used	5015
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	458
Reflections / parameter	10
wR2	0.1123
R1	0.0506
Weights a, b	0.0351 ; 0.0000
GoF	0.960
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.857(0.115) / -0.671(0.115)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em249

Ru(1)–C(26)	2.190(4)	Ru(1)–C(30)	2.192(4)
Ru(1)–C(3)	2.195(4)	Ru(1)–C(28)	2.201(4)
Ru(1)–C(29)	2.206(4)	Ru(1)–C(27)	2.207(4)
Ru(1)–C(4)	2.214(4)	Ru(1)–C(2)	2.215(4)
Ru(1)–C(1)	2.243(4)	Ru(1)–P(1)	2.355(1)
Mn(1)–C(38)	1.807(5)	Mn(1)–C(36)	1.828(5)
Mn(1)–C(37)	1.831(5)	Mn(1)–P(1)	2.266(1)
Mn(1)–P(2)	2.367(1)	Mn(1)–P(2)#2	2.421(1)
P(1)–C(1)	1.759(4)	P(1)–C(4)	1.790(4)
P(2)–C(9)	1.810(4)	P(2)–C(6)	1.818(4)
P(2)–Mn(1)#2	2.421(1)	O(1)–C(5)	1.231(5)
O(2)–C(36)	1.141(5)	O(3)–C(37)	1.146(5)
O(4)–C(38)	1.154(5)	C(1)–C(2)	1.428(6)
C(1)–C(16)	1.493(6)	C(2)–C(3)	1.415(5)
C(2)–C(22)	1.510(5)	C(3)–C(4)	1.451(5)
C(3)–C(23)	1.504(6)	C(4)–C(5)	1.472(5)
C(5)–C(6)	1.497(6)	C(6)–C(7)	1.345(6)
C(7)–C(8)	1.447(6)	C(7)–C(24)	1.490(6)
C(8)–C(9)	1.357(6)	C(8)–C(25)	1.508(6)
C(9)–C(10)	1.488(6)	C(10)–C(11)	1.394(6)
C(10)–C(15)	1.406(6)	C(11)–C(12)	1.389(6)
C(11)–H(11)	0.9500	C(12)–C(13)	1.383(6)
C(12)–H(12)	0.9500	C(13)–C(14)	1.376(6)
C(13)–H(13)	0.9500	C(14)–C(15)	1.388(6)
C(14)–H(14)	0.9500	C(15)–H(15)	0.9500
C(16)–C(21)	1.386(6)	C(16)–C(17)	1.395(6)
C(17)–C(18)	1.374(6)	C(17)–H(17)	0.9500
C(18)–C(19)	1.382(7)	C(18)–H(18)	0.9500
C(19)–C(20)	1.365(7)	C(19)–H(19)	0.9500
C(20)–C(21)	1.370(6)	C(20)–H(20)	0.9500
C(21)–H(21)	0.9500	C(22)–H(22A)	0.9800
C(22)–H(22B)	0.9800	C(22)–H(22C)	0.9800
C(23)–H(23A)	0.9800	C(23)–H(23B)	0.9800
C(23)–H(23C)	0.9800	C(24)–H(24A)	0.9800
C(24)–H(24B)	0.9800	C(24)–H(24C)	0.9800
C(25)–H(25A)	0.9800	C(25)–H(25B)	0.9800
C(25)–H(25C)	0.9800	C(26)–C(30)	1.423(6)
C(26)–C(27)	1.429(6)	C(26)–C(31)	1.506(6)
C(27)–C(28)	1.417(6)	C(27)–C(32)	1.491(6)
C(28)–C(29)	1.430(6)	C(28)–C(33)	1.501(6)
C(29)–C(30)	1.433(6)	C(29)–C(34)	1.511(6)
C(30)–C(35)	1.500(6)	C(31)–H(31A)	0.9800
C(31)–H(31B)	0.9800	C(31)–H(31C)	0.9800
C(32)–H(32A)	0.9800	C(32)–H(32B)	0.9800
C(32)–H(32C)	0.9800	C(33)–H(33A)	0.9800
C(33)–H(33B)	0.9800	C(33)–H(33C)	0.9800
C(34)–H(34A)	0.9800	C(34)–H(34B)	0.9800
C(34)–H(34C)	0.9800	C(35)–H(35A)	0.9800
C(35)–H(35B)	0.9800	C(35)–H(35C)	0.9800
C(39)–C(40)	1.47(1)	C(39)–H(39A)	0.9812
C(39)–H(39B)	0.9812	C(39)–H(39C)	0.9812
C(40)–C(41)#2	1.398(7)	C(40)–C(41)	1.398(7)
C(41)–C(42)	1.381(8)	C(41)–H(41)	0.9500
C(42)–C(43)	1.370(7)	C(42)–H(42)	0.9500
C(43)–C(42)#2	1.370(7)	C(43)–H(43)	0.9500
C(26)–Ru(1)–C(30)	37.9(2)	C(26)–Ru(1)–C(3)	110.2(2)
C(30)–Ru(1)–C(3)	140.4(2)	C(26)–Ru(1)–C(28)	63.2(2)
C(30)–Ru(1)–C(28)	63.8(2)	C(3)–Ru(1)–C(28)	133.3(2)
C(26)–Ru(1)–C(29)	63.0(2)	C(30)–Ru(1)–C(29)	38.0(2)
C(3)–Ru(1)–C(29)	169.9(2)	C(28)–Ru(1)–C(29)	37.9(2)
C(26)–Ru(1)–C(27)	37.9(2)	C(30)–Ru(1)–C(27)	63.6(2)

C(3)-Ru(1)-C(27)	107.0(2)	C(28)-Ru(1)-C(27)	37.5(2)
C(29)-Ru(1)-C(27)	63.0(2)	C(26)-Ru(1)-C(4)	111.0(2)
C(30)-Ru(1)-C(4)	117.8(2)	C(3)-Ru(1)-C(4)	38.4(1)
C(28)-Ru(1)-C(4)	169.5(2)	C(29)-Ru(1)-C(4)	149.3(2)
C(27)-Ru(1)-C(4)	132.5(2)	C(26)-Ru(1)-C(2)	135.1(2)
C(30)-Ru(1)-C(2)	172.7(2)	C(3)-Ru(1)-C(2)	37.4(1)
C(28)-Ru(1)-C(2)	112.3(2)	C(29)-Ru(1)-C(2)	142.1(2)
C(27)-Ru(1)-C(2)	109.3(2)	C(4)-Ru(1)-C(2)	64.9(2)
C(26)-Ru(1)-C(1)	172.1(2)	C(30)-Ru(1)-C(1)	149.4(2)
C(3)-Ru(1)-C(1)	65.0(2)	C(28)-Ru(1)-C(1)	115.0(2)
C(29)-Ru(1)-C(1)	120.9(2)	C(27)-Ru(1)-C(1)	135.9(2)
C(4)-Ru(1)-C(1)	69.5(1)	C(2)-Ru(1)-C(1)	37.3(2)
C(26)-Ru(1)-P(1)	141.1(1)	C(30)-Ru(1)-P(1)	116.3(1)
C(3)-Ru(1)-P(1)	71.9(1)	C(28)-Ru(1)-P(1)	144.0(1)
C(29)-Ru(1)-P(1)	118.1(1)	C(27)-Ru(1)-P(1)	178.4(1)
C(4)-Ru(1)-P(1)	46.0(1)	C(2)-Ru(1)-P(1)	70.6(1)
C(1)-Ru(1)-P(1)	44.9(1)	C(38)-Mn(1)-C(36)	85.4(2)
C(38)-Mn(1)-C(37)	95.2(2)	C(36)-Mn(1)-C(37)	89.5(2)
C(38)-Mn(1)-P(1)	90.8(2)	C(36)-Mn(1)-P(1)	175.6(1)
C(37)-Mn(1)-P(1)	93.2(1)	C(38)-Mn(1)-P(2)	94.9(2)
C(36)-Mn(1)-P(2)	93.7(1)	C(37)-Mn(1)-P(2)	169.6(2)
P(1)-Mn(1)-P(2)	84.29(4)	C(38)-Mn(1)-P(2)#2	173.2(2)
C(36)-Mn(1)-P(2)#2	89.9(1)	C(37)-Mn(1)-P(2)#2	89.8(2)
P(1)-Mn(1)-P(2)#2	93.59(4)	P(2)-Mn(1)-P(2)#2	80.39(5)
C(1)-P(1)-C(4)	91.4(2)	C(1)-P(1)-Mn(1)	133.9(2)
C(4)-P(1)-Mn(1)	132.7(1)	C(1)-P(1)-Ru(1)	64.2(1)
C(4)-P(1)-Ru(1)	62.8(1)	Mn(1)-P(1)-Ru(1)	140.72(5)
C(9)-P(2)-C(6)	89.5(2)	C(9)-P(2)-Mn(1)	122.3(1)
C(6)-P(2)-Mn(1)	121.0(1)	C(9)-P(2)-Mn(1)#2	112.6(1)
C(6)-P(2)-Mn(1)#2	114.9(1)	Mn(1)-P(2)-Mn(1)#2	97.74(4)
C(2)-C(1)-C(16)	125.6(4)	C(2)-C(1)-P(1)	111.7(3)
C(16)-C(1)-P(1)	122.6(3)	C(2)-C(1)-Ru(1)	70.3(2)
C(16)-C(1)-Ru(1)	128.6(3)	P(1)-C(1)-Ru(1)	70.9(1)
C(3)-C(2)-C(1)	114.0(4)	C(3)-C(2)-C(22)	123.5(4)
C(1)-C(2)-C(22)	122.5(4)	C(3)-C(2)-Ru(1)	70.5(2)
C(1)-C(2)-Ru(1)	72.4(2)	C(22)-C(2)-Ru(1)	127.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.0(4)	C(2)-C(3)-C(23)	123.9(4)
C(4)-C(3)-C(23)	124.1(4)	C(2)-C(3)-Ru(1)	72.1(2)
C(4)-C(3)-Ru(1)	71.5(2)	C(23)-C(3)-Ru(1)	122.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	125.1(4)	C(3)-C(4)-P(1)	110.9(3)
C(5)-C(4)-P(1)	124.0(3)	C(3)-C(4)-Ru(1)	70.1(2)
C(5)-C(4)-Ru(1)	124.2(3)	P(1)-C(4)-Ru(1)	71.2(1)
O(1)-C(5)-C(4)	120.3(4)	O(1)-C(5)-C(6)	121.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118.7(4)	C(7)-C(6)-C(5)	122.3(4)
C(7)-C(6)-P(2)	111.2(3)	C(5)-C(6)-P(2)	126.5(3)
C(6)-C(7)-C(8)	113.9(4)	C(6)-C(7)-C(24)	126.9(4)
C(8)-C(7)-C(24)	119.2(4)	C(9)-C(8)-C(7)	114.4(4)
C(9)-C(8)-C(25)	124.0(4)	C(7)-C(8)-C(25)	121.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	123.3(4)	C(8)-C(9)-P(2)	110.7(3)
C(10)-C(9)-P(2)	126.0(3)	C(11)-C(10)-C(15)	117.6(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.9(4)	C(15)-C(10)-C(9)	121.3(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.6(4)	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(13)-C(12)-C(11)	121.1(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.5	C(11)-C(12)-H(12)	119.5
C(14)-C(13)-C(12)	119.0(5)	C(14)-C(13)-H(13)	120.5
C(12)-C(13)-H(13)	120.5	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.7	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-C(15)-C(10)	121.0(4)	C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(10)-C(15)-H(15)	119.5	C(21)-C(16)-C(17)	118.0(4)
C(21)-C(16)-C(1)	122.5(4)	C(17)-C(16)-C(1)	119.5(4)
C(18)-C(17)-C(16)	119.9(5)	C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0	C(17)-C(18)-C(19)	120.2(5)
C(17)-C(18)-H(18)	119.9	C(19)-C(18)-H(18)	119.9
C(20)-C(19)-C(18)	120.9(5)	C(20)-C(19)-H(19)	119.6
C(18)-C(19)-H(19)	119.6	C(19)-C(20)-C(21)	118.7(5)
C(19)-C(20)-H(20)	120.7	C(21)-C(20)-H(20)	120.7
C(20)-C(21)-C(16)	122.3(5)	C(20)-C(21)-H(21)	118.9
C(16)-C(21)-H(21)	118.9	C(2)-C(22)-H(22A)	109.5
C(2)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(2)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(3)-C(23)-H(23A)	109.5
C(3)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(3)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(7)-C(24)-H(24A)	109.5
C(7)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(7)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(8)-C(25)-H(25A)	109.5
C(8)-C(25)-H(25B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(8)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(30)-C(26)-C(27)	108.8(4)
C(30)-C(26)-C(31)	124.7(4)	C(27)-C(26)-C(31)	126.3(4)
C(30)-C(26)-Ru(1)	71.1(2)	C(27)-C(26)-Ru(1)	71.7(2)
C(31)-C(26)-Ru(1)	126.4(3)	C(28)-C(27)-C(26)	107.8(4)
C(28)-C(27)-C(32)	124.8(4)	C(26)-C(27)-C(32)	127.4(4)
C(28)-C(27)-Ru(1)	71.0(2)	C(26)-C(27)-Ru(1)	70.4(2)
C(32)-C(27)-Ru(1)	125.9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	108.1(4)
C(27)-C(28)-C(33)	124.5(4)	C(29)-C(28)-C(33)	127.0(4)

C(27)-C(28)-Ru(1)	71.5(2)	C(29)-C(28)-Ru(1)	71.2(2)
C(33)-C(28)-Ru(1)	128.7(3)	C(28)-C(29)-C(30)	108.3(4)
C(28)-C(29)-C(34)	126.6(4)	C(30)-C(29)-C(34)	124.5(4)
C(28)-C(29)-Ru(1)	70.9(2)	C(30)-C(29)-Ru(1)	70.5(2)
C(34)-C(29)-Ru(1)	131.4(3)	C(26)-C(30)-C(29)	107.1(4)
C(26)-C(30)-C(35)	125.3(4)	C(29)-C(30)-C(35)	127.2(4)
C(26)-C(30)-Ru(1)	70.9(2)	C(29)-C(30)-Ru(1)	71.5(2)
C(35)-C(30)-Ru(1)	128.7(3)	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(26)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(27)-C(32)-H(32A)	109.5
C(27)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(27)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(28)-C(33)-H(33A)	109.5
C(28)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(28)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(29)-C(34)-H(34A)	109.5
C(29)-C(34)-H(34B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(29)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(30)-C(35)-H(35A)	109.5
C(30)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(30)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5	O(2)-C(36)-Mn(1)	173.7(4)
O(3)-C(37)-Mn(1)	174.9(4)	O(4)-C(38)-Mn(1)	176.1(4)
C(40)-C(39)-H(39A)	109.6	C(40)-C(39)-H(39B)	109.6
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.3	C(40)-C(39)-H(39C)	109.6
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.3	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.3
C(41)#2-C(40)-C(41)	116.4(8)	C(41)#2-C(40)-C(39)	121.8(4)
C(41)-C(40)-C(39)	121.8(4)	C(42)-C(41)-C(40)	121.4(6)
C(42)-C(41)-H(41)	119.3	C(40)-C(41)-H(41)	119.3
C(43)-C(42)-C(41)	121.0(6)	C(43)-C(42)-H(42)	119.5
C(41)-C(42)-H(42)	119.5	C(42)-C(43)-C(42)#2	119(1)
C(42)-C(43)-H(43)	120.7	C(42)#2-C(43)-H(43)	120.7

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z	2: -x, y, -z+1/2	3: x+1/2, y+1/2, z
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2	5: -x, -y, -z	6: x, -y, z-1/2
7: -x+1/2, -y+1/2, -z	8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2	

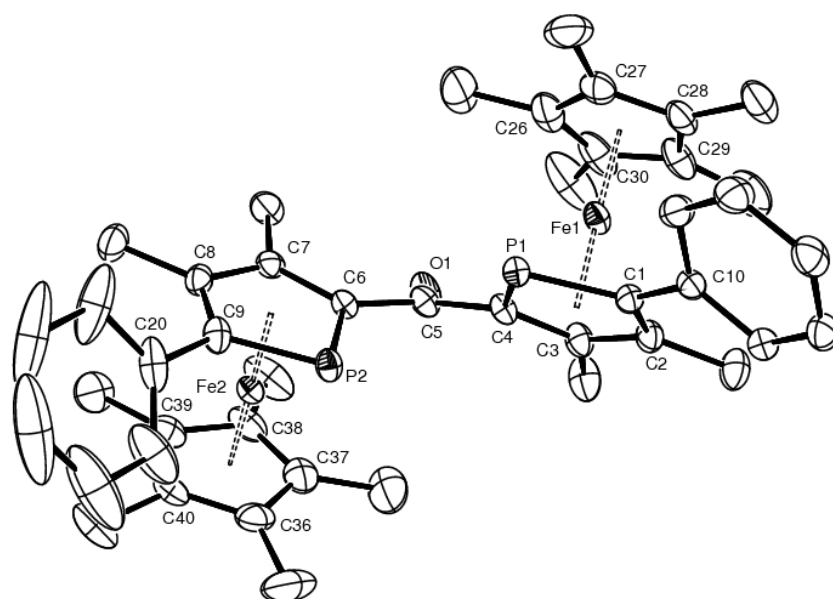
B.4. *rac*-III-32

Table 1. Crystal data for em182

Compound	em182
Molecular formula	$2(\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{Fe}_2\text{OP}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molecular weight	824.97
Crystal habit	red plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.22x0.14
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	9.8740(10)
b(Å)	13.4150(10)
c(Å)	15.8720(10)
$\alpha(^{\circ})$	93.2930(10)
$\beta(^{\circ})$	101.4810(10)
$\gamma(^{\circ})$	105.4390(10)
V(Å ³)	1972.4(3)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.389
F(000)	866
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.919
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8233 min, 0.8821 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{Å})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.04
HKL ranges	-13 13 ; -18 18 ; -22 22
Reflections measured	28613
Unique data	11516
Rint	0.0231
Reflections used	9566

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	492
Reflections / parameter	19
wR2	0.1093
R1	0.0366
Weights a, b	0.0528 ; 1.0754
GoF	1.048
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.586(0.075) / -0.626(0.075)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em182

Fe(1)–C(26)	2.057(2)	Fe(1)–C(3)	2.058(2)
Fe(1)–C(29)	2.063(2)	Fe(1)–C(30)	2.063(2)
Fe(1)–C(28)	2.076(2)	Fe(1)–C(27)	2.078(2)
Fe(1)–C(4)	2.082(2)	Fe(1)–C(2)	2.084(2)
Fe(1)–C(1)	2.100(2)	Fe(1)–P(1)	2.2857(5)
Fe(2)–C(37)	2.052(2)	Fe(2)–C(7)	2.053(2)
Fe(2)–C(38)	2.059(2)	Fe(2)–C(39)	2.067(2)
Fe(2)–C(36)	2.072(2)	Fe(2)–C(8)	2.075(2)
Fe(2)–C(6)	2.082(2)	Fe(2)–C(40)	2.086(2)
Fe(2)–C(9)	2.097(2)	Fe(2)–P(2)	2.2895(5)
P(1)–C(1)	1.785(2)	P(1)–C(4)	1.788(2)
P(2)–C(9)	1.783(2)	P(2)–C(6)	1.787(2)
O(1)–C(5)	1.232(2)	C(1)–C(2)	1.430(2)
C(1)–C(10)	1.483(2)	C(2)–C(3)	1.429(2)
C(2)–C(16)	1.506(2)	C(3)–C(4)	1.437(2)
C(3)–C(17)	1.503(3)	C(4)–C(5)	1.488(2)
C(5)–C(6)	1.489(2)	C(6)–C(7)	1.436(2)
C(7)–C(8)	1.426(2)	C(7)–C(18)	1.505(2)
C(8)–C(9)	1.428(2)	C(8)–C(19)	1.506(2)
C(9)–C(20)	1.481(3)	C(10)–C(15)	1.402(2)
C(10)–C(11)	1.403(2)	C(11)–C(12)	1.380(2)
C(12)–C(13)	1.390(3)	C(13)–C(14)	1.383(3)
C(14)–C(15)	1.394(2)	C(20)–C(21)	1.386(4)
C(20)–C(25)	1.393(4)	C(21)–C(22)	1.429(5)
C(22)–C(23)	1.375(7)	C(23)–C(24)	1.344(7)
C(24)–C(25)	1.386(3)	C(26)–C(27)	1.418(3)
C(26)–C(30)	1.419(4)	C(26)–C(31)	1.507(3)
C(27)–C(28)	1.428(3)	C(27)–C(32)	1.506(3)
C(28)–C(29)	1.429(3)	C(28)–C(33)	1.490(3)
C(29)–C(30)	1.433(3)	C(29)–C(34)	1.500(3)
C(30)–C(35)	1.498(3)	C(36)–C(37)	1.416(3)
C(36)–C(40)	1.424(3)	C(36)–C(41)	1.506(3)
C(37)–C(38)	1.434(3)	C(37)–C(42)	1.504(3)
C(38)–C(39)	1.428(3)	C(38)–C(43)	1.493(3)
C(39)–C(40)	1.427(3)	C(39)–C(44)	1.499(3)
C(40)–C(45)	1.498(3)	C(46)–Cl(2)	1.728(7)
C(46)–Cl(1)	1.750(7)	Cl(1)–C(46)#2	0.852(6)
Cl(1)–Cl(2)#2	0.919(2)	Cl(1)–Cl(1)#2	2.333(4)
Cl(2)–Cl(1)#2	0.919(2)	Cl(2)–C(46)#2	2.152(7)
C(26)–Fe(1)–C(3)	130.56(8)	C(26)–Fe(1)–C(29)	67.9(1)
C(3)–Fe(1)–C(29)	113.07(8)	C(26)–Fe(1)–C(30)	40.3(1)
C(3)–Fe(1)–C(30)	106.4(1)	C(29)–Fe(1)–C(30)	40.64(8)
C(26)–Fe(1)–C(28)	67.65(8)	C(3)–Fe(1)–C(28)	145.99(8)
C(29)–Fe(1)–C(28)	40.39(8)	C(30)–Fe(1)–C(28)	67.92(8)
C(26)–Fe(1)–C(27)	40.1(1)	C(3)–Fe(1)–C(27)	170.38(8)
C(29)–Fe(1)–C(27)	67.8(1)	C(30)–Fe(1)–C(27)	67.7(1)
C(28)–Fe(1)–C(27)	40.21(8)	C(26)–Fe(1)–C(4)	108.72(7)
C(3)–Fe(1)–C(4)	40.61(7)	C(29)–Fe(1)–C(4)	144.50(8)
C(30)–Fe(1)–C(4)	113.29(7)	C(28)–Fe(1)–C(4)	173.33(8)
C(27)–Fe(1)–C(4)	133.50(8)	C(26)–Fe(1)–C(2)	167.4(1)
C(3)–Fe(1)–C(2)	40.36(7)	C(29)–Fe(1)–C(2)	105.85(8)
C(30)–Fe(1)–C(2)	128.1(1)	C(28)–Fe(1)–C(2)	115.30(7)
C(27)–Fe(1)–C(2)	149.26(7)	C(4)–Fe(1)–C(2)	69.52(7)
C(26)–Fe(1)–C(1)	152.5(1)	C(3)–Fe(1)–C(1)	69.81(7)
C(29)–Fe(1)–C(1)	126.01(8)	C(30)–Fe(1)–C(1)	164.7(1)
C(28)–Fe(1)–C(1)	106.47(7)	C(27)–Fe(1)–C(1)	117.98(7)
C(4)–Fe(1)–C(1)	74.02(6)	C(2)–Fe(1)–C(1)	39.96(6)
C(26)–Fe(1)–P(1)	112.86(7)	C(3)–Fe(1)–P(1)	76.49(5)
C(29)–Fe(1)–P(1)	167.35(6)	C(30)–Fe(1)–P(1)	147.07(7)
C(28)–Fe(1)–P(1)	127.32(6)	C(27)–Fe(1)–P(1)	104.25(6)
C(4)–Fe(1)–P(1)	48.05(5)	C(2)–Fe(1)–P(1)	75.70(5)
C(1)–Fe(1)–P(1)	47.82(5)	C(37)–Fe(2)–C(7)	127.45(8)
C(28)–Fe(2)–C(38)	40.8(1)	C(7)–Fe(2)–C(38)	105.10(7)
C(37)–Fe(2)–C(39)	68.24(8)	C(7)–Fe(2)–C(39)	114.72(7)

C(38)-Fe(2)-C(39)	40.50(8)	C(37)-Fe(2)-C(36)	40.2(1)
C(7)-Fe(2)-C(36)	166.86(8)	C(38)-Fe(2)-C(36)	67.94(8)
C(39)-Fe(2)-C(36)	67.82(8)	C(37)-Fe(2)-C(8)	164.68(8)
C(7)-Fe(2)-C(8)	40.42(7)	C(38)-Fe(2)-C(8)	125.91(8)
C(39)-Fe(2)-C(8)	106.28(7)	C(36)-Fe(2)-C(8)	152.66(8)
C(37)-Fe(2)-C(6)	106.86(7)	C(7)-Fe(2)-C(6)	40.64(6)
C(38)-Fe(2)-C(6)	113.94(7)	C(39)-Fe(2)-C(6)	146.78(7)
C(36)-Fe(2)-C(6)	130.55(8)	C(8)-Fe(2)-C(6)	69.40(7)
C(37)-Fe(2)-C(40)	67.57(8)	C(7)-Fe(2)-C(40)	149.21(7)
C(38)-Fe(2)-C(40)	67.67(8)	C(39)-Fe(2)-C(40)	40.20(7)
C(36)-Fe(2)-C(40)	40.07(8)	C(8)-Fe(2)-C(40)	118.17(8)
C(6)-Fe(2)-C(40)	170.13(7)	C(37)-Fe(2)-C(9)	154.75(8)
C(7)-Fe(2)-C(9)	69.92(7)	C(38)-Fe(2)-C(9)	162.51(8)
C(39)-Fe(2)-C(9)	125.09(7)	C(36)-Fe(2)-C(9)	120.07(8)
C(8)-Fe(2)-C(9)	40.02(7)	C(6)-Fe(2)-C(9)	73.80(7)
C(40)-Fe(2)-C(9)	107.57(7)	C(37)-Fe(2)-P(2)	113.42(6)
C(7)-Fe(2)-P(2)	76.62(5)	C(38)-Fe(2)-P(2)	149.06(6)
C(39)-Fe(2)-P(2)	165.18(6)	C(36)-Fe(2)-P(2)	103.45(6)
C(8)-Fe(2)-P(2)	75.71(5)	C(6)-Fe(2)-P(2)	47.96(4)
C(40)-Fe(2)-P(2)	125.60(6)	C(9)-Fe(2)-P(2)	47.71(5)
C(1)-P(1)-C(4)	89.57(8)	C(1)-P(1)-Fe(1)	60.63(5)
C(4)-P(1)-Fe(1)	60.00(5)	C(9)-P(2)-C(6)	89.32(8)
C(9)-P(2)-Fe(2)	60.47(6)	C(6)-P(2)-Fe(2)	59.92(5)
C(2)-C(1)-C(10)	127.2(2)	C(2)-C(1)-P(1)	112.9(1)
C(10)-C(1)-P(1)	119.8(1)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.4(1)
C(10)-C(1)-Fe(1)	129.9(1)	P(1)-C(1)-Fe(1)	71.56(6)
C(3)-C(2)-C(1)	112.7(2)	C(3)-C(2)-C(16)	122.2(2)
C(1)-C(2)-C(16)	125.1(2)	C(3)-C(2)-Fe(1)	68.8(1)
C(1)-C(2)-Fe(1)	70.6(1)	C(16)-C(2)-Fe(1)	129.7(1)
C(2)-C(3)-C(4)	111.9(2)	C(2)-C(3)-C(17)	122.5(2)
C(4)-C(3)-C(17)	125.3(2)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.8(1)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.6(1)	C(17)-C(3)-Fe(1)	131.2(1)
C(3)-C(4)-C(5)	124.3(2)	C(3)-C(4)-P(1)	112.9(1)
C(5)-C(4)-P(1)	122.7(1)	C(3)-C(4)-Fe(1)	68.8(1)
C(5)-C(4)-Fe(1)	124.3(1)	P(1)-C(4)-Fe(1)	71.94(6)
O(1)-C(5)-C(4)	121.6(2)	O(1)-C(5)-C(6)	121.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.4(1)	C(7)-C(6)-C(5)	124.2(1)
C(7)-C(6)-P(2)	113.3(1)	C(5)-C(6)-P(2)	122.4(1)
C(7)-C(6)-Fe(2)	68.6(1)	C(5)-C(6)-Fe(2)	125.4(1)
P(2)-C(6)-Fe(2)	72.12(6)	C(8)-C(7)-C(6)	111.6(1)
C(8)-C(7)-C(18)	122.5(2)	C(6)-C(7)-C(18)	125.6(2)
C(8)-C(7)-Fe(2)	70.6(1)	C(6)-C(7)-Fe(2)	70.8(1)
C(18)-C(7)-Fe(2)	131.0(1)	C(7)-C(8)-C(9)	112.9(1)
C(7)-C(8)-C(19)	123.4(2)	C(9)-C(8)-C(19)	123.7(2)
C(7)-C(8)-Fe(2)	68.9(1)	C(9)-C(8)-Fe(2)	70.8(1)
C(19)-C(8)-Fe(2)	128.9(1)	C(8)-C(9)-C(20)	126.6(2)
C(8)-C(9)-P(2)	113.0(1)	C(20)-C(9)-P(2)	120.3(1)
C(8)-C(9)-Fe(2)	69.2(1)	C(20)-C(9)-Fe(2)	130.8(1)
P(2)-C(9)-Fe(2)	71.82(6)	C(15)-C(10)-C(11)	117.3(2)
C(15)-C(10)-C(1)	122.7(2)	C(11)-C(10)-C(1)	119.8(2)
C(12)-C(11)-C(10)	121.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.3(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(2)
C(14)-C(15)-C(10)	121.0(2)	C(21)-C(20)-C(25)	118.0(2)
C(21)-C(20)-C(9)	121.4(3)	C(25)-C(20)-C(9)	120.4(2)
C(20)-C(21)-C(22)	118.8(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(4)
C(24)-C(25)-C(20)	122.2(3)	C(27)-C(26)-C(30)	108.7(2)
C(27)-C(26)-C(31)	124.6(3)	C(30)-C(26)-C(31)	126.5(2)
C(27)-C(26)-Fe(1)	70.7(1)	C(30)-C(26)-Fe(1)	70.1(1)
C(31)-C(26)-Fe(1)	128.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	107.9(2)
C(26)-C(27)-C(32)	125.1(2)	C(28)-C(27)-C(32)	126.8(2)
C(26)-C(27)-Fe(1)	69.2(1)	C(28)-C(27)-Fe(1)	69.8(1)
C(32)-C(27)-Fe(1)	130.3(1)	C(27)-C(28)-C(29)	107.9(2)
C(27)-C(28)-C(33)	125.1(2)	C(29)-C(28)-C(33)	126.9(2)
C(27)-C(28)-Fe(1)	70.0(1)	C(29)-C(28)-Fe(1)	69.3(1)
C(33)-C(28)-Fe(1)	128.9(1)	C(28)-C(29)-C(30)	107.8(2)
C(28)-C(29)-C(34)	125.8(2)	C(30)-C(29)-C(34)	126.3(2)
C(28)-C(29)-Fe(1)	70.3(1)	C(30)-C(29)-Fe(1)	69.7(1)
C(34)-C(29)-Fe(1)	128.2(2)	C(26)-C(30)-C(29)	107.7(2)
C(26)-C(30)-C(35)	125.9(2)	C(29)-C(30)-C(35)	126.3(3)
C(26)-C(30)-Fe(1)	69.6(1)	C(29)-C(30)-Fe(1)	69.7(1)
C(35)-C(30)-Fe(1)	129.0(2)	C(37)-C(36)-C(40)	108.2(2)
C(37)-C(36)-C(41)	125.1(2)	C(40)-C(36)-C(41)	126.6(2)
C(37)-C(36)-Fe(2)	69.2(1)	C(40)-C(36)-Fe(2)	70.5(1)
C(41)-C(36)-Fe(2)	129.1(2)	C(36)-C(37)-C(38)	108.2(2)
C(36)-C(37)-C(42)	124.9(2)	C(38)-C(37)-C(42)	126.9(2)
C(36)-C(37)-Fe(2)	70.7(1)	C(38)-C(37)-Fe(2)	69.9(1)
C(42)-C(37)-Fe(2)	128.2(2)	C(39)-C(38)-C(37)	107.7(2)
C(39)-C(38)-C(43)	126.3(2)	C(37)-C(38)-C(43)	125.9(2)
C(39)-C(38)-Fe(2)	70.1(1)	C(37)-C(38)-Fe(2)	69.3(1)
C(43)-C(38)-Fe(2)	129.2(1)	C(40)-C(39)-C(38)	107.8(2)
C(40)-C(39)-C(44)	124.6(2)	C(38)-C(39)-C(44)	127.5(2)
C(40)-C(39)-Fe(2)	70.6(1)	C(38)-C(39)-Fe(2)	69.4(1)
C(44)-C(39)-Fe(2)	128.2(1)	C(36)-C(40)-C(39)	108.1(2)
C(36)-C(40)-C(45)	126.5(2)	C(39)-C(40)-C(45)	125.0(2)
C(36)-C(40)-Fe(2)	69.4(1)	C(39)-C(40)-Fe(2)	69.2(1)
C(45)-C(40)-Fe(2)	132.6(2)	C(12)-C(46)-C(1)	113.1(3)

C(46)#2-Cl(1)-Cl(2)#2	154.5(4)	C(46)#2-Cl(1)-C(46)	56.4(5)
Cl(2)#2-Cl(1)-C(46)	103.0(3)	C(46)#2-Cl(1)-Cl(1)#2	38.7(4)
Cl(2)#2-Cl(1)-Cl(1)#2	119.9(2)	C(46)-Cl(1)-Cl(1)#2	17.7(2)
Cl(1)#2-Cl(2)-C(46)	12.3(2)	Cl(1)#2-Cl(2)-C(46)#2	52.4(2)
C(46)-Cl(2)-C(46)#2	42.5(3)		

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x, -y, -z

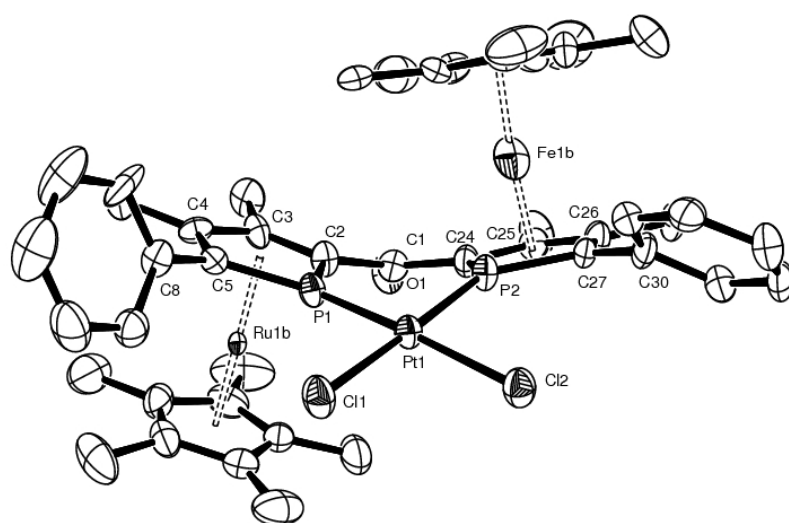
B.5. ($R_{Fc}R_{Fc}$)-III-33

Table 1. Crystal data for em194

Compound	em194
Molecular formula	C ₄₅ H ₅₂ Cl ₂ FeOP ₂ PtRu
Molecular weight	1093.72
Crystal habit	Red Needle
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.06x0.06
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	9.980(1)
b(Å)	15.620(1)
c(Å)	26.652(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	4154.7(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.749
F(000)	2168
μ(cm ⁻¹)	4.302
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5460 min, 0.7823 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.02
HKL ranges	-9 11 ; -13 18 ; -25 31
Reflections measured	12876
Unique data	7135
Rint	0.0504
Reflections used	5679
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd

Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	505
Reflections / parameter	11
wR2	0.0845
R1	0.0394
Flack's parameter	-0.017(7)
Weights a, b	0.0358 ; 0.0000
GoF	0.975
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.994(0.140) / -1.170(0.140)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em194

Pt (1)-P (2)	2.204 (2)	Pt (1)-P (1)	2.217 (2)
Pt (1)-Cl (2)	2.332 (2)	Pt (1)-Cl (1)	2.334 (2)
Ru (1A)-C (24)	2.12 (1)	Ru (1A)-C (40)	2.13 (1)
Ru (1A)-C (36)	2.13 (1)	Ru (1A)-C (37)	2.14 (1)
Ru (1A)-C (38)	2.15 (1)	Ru (1A)-C (25)	2.15 (1)
Ru (1A)-C (26)	2.16 (1)	Ru (1A)-C (39)	2.17 (1)
Ru (1A)-C (27)	2.201 (8)	Ru (1A)-P (2)	2.253 (4)
Fe (1A)-C (3)	2.11 (1)	Fe (1A)-C (18)	2.13 (1)
Fe (1A)-C (17)	2.13 (1)	Fe (1A)-C (2)	2.14 (1)
Fe (1A)-C (4)	2.15 (1)	Fe (1A)-C (15)	2.15 (1)
Fe (1A)-C (16)	2.16 (1)	Fe (1A)-C (14)	2.16 (1)
Fe (1A)-C (5)	2.18 (1)	Fe (1A)-P (1)	2.24 (1)
Ru (1B)-C (17)	2.11 (1)	Ru (1B)-C (18)	2.11 (1)
Ru (1B)-C (15)	2.12 (1)	Ru (1B)-C (16)	2.12 (1)
Ru (1B)-C (3)	2.14 (1)	Ru (1B)-C (14)	2.14 (1)
Ru (1B)-C (4)	2.17 (1)	Ru (1B)-C (2)	2.17 (1)
Ru (1B)-C (5)	2.20 (1)	Ru (1B)-P (1)	2.264 (7)
Fe (1B)-C (40)	2.10 (1)	Fe (1B)-C (36)	2.12 (1)
Fe (1B)-C (38)	2.13 (1)	Fe (1B)-C (37)	2.13 (1)
Fe (1B)-C (39)	2.14 (1)	Fe (1B)-C (24)	2.14 (1)
Fe (1B)-C (25)	2.18 (1)	Fe (1B)-C (26)	2.19 (1)
Fe (1B)-C (27)	2.21 (1)	Fe (1B)-P (2)	2.26 (1)
P (1)-C (2)	1.765 (8)	P (1)-C (5)	1.766 (8)
P (2)-C (24)	1.76 (1)	P (2)-C (27)	1.772 (7)
O (1)-C (1)	1.22 (1)	C (1)-C (24)	1.48 (1)
C (1)-C (2)	1.50 (1)	C (2)-C (3)	1.42 (1)
C (3)-C (4)	1.44 (1)	C (3)-C (6)	1.52 (1)
C (4)-C (5)	1.41 (1)	C (4)-C (7)	1.49 (1)
C (5)-C (8)	1.51 (1)	C (6)-H (6A)	0.9800
C (6)-H (6B)	0.9800	C (6)-H (6C)	0.9800
C (7)-H (7A)	0.9800	C (7)-H (7B)	0.9800
C (7)-H (7C)	0.9800	C (8)-C (9)	1.37 (1)
C (8)-C (13)	1.38 (1)	C (9)-C (10)	1.39 (1)
C (9)-H (9)	0.9500	C (10)-C (11)	1.39 (1)
C (10)-H (10)	0.9500	C (11)-C (12)	1.40 (1)
C (11)-H (11)	0.9500	C (12)-C (13)	1.36 (1)
C (12)-H (12)	0.9500	C (13)-H (13)	0.9500
C (14)-C (15)	1.42 (1)	C (14)-C (18)	1.45 (1)
C (14)-C (23)	1.49 (1)	C (15)-C (16)	1.41 (1)
C (15)-C (22)	1.51 (1)	C (16)-C (17)	1.43 (1)
C (16)-C (21)	1.51 (1)	C (17)-C (18)	1.40 (1)
C (17)-C (20)	1.52 (1)	C (18)-C (19)	1.50 (1)
C (19)-H (19A)	0.9800	C (19)-H (19B)	0.9800
C (19)-H (19C)	0.9800	C (20)-H (20A)	0.9800
C (20)-H (20B)	0.9800	C (20)-H (20C)	0.9800
C (21)-H (21A)	0.9800	C (21)-H (21B)	0.9800
C (21)-H (21C)	0.9800	C (22)-H (22A)	0.9800
C (22)-H (22B)	0.9800	C (22)-H (22C)	0.9800
C (23)-H (23A)	0.9800	C (23)-H (23B)	0.9800
C (23)-H (23C)	0.9800	C (24)-C (25)	1.46 (1)
C (25)-C (26)	1.41 (1)	C (25)-C (28)	1.51 (1)
C (26)-C (27)	1.43 (1)	C (26)-C (29)	1.51 (1)
C (27)-C (30)	1.47 (1)	C (28)-H (28A)	0.9800
C (28)-H (28B)	0.9800	C (28)-H (28C)	0.9800
C (29)-H (29A)	0.9800	C (29)-H (29B)	0.9800
C (29)-H (29C)	0.9800	C (30)-C (35)	1.38 (1)
C (30)-C (31)	1.41 (1)	C (31)-C (32)	1.38 (1)
C (31)-H (31)	0.9500	C (32)-C (33)	1.38 (1)
C (32)-H (32)	0.9500	C (33)-C (34)	1.40 (1)
C (33)-H (33)	0.9500	C (34)-C (35)	1.38 (1)
C (34)-H (34)	0.9500	C (35)-H (35)	0.9500
C (36)-C (40)	1.41 (1)	C (36)-C (37)	1.44 (1)
C (36)-C (45)	1.50 (1)	C (37)-C (38)	1.42 (1)
C (37)-C (44)	1.53 (1)	C (38)-C (39)	1.42 (1)
C (38)-C (43)	1.50 (1)	C (39)-C (40)	1.41 (1)
C (39)-C (42)	1.52 (1)	C (40)-C (41)	1.51 (1)
C (41)-H (41A)	0.9800	C (41)-H (41B)	0.9800
C (41)-H (41C)	0.9800	C (42)-H (42A)	0.9800
C (42)-H (42B)	0.9800	C (42)-H (42C)	0.9800

Annexe 1 : Données cristallographiques

C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800		
P(2)-Pt(1)-P(1)	85.58(7)	P(2)-Pt(1)-Cl(2)	92.71(7)
P(1)-Pt(1)-Cl(2)	174.53(8)	P(2)-Pt(1)-Cl(1)	178.57(8)
P(1)-Pt(1)-Cl(1)	93.26(7)	Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	88.52(7)
C(24)-Ru(1A)-C(40)	118.4(4)	C(24)-Ru(1A)-C(36)	109.7(4)
C(40)-Ru(1A)-C(36)	38.7(4)	C(24)-Ru(1A)-C(37)	131.3(5)
C(40)-Ru(1A)-C(37)	64.8(4)	C(36)-Ru(1A)-C(37)	39.3(4)
C(24)-Ru(1A)-C(38)	168.8(5)	C(40)-Ru(1A)-C(38)	65.1(4)
C(36)-Ru(1A)-C(38)	65.7(4)	C(37)-Ru(1A)-C(38)	38.7(4)
C(24)-Ru(1A)-C(25)	39.8(3)	C(40)-Ru(1A)-C(25)	145.2(5)
C(36)-Ru(1A)-C(25)	113.0(4)	C(37)-Ru(1A)-C(25)	107.2(4)
C(38)-Ru(1A)-C(25)	131.1(4)	C(24)-Ru(1A)-C(26)	67.6(3)
C(40)-Ru(1A)-C(26)	173.7(4)	C(36)-Ru(1A)-C(26)	139.2(4)
C(37)-Ru(1A)-C(26)	110.0(4)	C(38)-Ru(1A)-C(26)	108.7(4)
C(25)-Ru(1A)-C(26)	38.2(3)	C(24)-Ru(1A)-C(39)	150.5(4)
C(40)-Ru(1A)-C(39)	38.4(4)	C(36)-Ru(1A)-C(39)	64.5(4)
C(37)-Ru(1A)-C(39)	64.0(4)	C(38)-Ru(1A)-C(39)	38.3(4)
C(25)-Ru(1A)-C(39)	169.4(4)	C(26)-Ru(1A)-C(39)	136.9(4)
C(24)-Ru(1A)-C(27)	72.9(3)	C(40)-Ru(1A)-C(27)	143.2(5)
C(36)-Ru(1A)-C(27)	176.0(4)	C(37)-Ru(1A)-C(27)	136.6(4)
C(38)-Ru(1A)-C(27)	111.2(4)	C(25)-Ru(1A)-C(27)	66.9(4)
C(26)-Ru(1A)-C(27)	38.4(3)	C(39)-Ru(1A)-C(27)	114.8(4)
C(24)-Ru(1A)-P(2)	47.2(2)	C(40)-Ru(1A)-P(2)	112.6(3)
C(36)-Ru(1A)-P(2)	137.2(3)	C(37)-Ru(1A)-P(2)	176.5(4)
C(38)-Ru(1A)-P(2)	143.1(4)	C(25)-Ru(1A)-P(2)	73.5(3)
C(26)-Ru(1A)-P(2)	72.7(3)	C(39)-Ru(1A)-P(2)	115.7(3)
C(27)-Ru(1A)-P(2)	46.9(2)	C(3)-Fe(1A)-C(18)	126.7(6)
C(3)-Fe(1A)-C(17)	105.9(6)	C(18)-Fe(1A)-C(17)	38.4(4)
C(3)-Fe(1A)-C(2)	39.1(3)	C(18)-Fe(1A)-C(2)	108.2(6)
C(17)-Fe(1A)-C(2)	114.4(6)	C(3)-Fe(1A)-C(4)	39.4(3)
C(18)-Fe(1A)-C(4)	162.2(7)	C(17)-Fe(1A)-C(4)	126.0(6)
C(2)-Fe(1A)-C(4)	67.5(4)	C(3)-Fe(1A)-C(15)	149.6(6)
C(18)-Fe(1A)-C(15)	65.1(4)	C(17)-Fe(1A)-C(15)	64.6(5)
C(2)-Fe(1A)-C(15)	171.1(7)	C(4)-Fe(1A)-C(15)	120.7(6)
C(3)-Fe(1A)-C(16)	115.9(6)	C(18)-Fe(1A)-C(16)	64.9(4)
C(17)-Fe(1A)-C(16)	38.9(4)	C(2)-Fe(1A)-C(16)	145.9(6)
C(4)-Fe(1A)-C(16)	108.2(6)	C(15)-Fe(1A)-C(16)	38.3(4)
C(3)-Fe(1A)-C(14)	165.7(7)	C(18)-Fe(1A)-C(14)	39.4(4)
C(17)-Fe(1A)-C(14)	64.8(5)	C(2)-Fe(1A)-C(14)	132.6(6)
C(4)-Fe(1A)-C(14)	154.8(6)	C(15)-Fe(1A)-C(14)	38.4(4)
C(16)-Fe(1A)-C(14)	64.5(4)	C(3)-Fe(1A)-C(5)	67.5(4)
C(18)-Fe(1A)-C(5)	159.3(7)	C(17)-Fe(1A)-C(5)	160.9(7)
C(2)-Fe(1A)-C(5)	72.6(4)	C(4)-Fe(1A)-C(5)	38.0(3)
C(15)-Fe(1A)-C(5)	111.3(6)	C(16)-Fe(1A)-C(5)	126.1(6)
C(14)-Fe(1A)-C(5)	124.8(6)	C(3)-Fe(1A)-P(1)	74.1(4)
C(18)-Fe(1A)-P(1)	117.6(5)	C(17)-Fe(1A)-P(1)	150.7(6)
C(2)-Fe(1A)-P(1)	47.5(3)	C(4)-Fe(1A)-P(1)	73.1(4)
C(15)-Fe(1A)-P(1)	129.0(6)	C(16)-Fe(1A)-P(1)	166.4(6)
C(14)-Fe(1A)-P(1)	108.3(5)	C(5)-Fe(1A)-P(1)	47.1(3)
C(17)-Ru(1B)-C(18)	38.8(4)	C(17)-Ru(1B)-C(15)	65.6(4)
C(18)-Ru(1B)-C(15)	65.9(4)	C(17)-Ru(1B)-C(16)	39.4(4)
C(18)-Ru(1B)-C(16)	65.8(4)	C(15)-Ru(1B)-C(16)	38.9(4)
C(17)-Ru(1B)-C(3)	105.8(4)	C(18)-Ru(1B)-C(3)	126.1(4)
C(15)-Ru(1B)-C(3)	150.4(4)	C(16)-Ru(1B)-C(3)	116.2(4)
C(17)-Ru(1B)-C(14)	65.6(4)	C(18)-Ru(1B)-C(14)	39.7(3)
C(15)-Ru(1B)-C(14)	39.0(3)	C(16)-Ru(1B)-C(14)	65.5(4)
C(3)-Ru(1B)-C(14)	165.3(4)	C(17)-Ru(1B)-C(4)	126.2(4)
C(18)-Ru(1B)-C(4)	162.1(5)	C(15)-Ru(1B)-C(4)	121.5(4)
C(16)-Ru(1B)-C(4)	108.8(4)	C(3)-Ru(1B)-C(4)	39.0(3)
C(14)-Ru(1B)-C(4)	155.7(4)	C(17)-Ru(1B)-C(2)	113.8(4)
C(18)-Ru(1B)-C(2)	107.6(4)	C(15)-Ru(1B)-C(2)	170.9(4)
C(16)-Ru(1B)-C(2)	145.8(4)	C(3)-Ru(1B)-C(2)	38.5(3)
C(14)-Ru(1B)-C(2)	132.0(4)	C(4)-Ru(1B)-C(2)	66.6(3)
C(17)-Ru(1B)-C(5)	161.5(4)	C(18)-Ru(1B)-C(5)	159.0(5)
C(15)-Ru(1B)-C(5)	111.9(4)	C(16)-Ru(1B)-C(5)	126.9(4)
C(3)-Ru(1B)-C(5)	66.8(3)	C(14)-Ru(1B)-C(5)	125.1(4)
C(4)-Ru(1B)-C(5)	37.7(3)	C(2)-Ru(1B)-C(5)	71.7(3)
C(17)-Ru(1B)-P(1)	149.9(4)	C(18)-Ru(1B)-P(1)	117.1(3)
C(15)-Ru(1B)-P(1)	129.2(4)	C(16)-Ru(1B)-P(1)	167.2(4)
C(3)-Ru(1B)-P(1)	73.0(3)	C(14)-Ru(1B)-P(1)	108.1(4)
C(4)-Ru(1B)-P(1)	72.3(3)	C(2)-Ru(1B)-P(1)	46.8(2)
C(5)-Ru(1B)-P(1)	46.6(2)	C(40)-Fe(1B)-C(36)	39.0(4)
C(40)-Fe(1B)-C(38)	65.8(5)	C(36)-Fe(1B)-C(38)	66.2(5)
C(40)-Fe(1B)-C(37)	65.4(5)	C(36)-Fe(1B)-C(37)	39.5(4)
C(38)-Fe(1B)-C(37)	39.0(4)	C(40)-Fe(1B)-C(39)	39.0(4)
C(36)-Fe(1B)-C(39)	65.2(5)	C(38)-Fe(1B)-C(39)	38.7(4)
C(37)-Fe(1B)-C(39)	64.6(5)	C(40)-Fe(1B)-C(24)	118.6(6)
C(36)-Fe(1B)-C(24)	109.4(6)	C(38)-Fe(1B)-C(24)	167.8(7)
C(37)-Fe(1B)-C(24)	130.5(6)	C(39)-Fe(1B)-C(24)	151.4(6)
C(40)-Fe(1B)-C(25)	144.8(7)	C(36)-Fe(1B)-C(25)	112.2(6)
C(38)-Fe(1B)-C(25)	130.3(6)	C(37)-Fe(1B)-C(25)	106.3(6)
C(39)-Fe(1B)-C(25)	169.0(6)	C(24)-Fe(1B)-C(25)	39.3(3)

C(40)-Fe(1B)-C(26)	174.0(6)	C(36)-Fe(1B)-C(26)	138.3(6)
C(38)-Fe(1B)-C(26)	108.4(6)	C(37)-Fe(1B)-C(26)	109.3(6)
C(39)-Fe(1B)-C(26)	137.1(6)	C(24)-Fe(1B)-C(26)	66.7(4)
C(25)-Fe(1B)-C(26)	37.7(3)	C(40)-Fe(1B)-C(27)	144.2(6)
C(36)-Fe(1B)-C(27)	175.5(6)	C(38)-Fe(1B)-C(27)	111.3(6)
C(37)-Fe(1B)-C(27)	136.2(6)	C(39)-Fe(1B)-C(27)	115.5(6)
C(24)-Fe(1B)-C(27)	72.3(5)	C(25)-Fe(1B)-C(27)	66.1(5)
C(26)-Fe(1B)-C(27)	38.0(4)	C(40)-Fe(1B)-P(2)	113.3(5)
C(36)-Fe(1B)-P(2)	137.6(6)	C(38)-Fe(1B)-P(2)	143.9(6)
C(37)-Fe(1B)-P(2)	176.7(6)	C(39)-Fe(1B)-P(2)	116.6(5)
C(24)-Fe(1B)-P(2)	46.9(3)	C(25)-Fe(1B)-P(2)	72.8(4)
C(26)-Fe(1B)-P(2)	72.1(4)	C(27)-Fe(1B)-P(2)	46.6(3)
C(2)-P(1)-C(5)	92.9(4)	C(2)-P(1)-Pt(1)	125.6(3)
C(5)-P(1)-Pt(1)	140.5(3)	C(2)-P(1)-Fe(1A)	63.4(4)
C(5)-P(1)-Fe(1A)	64.8(4)	Pt(1)-P(1)-Fe(1A)	136.2(3)
C(2)-P(1)-Ru(1B)	63.9(3)	C(5)-P(1)-Ru(1B)	64.7(3)
Pt(1)-P(1)-Ru(1B)	135.9(2)	Fe(1A)-P(1)-Ru(1B)	0.5(4)
C(24)-P(2)-C(27)	93.5(4)	C(24)-P(2)-Pt(1)	127.2(3)
C(27)-P(2)-Pt(1)	136.4(3)	C(24)-P(2)-Ru(1A)	62.5(3)
C(27)-P(2)-Ru(1A)	65.0(3)	Pt(1)-P(2)-Ru(1A)	143.0(2)
C(24)-P(2)-Fe(1B)	63.1(4)	C(27)-P(2)-Fe(1B)	65.3(4)
Pt(1)-P(2)-Fe(1B)	142.3(3)	Ru(1A)-P(2)-Fe(1B)	0.8(4)
O(1)-C(1)-C(24)	121.7(7)	O(1)-C(1)-C(2)	120.7(7)
C(24)-C(1)-C(2)	117.6(7)	C(3)-C(2)-C(1)	123.2(7)
C(3)-C(2)-P(1)	110.2(5)	C(1)-C(2)-P(1)	126.5(6)
C(3)-C(2)-Fe(1A)	69.3(5)	C(1)-C(2)-Fe(1A)	124.9(6)
P(1)-C(2)-Fe(1A)	69.1(4)	C(3)-C(2)-Ru(1B)	69.3(5)
C(1)-C(2)-Ru(1B)	124.7(6)	P(1)-C(2)-Ru(1B)	69.3(3)
Fe(1A)-C(2)-Ru(1B)	0.2(5)	C(2)-C(3)-C(4)	113.0(7)
C(2)-C(3)-C(6)	126.7(7)	C(4)-C(3)-C(6)	119.9(7)
C(2)-C(3)-Fe(1A)	71.6(6)	C(4)-C(3)-Fe(1A)	71.8(6)
C(6)-C(3)-Fe(1A)	130.5(7)	C(2)-C(3)-Ru(1B)	72.2(5)
C(4)-C(3)-Ru(1B)	71.7(5)	C(6)-C(3)-Ru(1B)	130.0(6)
Fe(1A)-C(3)-Ru(1B)	0.6(5)	C(5)-C(4)-C(3)	113.6(7)
C(5)-C(4)-C(7)	123.6(7)	C(3)-C(4)-C(7)	122.8(7)
C(5)-C(4)-Fe(1A)	72.1(5)	C(3)-C(4)-Fe(1A)	68.8(6)
C(7)-C(4)-Fe(1A)	128.6(7)	C(5)-C(4)-Ru(1B)	72.3(5)
C(3)-C(4)-Ru(1B)	69.3(5)	C(7)-C(4)-Ru(1B)	127.9(6)
Fe(1A)-C(4)-Ru(1B)	0.8(4)	C(4)-C(5)-C(8)	123.3(7)
C(4)-C(5)-P(1)	110.2(6)	C(8)-C(5)-P(1)	126.1(6)
C(4)-C(5)-Fe(1A)	69.9(5)	C(8)-C(5)-Fe(1A)	134.2(6)
P(1)-C(5)-Fe(1A)	68.1(4)	C(4)-C(5)-Ru(1B)	70.0(5)
C(8)-C(5)-Ru(1B)	133.5(6)	P(1)-C(5)-Ru(1B)	68.7(3)
Fe(1A)-C(5)-Ru(1B)	0.8(4)	C(3)-C(6)-H(6A)	109.5
C(3)-C(6)-H(6B)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(3)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(4)-C(7)-H(7A)	109.5
C(4)-C(7)-H(7B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(4)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(9)-C(8)-C(13)	118.4(8)
C(9)-C(8)-C(5)	118.4(8)	C(13)-C(8)-C(5)	123.2(8)
C(8)-C(9)-C(10)	123(1)	C(8)-C(9)-H(9)	118.6
C(10)-C(9)-H(9)	118.6	C(9)-C(10)-C(11)	117(1)
C(9)-C(10)-H(10)	121.6	C(11)-C(10)-H(10)	121.6
C(10)-C(11)-C(12)	121(1)	C(10)-C(11)-H(11)	119.3
C(12)-C(11)-H(11)	119.3	C(13)-C(12)-C(11)	119(1)
C(13)-C(12)-H(12)	120.4	C(11)-C(12)-H(12)	120.4
C(12)-C(13)-C(8)	121(1)	C(12)-C(13)-H(13)	119.3
C(8)-C(13)-H(13)	119.3	C(15)-C(14)-C(18)	106.9(8)
C(15)-C(14)-C(23)	128(1)	C(18)-C(14)-C(23)	125(1)
C(15)-C(14)-Ru(1B)	69.7(5)	C(18)-C(14)-Ru(1B)	69.1(5)
C(23)-C(14)-Ru(1B)	124.4(7)	C(15)-C(14)-Fe(1A)	70.4(6)
C(18)-C(14)-Fe(1A)	68.9(5)	C(23)-C(14)-Fe(1A)	123.9(7)
Ru(1B)-C(14)-Fe(1A)	0.7(4)	C(16)-C(15)-C(14)	108.9(7)
C(16)-C(15)-C(22)	124(1)	C(14)-C(15)-C(22)	127(1)
C(16)-C(15)-Ru(1B)	70.7(5)	C(14)-C(15)-Ru(1B)	71.3(5)
C(22)-C(15)-Ru(1B)	130.4(7)	C(16)-C(15)-Fe(1A)	71.0(6)
C(14)-C(15)-Fe(1A)	71.2(6)	C(22)-C(15)-Fe(1A)	130.3(7)
Ru(1B)-C(15)-Fe(1A)	0.2(5)	C(15)-C(16)-C(17)	107.5(8)
C(15)-C(16)-C(21)	126.3(8)	C(17)-C(16)-C(21)	126(1)
C(15)-C(16)-Ru(1B)	70.4(5)	C(17)-C(16)-Ru(1B)	69.8(5)
C(21)-C(16)-Ru(1B)	129.3(6)	C(15)-C(16)-Fe(1A)	70.7(6)
C(17)-C(16)-Fe(1A)	69.7(6)	C(21)-C(16)-Fe(1A)	129.1(7)
Ru(1B)-C(16)-Fe(1A)	0.4(5)	C(18)-C(17)-C(16)	108.7(8)
C(18)-C(17)-C(20)	126(1)	C(16)-C(17)-C(20)	125(1)
C(18)-C(17)-Ru(1B)	70.6(5)	C(16)-C(17)-Ru(1B)	70.8(6)
C(20)-C(17)-Ru(1B)	126.9(7)	C(18)-C(17)-Fe(1A)	70.6(6)
C(16)-C(17)-Fe(1A)	71.4(6)	C(20)-C(17)-Fe(1A)	126.2(7)
Ru(1B)-C(17)-Fe(1A)	0.7(4)	C(17)-C(18)-C(14)	108.0(7)
C(17)-C(18)-C(19)	127(1)	C(14)-C(18)-C(19)	125(1)
C(17)-C(18)-Ru(1B)	70.6(5)	C(14)-C(18)-Ru(1B)	71.2(5)
C(19)-C(18)-Ru(1B)	128.6(7)	C(17)-C(18)-Fe(1A)	71.0(6)
C(14)-C(18)-Fe(1A)	71.7(6)	C(19)-C(18)-Fe(1A)	127.8(7)
Ru(1B)-C(18)-Fe(1A)	0.8(4)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(17)-C(20)-H(20A)	109.5

C(17)–C(20)–H(20B)	109.5	H(20A)–C(20)–H(20B)	109.5
C(17)–C(20)–H(20C)	109.5	H(20A)–C(20)–H(20C)	109.5
H(20B)–C(20)–H(20C)	109.5	C(16)–C(21)–H(21A)	109.5
C(16)–C(21)–H(21B)	109.5	H(21A)–C(21)–H(21B)	109.5
C(16)–C(21)–H(21C)	109.5	H(21A)–C(21)–H(21C)	109.5
H(21B)–C(21)–H(21C)	109.5	C(15)–C(22)–H(22A)	109.5
C(15)–C(22)–H(22B)	109.5	H(22A)–C(22)–H(22B)	109.5
C(15)–C(22)–H(22C)	109.5	H(22A)–C(22)–H(22C)	109.5
H(22B)–C(22)–H(22C)	109.5	C(14)–C(23)–H(23A)	109.5
C(14)–C(23)–H(23B)	109.5	H(23A)–C(23)–H(23B)	109.5
C(14)–C(23)–H(23C)	109.5	H(23A)–C(23)–H(23C)	109.5
H(23B)–C(23)–H(23C)	109.5	C(25)–C(24)–C(1)	124.9(7)
C(25)–C(24)–P(2)	110.1(6)	C(1)–C(24)–P(2)	124.9(6)
C(25)–C(24)–Ru(1A)	71.2(5)	C(1)–C(24)–Ru(1A)	123.6(6)
P(2)–C(24)–Ru(1A)	70.3(3)	C(25)–C(24)–Fe(1B)	71.8(5)
C(1)–C(24)–Fe(1B)	123.3(6)	P(2)–C(24)–Fe(1B)	70.0(4)
Ru(1A)–C(24)–Fe(1B)	0.6(4)	C(26)–C(25)–C(24)	112.4(7)
C(26)–C(25)–C(28)	123.2(7)	C(24)–C(25)–C(28)	124.4(8)
C(26)–C(25)–Ru(1A)	71.3(5)	C(24)–C(25)–Ru(1A)	69.0(5)
C(28)–C(25)–Ru(1A)	127.0(6)	C(26)–C(25)–Fe(1B)	71.3(6)
C(24)–C(25)–Fe(1B)	68.9(5)	C(28)–C(25)–Fe(1B)	127.0(7)
Ru(1A)–C(25)–Fe(1B)	0.1(4)	C(25)–C(26)–C(27)	114.9(6)
C(25)–C(26)–C(29)	122.0(7)	C(27)–C(26)–C(29)	123.1(7)
C(25)–C(26)–Ru(1A)	70.5(5)	C(27)–C(26)–Ru(1A)	72.3(4)
C(29)–C(26)–Ru(1A)	128.1(6)	C(25)–C(26)–Fe(1B)	71.0(5)
C(27)–C(26)–Fe(1B)	71.9(5)	C(29)–C(26)–Fe(1B)	128.0(7)
Ru(1A)–C(26)–Fe(1B)	0.4(4)	C(26)–C(27)–C(30)	126.8(6)
C(26)–C(27)–P(2)	109.1(6)	C(30)–C(27)–P(2)	124.0(6)
C(26)–C(27)–Ru(1A)	69.4(5)	C(30)–C(27)–Ru(1A)	127.2(6)
P(2)–C(27)–Ru(1A)	68.1(3)	C(26)–C(27)–Fe(1B)	70.0(5)
C(30)–C(27)–Fe(1B)	126.6(6)	P(2)–C(27)–Fe(1B)	68.0(4)
Ru(1A)–C(27)–Fe(1B)	0.7(4)	C(25)–C(28)–H(28A)	109.5
C(25)–C(28)–H(28B)	109.5	H(28A)–C(28)–H(28B)	109.5
C(25)–C(28)–H(28C)	109.5	H(28A)–C(28)–H(28C)	109.5
H(28B)–C(28)–H(28C)	109.5	C(26)–C(29)–H(29A)	109.5
C(26)–C(29)–H(29B)	109.5	H(29A)–C(29)–H(29B)	109.5
C(26)–C(29)–H(29C)	109.5	H(29A)–C(29)–H(29C)	109.5
H(29B)–C(29)–H(29C)	109.5	C(35)–C(30)–C(31)	117.3(8)
C(35)–C(30)–C(27)	121.5(7)	C(31)–C(30)–C(27)	121.1(8)
C(32)–C(31)–C(30)	120(1)	C(32)–C(31)–H(31)	119.9
C(30)–C(31)–H(31)	119.9	C(31)–C(32)–C(33)	121.7(8)
C(31)–C(32)–H(32)	119.2	C(33)–C(32)–H(32)	119.2
C(32)–C(33)–C(34)	118.6(8)	C(32)–C(33)–H(33)	120.7
C(34)–C(33)–H(33)	120.7	C(35)–C(34)–C(33)	120(1)
C(35)–C(34)–H(34)	120.2	C(33)–C(34)–H(34)	120.2
C(34)–C(35)–C(30)	122.5(8)	C(34)–C(35)–H(35)	118.8
C(30)–C(35)–H(35)	118.8	C(40)–C(36)–C(37)	107(1)
C(40)–C(36)–C(45)	125(1)	C(37)–C(36)–C(45)	128(1)
C(40)–C(36)–Fe(1B)	69.8(6)	C(37)–C(36)–Fe(1B)	70.8(6)
C(45)–C(36)–Fe(1B)	127.1(8)	C(40)–C(36)–Ru(1A)	70.6(5)
C(37)–C(36)–Ru(1A)	70.7(6)	C(45)–C(36)–Ru(1A)	126.5(7)
Fe(1B)–C(36)–Ru(1A)	0.8(4)	C(38)–C(37)–C(36)	109(1)
C(38)–C(37)–C(44)	127(1)	C(36)–C(37)–C(44)	125(1)
C(38)–C(37)–Fe(1B)	70.4(6)	C(36)–C(37)–Fe(1B)	69.7(6)
C(44)–C(37)–Fe(1B)	128.1(8)	C(38)–C(37)–Ru(1A)	70.9(6)
C(36)–C(37)–Ru(1A)	70.0(6)	C(44)–C(37)–Ru(1A)	127.3(8)
Fe(1B)–C(37)–Ru(1A)	0.8(4)	C(39)–C(38)–C(37)	107(1)
C(39)–C(38)–C(43)	126(1)	C(37)–C(38)–C(43)	127(1)
C(39)–C(38)–Fe(1B)	71.0(6)	C(37)–C(38)–Fe(1B)	70.7(6)
C(43)–C(38)–Fe(1B)	125.2(8)	C(39)–C(38)–Ru(1A)	71.7(6)
C(37)–C(38)–Ru(1A)	70.4(6)	C(43)–C(38)–Ru(1A)	124.8(7)
Fe(1B)–C(38)–Ru(1A)	0.7(4)	C(40)–C(39)–C(38)	109(1)
C(40)–C(39)–C(42)	127(1)	C(38)–C(39)–C(42)	125(1)
C(40)–C(39)–Fe(1B)	69.1(6)	C(38)–C(39)–Fe(1B)	70.2(6)
C(42)–C(39)–Fe(1B)	129.2(8)	C(40)–C(39)–Ru(1A)	69.2(5)
C(38)–C(39)–Ru(1A)	70.0(6)	C(42)–C(39)–Ru(1A)	129.3(7)
Fe(1B)–C(39)–Ru(1A)	0.2(4)	C(36)–C(40)–C(39)	108.7(7)
C(36)–C(40)–C(41)	125(1)	C(39)–C(40)–C(41)	126(1)
C(36)–C(40)–Fe(1B)	71.1(6)	C(39)–C(40)–Fe(1B)	72.0(6)
C(41)–C(40)–Fe(1B)	127.3(6)	C(36)–C(40)–Ru(1A)	70.8(5)
C(39)–C(40)–Ru(1A)	72.3(5)	C(41)–C(40)–Ru(1A)	127.3(6)
Fe(1B)–C(40)–Ru(1A)	0.4(4)	C(40)–C(41)–H(41A)	109.5
C(40)–C(41)–H(41B)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41B)	109.5
C(40)–C(41)–H(41C)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41C)	109.5
H(41B)–C(41)–H(41C)	109.5	C(39)–C(42)–H(42A)	109.5
C(39)–C(42)–H(42B)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42B)	109.5
C(39)–C(42)–H(42C)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42C)	109.5
H(42B)–C(42)–H(42C)	109.5	C(38)–C(43)–H(43A)	109.5
C(38)–C(43)–H(43B)	109.5	H(43A)–C(43)–H(43B)	109.5
C(38)–C(43)–H(43C)	109.5	H(43A)–C(43)–H(43C)	109.5
H(43B)–C(43)–H(43C)	109.5	C(37)–C(44)–H(44A)	109.5
C(37)–C(44)–H(44B)	109.5	H(44A)–C(44)–H(44B)	109.5
C(37)–C(44)–H(44C)	109.5	H(44A)–C(44)–H(44C)	109.5
H(44B)–C(44)–H(44C)	109.5	C(36)–C(45)–H(45A)	109.5
C(36)–C(45)–H(45B)	109.5	H(45A)–C(45)–H(45B)	109.5
C(36)–C(45)–H(45C)	109.5	H(45A)–C(45)–H(45C)	109.5
H(45B)–C(45)–H(45C)	109.5		

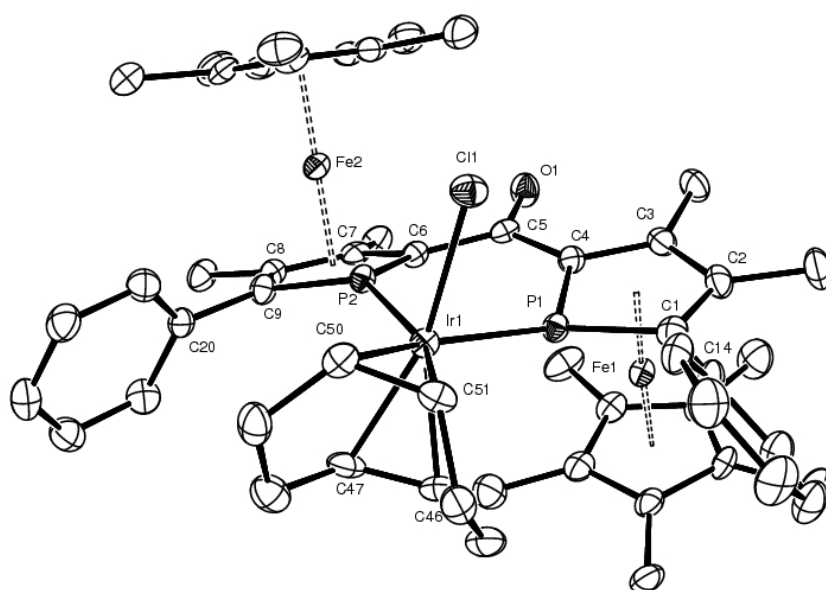
B.6. (*S*_{Mc}*S*_{Mc})-III-36

Table 1. Crystal data for em222

Compound	em222
Molecular formula	C ₅₃ H ₆₄ ClFe ₂ IrOP ₂ ,CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	1203.26
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.10x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	14.140(1)
b(Å)	15.637(1)
c(Å)	22.446(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	4963.0(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.610
F(000)	2432
μ(cm ⁻¹)	3.516
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6031 min, 0.7200 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-19 18 ; -18 22 ; -19 31
Reflections measured	31332
Unique data	14340
Rint	0.0410
Reflections used	12446

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	582
Reflections / parameter	21
wR2	0.0796
R1	0.0377
Flack's parameter	-0.016(4)
Weights a, b	0.0359 ; 0.0000
GoF	0.998
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.641(0.125) / -1.956(0.125)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em222

Ir(1)-C(50)	2.135(4)	Ir(1)-C(51)	2.144(4)
Ir(1)-C(46)	2.173(4)	Ir(1)-C(47)	2.182(4)
Ir(1)-P(1)	2.336(1)	Ir(1)-P(2)	2.343(1)
Ir(1)-Cl(1)	2.413(1)	Fe(1)-C(26)	2.060(4)
Fe(1)-C(30)	2.060(4)	Fe(1)-C(3)	2.063(4)
Fe(1)-C(27)	2.080(4)	Fe(1)-C(29)	2.083(4)
Fe(1)-C(4)	2.087(4)	Fe(1)-C(2)	2.089(4)
Fe(1)-C(28)	2.092(4)	Fe(1)-C(1)	2.150(4)
Fe(1)-P(1)	2.257(1)	Fe(2)-C(37)	2.056(4)
Fe(2)-C(7)	2.061(4)	Fe(2)-C(38)	2.064(4)
Fe(2)-C(39)	2.072(4)	Fe(2)-C(8)	2.076(4)
Fe(2)-C(40)	2.084(4)	Fe(2)-C(36)	2.090(4)
Fe(2)-C(6)	2.097(4)	Fe(2)-C(9)	2.132(4)
Fe(2)-P(2)	2.251(1)	P(1)-C(1)	1.760(4)
P(1)-C(4)	1.776(4)	P(2)-C(9)	1.758(4)
P(2)-C(6)	1.787(4)	O(1)-C(5)	1.233(5)
C(1)-C(2)	1.431(6)	C(1)-C(14)	1.490(6)
C(2)-C(3)	1.433(6)	C(2)-C(10)	1.502(6)
C(3)-C(4)	1.448(6)	C(3)-C(11)	1.494(6)
C(4)-C(5)	1.485(6)	C(5)-C(6)	1.482(6)
C(6)-C(7)	1.458(6)	C(7)-C(8)	1.424(6)
C(7)-C(12)	1.512(6)	C(8)-C(9)	1.430(5)
C(8)-C(13)	1.519(6)	C(9)-C(20)	1.485(6)
C(14)-C(19)	1.380(6)	C(14)-C(15)	1.400(6)
C(15)-C(16)	1.384(6)	C(16)-C(17)	1.378(6)
C(17)-C(18)	1.380(7)	C(18)-C(19)	1.380(6)
C(20)-C(21)	1.385(6)	C(20)-C(25)	1.399(5)
C(21)-C(22)	1.387(6)	C(22)-C(23)	1.390(6)
C(23)-C(24)	1.367(6)	C(24)-C(25)	1.393(6)
C(26)-C(27)	1.424(6)	C(26)-C(30)	1.442(6)
C(26)-C(31)	1.511(6)	C(27)-C(28)	1.423(6)
C(27)-C(32)	1.503(6)	C(28)-C(29)	1.429(6)
C(28)-C(33)	1.485(6)	C(29)-C(30)	1.424(6)
C(29)-C(34)	1.488(6)	C(30)-C(35)	1.490(6)
C(36)-C(37)	1.427(6)	C(36)-C(40)	1.431(6)
C(36)-C(41)	1.495(6)	C(37)-C(38)	1.430(6)
C(37)-C(42)	1.495(6)	C(38)-C(39)	1.423(6)
C(38)-C(43)	1.505(6)	C(39)-C(40)	1.423(6)
C(39)-C(44)	1.505(6)	C(40)-C(45)	1.501(6)
C(46)-C(47)	1.392(6)	C(46)-C(53)	1.520(6)
C(47)-C(48)	1.514(6)	C(48)-C(49)	1.526(6)
C(49)-C(50)	1.489(6)	C(50)-C(51)	1.438(6)
C(51)-C(52)	1.506(6)	C(52)-C(53)	1.524(6)
Cl(2)-C(54)	1.731(7)	Cl(3)-C(54)	1.694(7)

C(50)-Ir(1)-C(51)	39.3(2)	C(50)-Ir(1)-C(46)	95.0(2)
C(51)-Ir(1)-C(46)	79.8(2)	C(50)-Ir(1)-C(47)	79.2(2)
C(51)-Ir(1)-C(47)	88.5(2)	C(46)-Ir(1)-C(47)	37.3(2)
C(50)-Ir(1)-P(1)	155.6(1)	C(51)-Ir(1)-P(1)	117.8(1)
C(46)-Ir(1)-P(1)	85.8(1)	C(47)-Ir(1)-P(1)	113.7(1)
C(50)-Ir(1)-P(2)	120.4(1)	C(51)-Ir(1)-P(2)	159.6(1)
C(46)-Ir(1)-P(2)	107.7(1)	C(47)-Ir(1)-P(2)	86.9(1)
P(1)-Ir(1)-P(2)	82.13(4)	C(50)-Ir(1)-Cl(1)	86.1(1)
C(51)-Ir(1)-Cl(1)	86.5(1)	C(46)-Ir(1)-Cl(1)	156.4(1)
C(47)-Ir(1)-Cl(1)	162.1(1)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	83.75(4)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	91.82(4)	C(26)-Fe(1)-C(30)	41.0(2)
C(26)-Fe(1)-C(3)	167.4(2)	C(30)-Fe(1)-C(3)	144.9(2)
C(26)-Fe(1)-C(27)	40.2(2)	C(30)-Fe(1)-C(27)	67.7(2)
C(3)-Fe(1)-C(27)	127.3(2)	C(26)-Fe(1)-C(29)	68.1(2)
C(30)-Fe(1)-C(29)	40.2(2)	C(3)-Fe(1)-C(29)	110.8(2)
C(27)-Fe(1)-C(29)	67.3(2)	C(26)-Fe(1)-C(4)	151.6(2)
C(30)-Fe(1)-C(4)	115.8(2)	C(3)-Fe(1)-C(4)	40.8(2)
C(27)-Fe(1)-C(4)	164.1(2)	C(29)-Fe(1)-C(4)	104.8(2)

C(26)-Fe(1)-C(2)	133.2(2)	C(30)-Fe(1)-C(2)	174.1(2)
C(3)-Fe(1)-C(2)	40.4(2)	C(27)-Fe(1)-C(2)	107.1(2)
C(29)-Fe(1)-C(2)	141.4(2)	C(4)-Fe(1)-C(2)	70.0(2)
C(26)-Fe(1)-C(28)	67.7(2)	C(30)-Fe(1)-C(28)	67.6(2)
C(3)-Fe(1)-C(28)	103.0(2)	C(27)-Fe(1)-C(28)	39.9(2)
C(29)-Fe(1)-C(28)	40.0(2)	C(4)-Fe(1)-C(28)	125.4(2)
C(2)-Fe(1)-C(28)	110.5(2)	C(26)-Fe(1)-C(1)	112.5(2)
C(30)-Fe(1)-C(1)	139.2(2)	C(3)-Fe(1)-C(1)	69.0(2)
C(27)-Fe(1)-C(1)	114.3(2)	C(29)-Fe(1)-C(1)	178.2(2)
C(4)-Fe(1)-C(1)	73.8(2)	C(2)-Fe(1)-C(1)	39.4(2)
C(28)-Fe(1)-C(1)	141.7(2)	C(26)-Fe(1)-P(1)	114.8(1)
C(30)-Fe(1)-P(1)	107.8(1)	C(3)-Fe(1)-P(1)	75.8(1)
C(27)-Fe(1)-P(1)	147.4(1)	C(29)-Fe(1)-P(1)	131.2(1)
C(4)-Fe(1)-P(1)	48.0(1)	C(2)-Fe(1)-P(1)	74.9(1)
C(28)-Fe(1)-P(1)	170.5(1)	C(1)-Fe(1)-P(1)	47.0(1)
C(37)-Fe(2)-C(7)	130.2(2)	C(37)-Fe(2)-C(38)	40.6(2)
C(7)-Fe(2)-C(38)	103.9(2)	C(37)-Fe(2)-C(39)	68.0(2)
C(7)-Fe(2)-C(39)	109.4(2)	C(38)-Fe(2)-C(39)	40.2(2)
C(37)-Fe(2)-C(8)	167.1(2)	C(7)-Fe(2)-C(8)	40.3(2)
C(38)-Fe(2)-C(8)	127.2(2)	C(39)-Fe(2)-C(8)	105.0(2)
C(37)-Fe(2)-C(40)	67.7(2)	C(7)-Fe(2)-C(40)	142.3(2)
C(38)-Fe(2)-C(40)	67.5(2)	C(39)-Fe(2)-C(40)	40.0(2)
C(8)-Fe(2)-C(40)	114.4(2)	C(37)-Fe(2)-C(36)	40.3(2)
C(7)-Fe(2)-C(36)	170.4(2)	C(38)-Fe(2)-C(36)	67.7(2)
C(39)-Fe(2)-C(36)	67.5(2)	C(8)-Fe(2)-C(36)	148.6(2)
C(40)-Fe(2)-C(36)	40.1(2)	C(37)-Fe(2)-C(6)	108.1(2)
C(7)-Fe(2)-C(6)	41.0(2)	C(38)-Fe(2)-C(6)	110.2(2)
C(39)-Fe(2)-C(6)	140.1(2)	C(8)-Fe(2)-C(6)	69.8(2)
C(40)-Fe(2)-C(6)	175.7(2)	C(36)-Fe(2)-C(6)	136.0(2)
C(37)-Fe(2)-C(9)	153.0(2)	C(7)-Fe(2)-C(9)	69.4(2)
C(38)-Fe(2)-C(9)	165.3(2)	C(39)-Fe(2)-C(9)	128.2(2)
C(8)-Fe(2)-C(9)	39.7(1)	C(40)-Fe(2)-C(9)	109.4(2)
C(36)-Fe(2)-C(9)	119.9(2)	C(6)-Fe(2)-C(9)	73.8(2)
C(37)-Fe(2)-P(2)	113.2(1)	C(7)-Fe(2)-P(2)	76.7(1)
C(38)-Fe(2)-P(2)	145.7(1)	C(39)-Fe(2)-P(2)	171.3(1)
C(8)-Fe(2)-P(2)	75.4(1)	C(40)-Fe(2)-P(2)	131.7(1)
C(36)-Fe(2)-P(2)	107.5(1)	C(6)-Fe(2)-P(2)	48.4(1)
C(9)-Fe(2)-P(2)	47.2(1)	C(1)-P(1)-C(4)	92.1(2)
C(1)-P(1)-Fe(1)	63.3(1)	C(4)-P(1)-Fe(1)	61.0(1)
C(1)-P(1)-Ir(1)	132.8(1)	C(4)-P(1)-Ir(1)	128.8(1)
Fe(1)-P(1)-Ir(1)	151.83(5)	C(9)-P(2)-C(6)	91.5(2)
C(9)-P(2)-Fe(2)	62.8(1)	C(6)-P(2)-Fe(2)	61.3(1)
C(9)-P(2)-Ir(1)	133.6(2)	C(6)-P(2)-Ir(1)	128.5(1)
Fe(2)-P(2)-Ir(1)	151.59(5)	C(2)-C(1)-C(14)	127.9(4)
C(2)-C(1)-P(1)	111.6(3)	C(14)-C(1)-P(1)	120.3(3)
C(2)-C(1)-Fe(1)	68.0(2)	C(14)-C(1)-Fe(1)	134.2(3)
P(1)-C(1)-Fe(1)	69.7(1)	C(1)-C(2)-C(3)	113.0(4)
C(1)-C(2)-C(10)	123.1(4)	C(3)-C(2)-C(10)	123.7(4)
C(1)-C(2)-Fe(1)	72.6(2)	C(3)-C(2)-Fe(1)	68.9(2)
C(10)-C(2)-Fe(1)	130.9(3)	C(2)-C(3)-C(4)	112.4(4)
C(2)-C(3)-C(11)	122.1(4)	C(4)-C(3)-C(11)	125.3(4)
C(2)-C(3)-Fe(1)	70.8(2)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.5(2)
C(11)-C(3)-Fe(1)	130.1(3)	C(3)-C(4)-C(5)	123.2(3)
C(3)-C(4)-P(1)	110.8(3)	C(5)-C(4)-P(1)	126.0(3)
C(3)-C(4)-Fe(1)	68.7(2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	124.6(3)
P(1)-C(4)-Fe(1)	71.0(1)	O(1)-C(5)-C(6)	120.5(4)
O(1)-C(5)-C(4)	119.6(4)	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(3)
C(7)-C(6)-C(5)	123.4(3)	C(7)-C(6)-P(2)	110.9(3)
C(5)-C(6)-P(2)	125.4(3)	C(7)-C(6)-Fe(2)	68.2(2)
C(5)-C(6)-Fe(2)	124.1(3)	P(2)-C(6)-Fe(2)	70.3(1)
C(8)-C(7)-C(6)	111.9(3)	C(8)-C(7)-C(12)	121.9(4)
C(6)-C(7)-C(12)	125.9(4)	C(8)-C(7)-Fe(2)	70.5(2)
C(6)-C(7)-Fe(2)	70.8(2)	C(12)-C(7)-Fe(2)	130.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	113.5(3)	C(7)-C(8)-C(13)	123.8(4)
C(9)-C(8)-C(13)	122.7(4)	C(7)-C(8)-Fe(2)	69.3(2)
C(9)-C(8)-Fe(2)	72.2(2)	C(13)-C(8)-Fe(2)	126.9(3)
C(8)-C(9)-C(20)	125.1(4)	C(8)-C(9)-P(2)	112.1(3)
C(20)-C(9)-P(2)	122.5(3)	C(8)-C(9)-Fe(2)	68.1(2)
C(20)-C(9)-Fe(2)	135.0(3)	P(2)-C(9)-Fe(2)	70.0(2)
C(19)-C(14)-C(15)	118.0(4)	C(19)-C(14)-C(1)	118.2(4)
C(15)-C(14)-C(1)	123.7(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(4)
C(17)-C(16)-C(15)	120.9(4)	C(16)-C(17)-C(18)	118.7(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120.9(4)	C(18)-C(19)-C(14)	121.0(4)
C(21)-C(20)-C(25)	118.4(4)	C(21)-C(20)-C(9)	119.6(3)
C(25)-C(20)-C(9)	121.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.9(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.3(4)	C(24)-C(23)-C(22)	119.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.9(4)	C(24)-C(25)-C(20)	120.2(4)
C(27)-C(26)-C(30)	107.3(4)	C(27)-C(26)-C(31)	125.5(4)
C(30)-C(26)-C(31)	126.9(4)	C(27)-C(26)-Fe(1)	70.6(2)
C(30)-C(26)-Fe(1)	69.5(2)	C(31)-C(26)-Fe(1)	130.0(3)
C(28)-C(27)-C(26)	108.7(4)	C(28)-C(27)-C(32)	124.1(4)
C(26)-C(27)-C(32)	126.7(4)	C(28)-C(27)-Fe(1)	70.5(2)
C(26)-C(27)-Fe(1)	69.1(2)	C(32)-C(27)-Fe(1)	132.8(3)
C(27)-C(28)-C(29)	108.0(4)	C(27)-C(28)-C(33)	125.4(4)
C(29)-C(28)-C(33)	126.4(4)	C(27)-C(28)-Fe(1)	69.6(2)
C(29)-C(28)-Fe(1)	69.7(2)	C(33)-C(28)-Fe(1)	131.0(3)
C(30)-C(29)-C(28)	108.0(4)	C(30)-C(29)-C(34)	125.4(4)

C(28)–C(29)–C(34)	126.5(4)	C(30)–C(29)–Fe(1)	69.0(2)
C(28)–C(29)–Fe(1)	70.3(2)	C(34)–C(29)–Fe(1)	129.6(3)
C(29)–C(30)–C(26)	108.1(4)	C(29)–C(30)–C(35)	123.7(4)
C(26)–C(30)–C(35)	128.0(4)	C(29)–C(30)–Fe(1)	70.8(2)
C(26)–C(30)–Fe(1)	69.5(2)	C(35)–C(30)–Fe(1)	129.9(3)
C(37)–C(36)–C(40)	107.6(4)	C(37)–C(36)–C(41)	126.1(4)
C(40)–C(36)–C(41)	126.1(4)	C(37)–C(36)–Fe(2)	68.6(2)
C(40)–C(36)–Fe(2)	69.7(2)	C(41)–C(36)–Fe(2)	131.2(3)
C(36)–C(37)–C(38)	108.1(4)	C(36)–C(37)–C(42)	126.6(4)
C(38)–C(37)–C(42)	125.2(4)	C(36)–C(37)–Fe(2)	71.2(2)
C(38)–C(37)–Fe(2)	70.0(2)	C(42)–C(37)–Fe(2)	127.5(3)
C(39)–C(38)–C(37)	108.0(4)	C(39)–C(38)–C(43)	126.4(4)
C(37)–C(38)–C(43)	125.4(4)	C(39)–C(38)–Fe(2)	70.2(2)
C(37)–C(38)–Fe(2)	69.4(2)	C(43)–C(38)–Fe(2)	130.4(3)
C(40)–C(39)–C(38)	108.1(4)	C(40)–C(39)–C(44)	126.4(4)
C(38)–C(39)–C(44)	125.3(4)	C(40)–C(39)–Fe(2)	70.5(2)
C(38)–C(39)–Fe(2)	69.6(2)	C(44)–C(39)–Fe(2)	130.1(3)
C(39)–C(40)–C(36)	108.2(4)	C(39)–C(40)–C(45)	125.0(4)
C(36)–C(40)–C(45)	126.6(4)	C(39)–C(40)–Fe(2)	69.5(2)
C(36)–C(40)–Fe(2)	70.2(2)	C(45)–C(40)–Fe(2)	129.6(3)
C(47)–C(46)–C(53)	126.6(4)	C(47)–C(46)–Ir(1)	71.7(2)
C(53)–C(46)–Ir(1)	110.2(3)	C(46)–C(47)–C(48)	123.9(4)
C(46)–C(47)–Ir(1)	71.0(2)	C(48)–C(47)–Ir(1)	113.8(3)
C(47)–C(48)–C(49)	114.2(4)	C(50)–C(49)–C(48)	112.3(4)
C(51)–C(50)–C(49)	123.4(4)	C(51)–C(50)–Ir(1)	70.7(2)
C(49)–C(50)–Ir(1)	115.5(3)	C(50)–C(51)–C(52)	121.8(4)
C(50)–C(51)–Ir(1)	70.0(2)	C(52)–C(51)–Ir(1)	115.5(3)
C(51)–C(52)–C(53)	111.4(4)	C(46)–C(53)–C(52)	112.7(4)
Cl(3)–C(54)–Cl(2)	114.2(4)		

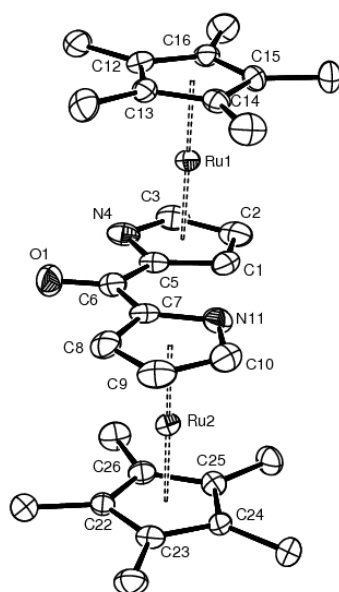
B. 7. *méso*-III-47

Table 1. Crystal data for ru2n2o

Compound	ru2n2o
Molecular formula	C ₂₉ H ₃₆ N ₂ ORu ₂
Molecular weight	630.74
Crystal habit	yellow block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	Pn
a(Å)	11.7020(10)
b(Å)	8.2120(10)
c(Å)	14.6560(10)
α(°)	90.00
β(°)	113.5070(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1291.5(2)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.622
F(000)	640
μ(cm ⁻¹)	1.194
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7963 min, 0.8320 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-16 16 ; -11 11 ; -20 20
Reflections measured	5697
Unique data	5692
Rint	0.0245
Reflections used	5149

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	318
Reflections / parameter	16
wR2	0.0792
R1	0.0282
Flack's parameter	0.51(4)
Weights a, b	0.0445 ; 0.1846
GoF	1.041
difference peak / hole (e Å ⁻³)	.933(.088) / -1.065(.088)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ru2n2o

Ru(1)-C(5)	2.147(4)	Ru(1)-C(15)	2.162(5)
Ru(1)-C(16)	2.163(4)	Ru(1)-C(13)	2.164(4)
Ru(1)-C(14)	2.164(4)	Ru(1)-C(12)	2.168(4)
Ru(1)-C(3)	2.184(4)	Ru(1)-C(1)	2.189(4)
Ru(1)-N(4)	2.200(5)	Ru(1)-C(2)	2.223(4)
Ru(2)-C(23)	2.145(4)	Ru(2)-C(22)	2.146(5)
Ru(2)-C(7)	2.150(4)	Ru(2)-C(10)	2.165(5)
Ru(2)-C(26)	2.168(4)	Ru(2)-C(24)	2.168(4)
Ru(2)-C(25)	2.179(4)	Ru(2)-N(11)	2.186(3)
Ru(2)-C(8)	2.188(4)	Ru(2)-C(9)	2.209(4)
O(1)-C(6)	1.234(4)	N(4)-C(3)	1.365(5)
N(4)-C(5)	1.390(7)	N(11)-C(10)	1.384(7)
N(11)-C(7)	1.397(6)	C(1)-C(2)	1.403(6)
C(1)-C(5)	1.440(6)	C(2)-C(3)	1.422(7)
C(5)-C(6)	1.475(5)	C(6)-C(7)	1.479(6)
C(7)-C(8)	1.416(5)	C(8)-C(9)	1.396(6)
C(9)-C(10)	1.419(6)	C(12)-C(16)	1.423(6)
C(12)-C(13)	1.437(6)	C(12)-C(17)	1.495(6)
C(13)-C(14)	1.427(6)	C(13)-C(18)	1.508(6)
C(14)-C(15)	1.451(6)	C(14)-C(19)	1.498(6)
C(15)-C(16)	1.422(7)	C(15)-C(20)	1.490(6)
C(16)-C(21)	1.496(6)	C(22)-C(26)	1.410(6)
C(22)-C(23)	1.437(7)	C(22)-C(27)	1.506(6)
C(23)-C(24)	1.429(5)	C(23)-C(28)	1.500(6)
C(24)-C(25)	1.424(6)	C(24)-C(31)	1.515(6)
C(25)-C(26)	1.449(6)	C(25)-C(30)	1.504(5)
C(26)-C(29)	1.501(6)		
C(5)-Ru(1)-C(15)	150.4(2)	C(5)-Ru(1)-C(16)	170.9(2)
C(15)-Ru(1)-C(16)	38.4(2)	C(5)-Ru(1)-C(13)	114.5(2)
C(15)-Ru(1)-C(13)	64.8(2)	C(16)-Ru(1)-C(13)	64.5(2)
C(5)-Ru(1)-C(14)	120.6(2)	C(15)-Ru(1)-C(14)	39.2(2)
C(16)-Ru(1)-C(14)	64.8(2)	C(13)-Ru(1)-C(14)	38.5(2)
C(5)-Ru(1)-C(12)	135.1(2)	C(15)-Ru(1)-C(12)	64.7(2)
C(16)-Ru(1)-C(12)	38.4(2)	C(13)-Ru(1)-C(12)	38.8(2)
C(14)-Ru(1)-C(12)	64.9(2)	C(5)-Ru(1)-C(3)	60.7(2)
C(15)-Ru(1)-C(3)	136.4(2)	C(16)-Ru(1)-C(3)	114.9(2)
C(13)-Ru(1)-C(3)	148.1(2)	C(14)-Ru(1)-C(3)	173.3(2)
C(12)-Ru(1)-C(3)	119.5(2)	C(5)-Ru(1)-C(1)	38.8(2)
C(15)-Ru(1)-C(1)	119.5(2)	C(16)-Ru(1)-C(1)	148.2(2)
C(13)-Ru(1)-C(1)	136.5(2)	C(14)-Ru(1)-C(1)	114.4(2)
C(12)-Ru(1)-C(1)	173.2(2)	C(3)-Ru(1)-C(1)	61.9(2)
C(5)-Ru(1)-N(4)	37.3(2)	C(15)-Ru(1)-N(4)	171.1(2)
C(16)-Ru(1)-N(4)	134.4(2)	C(13)-Ru(1)-N(4)	119.1(2)
C(14)-Ru(1)-N(4)	148.8(1)	C(12)-Ru(1)-N(4)	112.8(2)
C(3)-Ru(1)-N(4)	36.3(1)	C(1)-Ru(1)-N(4)	64.0(2)
C(5)-Ru(1)-C(2)	62.7(2)	C(15)-Ru(1)-C(2)	113.9(2)
C(16)-Ru(1)-C(2)	119.4(2)	C(13)-Ru(1)-C(2)	172.8(2)
C(14)-Ru(1)-C(2)	136.0(2)	C(12)-Ru(1)-C(2)	148.1(2)
C(3)-Ru(1)-C(2)	37.6(2)	C(1)-Ru(1)-C(2)	37.1(2)
N(4)-Ru(1)-C(2)	63.2(2)	C(23)-Ru(2)-C(22)	39.1(2)
C(23)-Ru(2)-C(7)	158.7(2)	C(22)-Ru(2)-C(7)	126.3(2)
C(23)-Ru(2)-C(10)	127.3(2)	C(22)-Ru(2)-C(10)	161.4(2)
C(7)-Ru(2)-C(10)	61.2(2)	C(23)-Ru(2)-C(26)	64.6(2)
C(22)-Ru(2)-C(26)	38.2(2)	C(7)-Ru(2)-C(26)	114.5(2)
C(10)-Ru(2)-C(26)	159.8(2)	C(23)-Ru(2)-C(24)	38.7(2)
C(22)-Ru(2)-C(24)	65.0(2)	C(7)-Ru(2)-C(24)	162.3(2)
C(10)-Ru(2)-C(24)	112.9(2)	C(26)-Ru(2)-C(24)	64.6(1)
C(23)-Ru(2)-C(25)	64.6(2)	C(22)-Ru(2)-C(25)	64.8(2)
C(7)-Ru(2)-C(25)	129.4(2)	C(10)-Ru(2)-C(25)	126.2(2)
C(26)-Ru(2)-C(25)	39.0(2)	C(24)-Ru(2)-C(25)	38.2(2)
C(23)-Ru(2)-N(11)	160.8(2)	C(22)-Ru(2)-N(11)	159.2(2)
C(7)-Ru(2)-N(11)	37.6(2)	C(10)-Ru(2)-N(11)	37.1(2)
C(26)-Ru(2)-N(11)	126.7(1)	C(24)-Ru(2)-N(11)	127.2(1)

C(25)-Ru(2)-N(11)	112.9(1)	C(23)-Ru(2)-C(8)	124.1(2)
C(22)-Ru(2)-C(8)	112.0(2)	C(7)-Ru(2)-C(8)	38.1(2)
C(10)-Ru(2)-C(8)	61.9(2)	C(26)-Ru(2)-C(8)	128.5(2)
C(24)-Ru(2)-C(8)	157.0(2)	C(25)-Ru(2)-C(8)	163.7(2)
N(11)-Ru(2)-C(8)	63.8(2)	C(23)-Ru(2)-C(9)	110.6(2)
C(22)-Ru(2)-C(9)	126.3(2)	C(7)-Ru(2)-C(9)	62.7(2)
C(10)-Ru(2)-C(9)	37.9(2)	C(26)-Ru(2)-C(9)	161.0(2)
C(24)-Ru(2)-C(9)	124.4(2)	C(25)-Ru(2)-C(9)	158.1(2)
N(11)-Ru(2)-C(9)	63.9(2)	C(8)-Ru(2)-C(9)	37.0(2)
C(3)-N(4)-C(5)	105.2(5)	C(3)-N(4)-Ru(1)	71.2(3)
C(5)-N(4)-Ru(1)	69.3(3)	C(10)-N(11)-C(7)	104.4(4)
C(10)-N(11)-Ru(2)	70.6(3)	C(7)-N(11)-Ru(2)	69.8(2)
C(2)-C(1)-C(5)	106.3(4)	C(2)-C(1)-Ru(1)	72.8(2)
C(5)-C(1)-Ru(1)	69.0(2)	C(1)-C(2)-C(3)	105.5(4)
C(1)-C(2)-Ru(1)	70.1(2)	C(3)-C(2)-Ru(1)	69.7(2)
N(4)-C(3)-C(2)	112.6(4)	N(4)-C(3)-Ru(1)	72.5(3)
C(2)-C(3)-Ru(1)	72.7(2)	N(4)-C(5)-C(1)	110.4(4)
N(4)-C(5)-C(6)	119.9(4)	C(1)-C(5)-C(6)	129.6(4)
N(4)-C(5)-Ru(1)	73.5(3)	C(1)-C(5)-Ru(1)	72.2(2)
C(6)-C(5)-Ru(1)	118.6(3)	O(1)-C(6)-C(5)	119.8(4)
O(1)-C(6)-C(7)	118.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.9(3)
N(11)-C(7)-C(8)	110.6(4)	N(11)-C(7)-C(6)	124.4(4)
C(8)-C(7)-C(6)	124.7(4)	N(11)-C(7)-Ru(2)	72.6(2)
C(8)-C(7)-Ru(2)	72.4(2)	C(6)-C(7)-Ru(2)	117.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	107.4(4)	C(9)-C(8)-Ru(2)	72.3(2)
C(7)-C(8)-Ru(2)	69.5(2)	C(8)-C(9)-C(10)	105.4(4)
C(8)-C(9)-Ru(2)	70.7(2)	C(10)-C(9)-Ru(2)	69.4(3)
N(11)-C(10)-C(9)	112.2(5)	N(11)-C(10)-Ru(2)	72.3(3)
C(9)-C(10)-Ru(2)	72.7(3)	C(16)-C(12)-C(13)	107.6(4)
C(16)-C(12)-C(17)	126.7(4)	C(13)-C(12)-C(17)	125.7(4)
C(16)-C(12)-Ru(1)	70.6(2)	C(13)-C(12)-Ru(1)	70.5(2)
C(17)-C(12)-Ru(1)	125.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	108.4(4)
C(14)-C(13)-C(18)	124.7(4)	C(12)-C(13)-C(18)	126.8(4)
C(14)-C(13)-Ru(1)	70.8(2)	C(12)-C(13)-Ru(1)	70.8(2)
C(18)-C(13)-Ru(1)	126.1(3)	C(13)-C(14)-C(15)	107.4(4)
C(13)-C(14)-C(19)	126.2(4)	C(15)-C(14)-C(19)	126.3(4)
C(13)-C(14)-Ru(1)	70.7(3)	C(15)-C(14)-Ru(1)	70.3(2)
C(19)-C(14)-Ru(1)	126.0(3)	C(16)-C(15)-C(14)	107.6(4)
C(16)-C(15)-C(20)	127.0(4)	C(14)-C(15)-C(20)	125.2(4)
C(16)-C(15)-Ru(1)	70.8(3)	C(14)-C(15)-Ru(1)	70.5(2)
C(20)-C(15)-Ru(1)	126.9(4)	C(15)-C(16)-C(12)	109.0(4)
C(15)-C(16)-C(21)	125.7(4)	C(12)-C(16)-C(21)	125.3(4)
C(15)-C(16)-Ru(1)	70.8(2)	C(12)-C(16)-Ru(1)	71.0(2)
C(21)-C(16)-Ru(1)	125.5(3)	C(26)-C(22)-C(23)	108.1(4)
C(26)-C(22)-C(27)	126.5(5)	C(23)-C(22)-C(27)	125.3(4)
C(26)-C(22)-Ru(2)	71.8(3)	C(23)-C(22)-Ru(2)	70.4(3)
C(27)-C(22)-Ru(2)	125.7(3)	C(24)-C(23)-C(22)	108.0(4)
C(24)-C(23)-C(28)	125.4(4)	C(22)-C(23)-C(28)	126.6(4)
C(24)-C(23)-Ru(2)	71.5(2)	C(22)-C(23)-Ru(2)	70.5(2)
C(28)-C(23)-Ru(2)	124.8(3)	C(25)-C(24)-C(23)	108.1(4)
C(25)-C(24)-C(31)	127.2(4)	C(23)-C(24)-C(31)	124.7(4)
C(25)-C(24)-Ru(2)	71.3(2)	C(23)-C(24)-Ru(2)	69.8(2)
C(31)-C(24)-Ru(2)	126.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	107.5(3)
C(24)-C(25)-C(30)	127.3(4)	C(26)-C(25)-C(30)	125.2(4)
C(24)-C(25)-Ru(2)	70.5(2)	C(26)-C(25)-Ru(2)	70.1(2)
C(30)-C(25)-Ru(2)	126.4(3)	C(22)-C(26)-C(25)	108.2(4)
C(22)-C(26)-C(29)	126.3(4)	C(25)-C(26)-C(29)	125.4(4)
C(22)-C(26)-Ru(2)	70.1(3)	C(25)-C(26)-Ru(2)	70.9(2)
C(29)-C(26)-Ru(2)	125.2(3)		

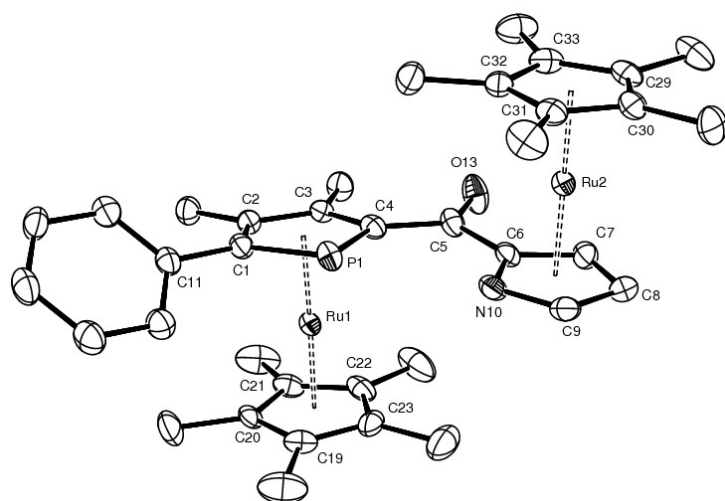
B . 8 . (R_{Mc} , R_{Mc})-III-51

Table 1. Crystal data for ru2pnco

Compound	ru2pnco
Molecular formula	C ₃₇ H ₄₄ NOPRu ₂
Molecular weight	751.84
Crystal habit	yellow plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	11.0310(10)
b(Å)	8.5500(10)
c(Å)	17.2030(10)
α(°)	90.00
β(°)	91.8720(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1621.6(3)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.540
F(000)	768
μ(cm ⁻¹)	1.011
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8082 min, 0.8883 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-15 15 ; -12 10 ; -24 24
Reflections measured	8309
Unique data	8309
Rint	0.0000
Reflections used	7864
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed

Parameters refined	392
Reflections / parameter	20
wR2	0.0739
R1	0.0287
Flack's parameter	-0.04(2)
Weights a, b	0.0419 ; 0.0000
GoF	1.035
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.041(0.085) / -0.788(0.085)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ru2pnco

Ru(1)-C(22)	2.168(3)	Ru(1)-C(20)	2.177(3)
Ru(1)-C(23)	2.177(3)	Ru(1)-C(21)	2.183(3)
Ru(1)-C(3)	2.186(3)	Ru(1)-C(4)	2.187(3)
Ru(1)-C(19)	2.190(3)	Ru(1)-C(2)	2.208(3)
Ru(1)-C(1)	2.228(3)	Ru(1)-P(1)	2.3968(8)
Ru(2)-C(32)	2.162(3)	Ru(2)-C(6)	2.164(3)
Ru(2)-C(33)	2.165(3)	Ru(2)-C(30)	2.169(3)
Ru(2)-C(31)	2.169(3)	Ru(2)-C(29)	2.170(3)
Ru(2)-C(9)	2.175(3)	Ru(2)-N(10)	2.193(2)
Ru(2)-C(7)	2.206(3)	Ru(2)-C(8)	2.226(3)
P(1)-C(1)	1.791(3)	P(1)-C(4)	1.806(3)
O(13)-C(5)	1.226(3)	C(1)-C(2)	1.422(4)
C(1)-C(11)	1.491(4)	C(2)-C(3)	1.428(4)
C(2)-C(17)	1.496(4)	C(3)-C(4)	1.443(4)
C(3)-C(18)	1.504(4)	C(4)-C(5)	1.481(4)
C(5)-C(6)	1.481(4)	C(6)-N(10)	1.392(4)
C(6)-C(7)	1.421(4)	C(7)-C(8)	1.399(5)
C(8)-C(9)	1.420(5)	C(9)-N(10)	1.381(4)
C(11)-C(12)	1.395(4)	C(11)-C(16)	1.398(4)
C(12)-C(13)	1.396(4)	C(13)-C(14)	1.373(5)
C(14)-C(15)	1.386(5)	C(15)-C(16)	1.386(4)
C(19)-C(20)	1.416(4)	C(19)-C(23)	1.432(5)
C(19)-C(24)	1.497(5)	C(20)-C(21)	1.423(4)
C(20)-C(25)	1.512(4)	C(21)-C(22)	1.428(5)
C(21)-C(26)	1.504(5)	C(22)-C(23)	1.427(5)
C(22)-C(27)	1.501(5)	C(23)-C(28)	1.493(5)
C(29)-C(30)	1.419(4)	C(29)-C(33)	1.439(4)
C(29)-C(34)	1.499(4)	C(30)-C(31)	1.428(4)
C(30)-C(35)	1.504(4)	C(31)-C(32)	1.428(5)
C(31)-C(36)	1.492(4)	C(32)-C(33)	1.436(4)
C(32)-C(37)	1.499(4)	C(33)-C(38)	1.511(4)

C(22)-Ru(1)-C(20)	64.0(1)	C(22)-Ru(1)-C(23)	38.3(1)
C(20)-Ru(1)-C(23)	63.8(1)	C(22)-Ru(1)-C(21)	38.3(1)
C(20)-Ru(1)-C(21)	38.1(1)	C(23)-Ru(1)-C(21)	64.0(1)
C(22)-Ru(1)-C(3)	110.6(1)	C(20)-Ru(1)-C(3)	139.2(1)
C(23)-Ru(1)-C(3)	138.4(1)	C(21)-Ru(1)-C(3)	111.1(1)
C(22)-Ru(1)-C(4)	113.3(1)	C(20)-Ru(1)-C(4)	176.4(1)
C(23)-Ru(1)-C(4)	115.8(1)	C(21)-Ru(1)-C(4)	138.3(1)
C(3)-Ru(1)-C(4)	38.5(1)	C(22)-Ru(1)-C(19)	64.0(1)
C(20)-Ru(1)-C(19)	37.8(1)	C(23)-Ru(1)-C(19)	38.3(1)
C(21)-Ru(1)-C(19)	63.7(1)	C(3)-Ru(1)-C(19)	174.3(1)
C(4)-Ru(1)-C(19)	144.0(1)	C(22)-Ru(1)-C(2)	133.7(1)
C(20)-Ru(1)-C(2)	114.2(1)	C(23)-Ru(1)-C(2)	172.0(1)
C(21)-Ru(1)-C(2)	109.4(1)	C(3)-Ru(1)-C(2)	37.9(1)
C(4)-Ru(1)-C(2)	65.6(1)	C(19)-Ru(1)-C(2)	144.4(1)
C(22)-Ru(1)-C(1)	169.9(1)	C(20)-Ru(1)-C(1)	112.9(1)
C(23)-Ru(1)-C(1)	150.4(1)	C(21)-Ru(1)-C(1)	133.3(1)
C(3)-Ru(1)-C(1)	64.9(1)	C(4)-Ru(1)-C(1)	69.3(1)
C(19)-Ru(1)-C(1)	120.1(1)	C(2)-Ru(1)-C(1)	37.4(1)
C(22)-Ru(1)-P(1)	143.5(1)	C(20)-Ru(1)-P(1)	137.50(8)
C(23)-Ru(1)-P(1)	115.2(1)	C(21)-Ru(1)-P(1)	175.61(8)
C(3)-Ru(1)-P(1)	72.52(8)	C(4)-Ru(1)-P(1)	46.11(8)
C(19)-Ru(1)-P(1)	112.79(8)	C(2)-Ru(1)-P(1)	71.79(8)
C(1)-Ru(1)-P(1)	45.39(7)	C(32)-Ru(2)-C(6)	118.8(1)
C(32)-Ru(2)-C(33)	38.8(1)	C(6)-Ru(2)-C(33)	115.4(1)
C(32)-Ru(2)-C(30)	64.5(1)	C(6)-Ru(2)-C(30)	175.0(1)
C(33)-Ru(2)-C(30)	64.4(1)	C(32)-Ru(2)-C(31)	38.5(1)
C(6)-Ru(2)-C(31)	146.4(1)	C(33)-Ru(2)-C(31)	64.6(1)
C(30)-Ru(2)-C(31)	38.5(1)	C(32)-Ru(2)-C(29)	64.8(1)
C(6)-Ru(2)-C(29)	138.6(1)	C(33)-Ru(2)-C(29)	38.8(1)
C(30)-Ru(2)-C(29)	38.2(1)	C(31)-Ru(2)-C(29)	64.4(1)
C(32)-Ru(2)-C(9)	136.1(1)	C(6)-Ru(2)-C(9)	61.0(1)
C(33)-Ru(2)-C(9)	172.9(1)	C(30)-Ru(2)-C(9)	119.7(1)
C(31)-Ru(2)-C(9)	114.6(1)	C(29)-Ru(2)-C(9)	148.0(1)
C(32)-Ru(2)-N(10)	113.1(1)	C(6)-Ru(2)-N(10)	37.3(1)
C(33)-Ru(2)-N(10)	136.5(1)	C(30)-Ru(2)-N(10)	146.3(1)
C(31)-Ru(2)-N(10)	117.4(1)	C(29)-Ru(2)-N(10)	174.6(1)

C(9)-Ru(2)-N(10)	36.9(1)	C(32)-Ru(2)-C(7)	148.0(1)
C(6)-Ru(2)-C(7)	37.9(1)	C(33)-Ru(2)-C(7)	119.9(1)
C(30)-Ru(2)-C(7)	137.4(1)	C(31)-Ru(2)-C(7)	173.4(1)
C(29)-Ru(2)-C(7)	115.5(1)	C(9)-Ru(2)-C(7)	61.7(1)
N(10)-Ru(2)-C(7)	63.3(1)	C(32)-Ru(2)-C(8)	173.3(1)
C(6)-Ru(2)-C(8)	62.3(1)	C(33)-Ru(2)-C(8)	147.7(1)
C(30)-Ru(2)-C(8)	114.9(1)	C(31)-Ru(2)-C(8)	136.9(1)
C(29)-Ru(2)-C(8)	119.3(1)	C(9)-Ru(2)-C(8)	37.6(1)
N(10)-Ru(2)-C(8)	63.3(1)	C(7)-Ru(2)-C(8)	36.8(1)
C(1)-P(1)-C(4)	88.5(1)	C(1)-P(1)-Ru(1)	62.3(1)
C(4)-P(1)-Ru(1)	60.8(1)	C(2)-C(1)-C(11)	126.2(3)
C(2)-C(1)-P(1)	114.1(2)	C(11)-C(1)-P(1)	119.6(2)
C(2)-C(1)-Ru(1)	70.6(2)	C(11)-C(1)-Ru(1)	128.2(2)
P(1)-C(1)-Ru(1)	72.3(1)	C(1)-C(2)-C(3)	112.4(2)
C(1)-C(2)-C(17)	124.0(2)	C(3)-C(2)-C(17)	123.6(3)
C(1)-C(2)-Ru(1)	72.1(2)	C(3)-C(2)-Ru(1)	70.2(2)
C(17)-C(2)-Ru(1)	125.3(2)	C(2)-C(3)-C(4)	112.0(2)
C(2)-C(3)-C(18)	122.3(3)	C(4)-C(3)-C(18)	125.7(2)
C(2)-C(3)-Ru(1)	71.9(2)	C(4)-C(3)-Ru(1)	70.8(2)
C(18)-C(3)-Ru(1)	125.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	122.4(2)
C(3)-C(4)-P(1)	113.0(2)	C(5)-C(4)-P(1)	124.6(2)
C(3)-C(4)-Ru(1)	70.7(2)	C(5)-C(4)-Ru(1)	122.8(2)
P(1)-C(4)-Ru(1)	73.1(1)	O(13)-C(5)-C(4)	121.9(3)
O(13)-C(5)-C(6)	117.1(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.9(2)
N(10)-C(6)-C(7)	110.3(3)	N(10)-C(6)-C(5)	125.5(2)
C(7)-C(6)-C(5)	124.3(3)	N(10)-C(6)-Ru(2)	72.5(2)
C(7)-C(6)-Ru(2)	72.6(2)	C(5)-C(6)-Ru(2)	120.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	107.3(3)	C(8)-C(7)-Ru(2)	72.4(2)
C(6)-C(7)-Ru(2)	69.4(2)	C(7)-C(8)-C(9)	105.5(3)
C(7)-C(8)-Ru(2)	70.8(2)	C(9)-C(8)-Ru(2)	69.2(2)
N(10)-C(9)-C(8)	111.8(3)	N(10)-C(9)-Ru(2)	72.3(2)
C(8)-C(9)-Ru(2)	73.1(2)	C(9)-N(10)-C(6)	105.1(2)
C(9)-N(10)-Ru(2)	70.9(2)	C(6)-N(10)-Ru(2)	70.2(2)
C(12)-C(11)-C(16)	118.8(3)	C(12)-C(11)-C(1)	121.1(3)
C(16)-C(11)-C(1)	119.9(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.4(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(3)
C(20)-C(19)-C(23)	107.9(3)	C(20)-C(19)-C(24)	125.7(3)
C(23)-C(19)-C(24)	126.3(3)	C(20)-C(19)-Ru(1)	70.6(2)
C(23)-C(19)-Ru(1)	70.4(2)	C(24)-C(19)-Ru(1)	128.5(2)
C(19)-C(20)-C(21)	108.7(3)	C(19)-C(20)-C(25)	125.4(3)
C(21)-C(20)-C(25)	125.8(3)	C(19)-C(20)-Ru(1)	71.6(2)
C(21)-C(20)-Ru(1)	71.2(2)	C(25)-C(20)-Ru(1)	126.6(2)
C(20)-C(21)-C(22)	107.7(3)	C(20)-C(21)-C(26)	125.7(3)
C(22)-C(21)-C(26)	126.6(3)	C(20)-C(21)-Ru(1)	70.7(2)
C(22)-C(21)-Ru(1)	70.3(2)	C(26)-C(21)-Ru(1)	126.7(2)
C(23)-C(22)-C(21)	108.1(3)	C(23)-C(22)-C(27)	126.1(4)
C(21)-C(22)-C(27)	125.8(4)	C(23)-C(22)-Ru(1)	71.2(2)
C(21)-C(22)-Ru(1)	71.4(2)	C(27)-C(22)-Ru(1)	125.3(2)
C(22)-C(23)-C(19)	107.8(3)	C(22)-C(23)-C(28)	125.6(4)
C(19)-C(23)-C(28)	126.5(4)	C(22)-C(23)-Ru(1)	70.5(2)
C(19)-C(23)-Ru(1)	71.3(2)	C(28)-C(23)-Ru(1)	126.9(2)
C(30)-C(29)-C(33)	107.9(3)	C(30)-C(29)-C(34)	124.4(3)
C(33)-C(29)-C(34)	127.5(3)	C(30)-C(29)-Ru(2)	70.9(2)
C(33)-C(29)-Ru(2)	70.4(2)	C(34)-C(29)-Ru(2)	128.2(2)
C(29)-C(30)-C(31)	108.5(3)	C(29)-C(30)-C(35)	125.9(3)
C(31)-C(30)-C(35)	125.5(3)	C(29)-C(30)-Ru(2)	70.9(2)
C(31)-C(30)-Ru(2)	70.8(2)	C(35)-C(30)-Ru(2)	126.9(2)
C(32)-C(31)-C(30)	108.0(3)	C(32)-C(31)-C(36)	126.0(3)
C(30)-C(31)-C(36)	125.8(3)	C(32)-C(31)-Ru(2)	70.5(2)
C(30)-C(31)-Ru(2)	70.8(2)	C(36)-C(31)-Ru(2)	127.8(2)
C(31)-C(32)-C(33)	107.8(3)	C(31)-C(32)-C(37)	126.4(3)
C(33)-C(32)-C(37)	125.7(3)	C(31)-C(32)-Ru(2)	71.0(2)
C(33)-C(32)-Ru(2)	70.7(2)	C(37)-C(32)-Ru(2)	125.5(2)
C(32)-C(33)-C(29)	107.7(3)	C(32)-C(33)-C(38)	125.6(3)
C(29)-C(33)-C(38)	126.6(3)	C(32)-C(33)-Ru(2)	70.5(2)
C(29)-C(33)-Ru(2)	70.8(2)	C(38)-C(33)-Ru(2)	125.5(2)

C. Chapitre IV

C.1. IV-39

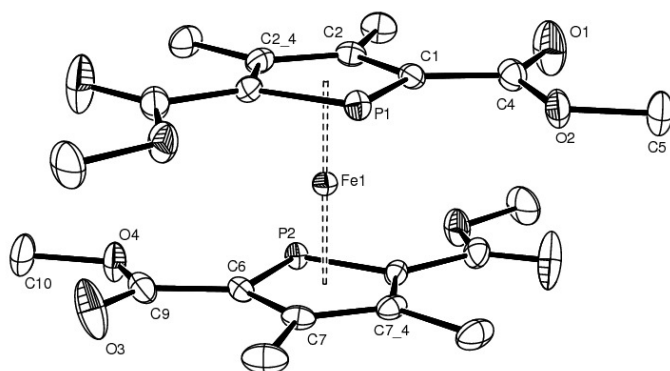


Table 1. Crystal data for em371b

Compound	em371b
Molecular formula	C ₂₀ H ₂₄ FeO ₈ P ₂
Molecular weight	510.18
Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.14x0.14
Crystal system	orthorhombic
Space group	Ccm2 ₁
a(Å)	7.473(1)
b(Å)	21.153(1)
c(Å)	13.311(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2104.2(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.610
F(000)	1056
μ(cm ⁻¹)	0.915
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7708 min, 0.8825 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	29.97
HKL ranges	-10 10 ; -21 29 ; -18 16
Reflections measured	7674
Unique data	2535
Rint	0.0212
Reflections used	2322
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	150
Reflections / parameter	15

wR2	0.0654
R1	0.0264
Flack's parameter	0.142(16)
Weights a, b	0.0329 ; 0.3328
GoF	1.066
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.587(0.058) / -0.415(0.058)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em371b

Fe(1)-C(1)	2.077(2)	Fe(1)-C(1)#4	2.077(2)
Fe(1)-C(6)	2.083(2)	Fe(1)-C(6)#4	2.083(2)
Fe(1)-C(7)	2.085(2)	Fe(1)-C(7)#4	2.085(2)
Fe(1)-C(2)	2.090(2)	Fe(1)-C(2)#4	2.090(2)
Fe(1)-P(1)	2.2904(8)	Fe(1)-P(2)	2.3067(8)
P(1)-C(1)	1.772(2)	P(1)-C(1)#4	1.772(2)
P(2)-C(6)	1.776(2)	P(2)-C(6)#4	1.776(2)
O(1)-C(4)	1.198(3)	O(2)-C(4)	1.342(2)
O(2)-C(5)	1.443(3)	O(3)-C(9)	1.200(3)
O(4)-C(9)	1.343(2)	O(4)-C(10)	1.450(3)
C(1)-C(2)	1.435(3)	C(1)-C(4)	1.480(3)
C(2)-C(2)#4	1.427(4)	C(2)-C(3)	1.513(3)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(3)-H(3B)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.436(3)	C(6)-C(9)	1.485(3)
C(7)-C(7)#4	1.426(4)	C(7)-C(8)	1.510(3)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(10)-H(10C)	0.9800
C(1)-Fe(1)-C(1)#4	72.8(1)	C(1)-Fe(1)-C(6)	179.04(8)
C(1)#4-Fe(1)-C(6)	107.27(7)	C(1)-Fe(1)-C(6)#4	107.27(7)
C(1)#4-Fe(1)-C(6)#4	179.04(8)	C(6)-Fe(1)-C(6)#4	72.6(1)
C(1)-Fe(1)-C(7)	138.73(7)	C(1)#4-Fe(1)-C(7)	110.22(8)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.31(7)	C(6)#4-Fe(1)-C(7)	69.04(8)
C(1)-Fe(1)-C(7)#4	110.22(8)	C(1)#4-Fe(1)-C(7)#4	138.73(7)
C(6)-Fe(1)-C(7)#4	69.04(8)	C(6)#4-Fe(1)-C(7)#4	40.31(7)
C(7)-Fe(1)-C(7)#4	40.0(1)	C(1)-Fe(1)-C(2)	40.29(7)
C(1)#4-Fe(1)-C(2)	69.05(8)	C(6)-Fe(1)-C(2)	140.67(8)
C(6)#4-Fe(1)-C(2)	111.68(8)	C(7)-Fe(1)-C(2)	178.80(8)
C(7)#4-Fe(1)-C(2)	140.03(7)	C(1)-Fe(1)-C(2)#4	69.05(8)
C(1)#4-Fe(1)-C(2)#4	40.29(7)	C(6)-Fe(1)-C(2)#4	111.68(8)
C(6)#4-Fe(1)-C(2)#4	140.67(8)	C(7)-Fe(1)-C(2)#4	140.03(7)
C(7)#4-Fe(1)-C(2)#4	178.80(8)	C(2)-Fe(1)-C(2)#4	39.9(1)
C(1)-Fe(1)-P(1)	47.56(5)	C(1)#4-Fe(1)-P(1)	47.56(5)
C(6)-Fe(1)-P(1)	131.80(5)	C(6)#4-Fe(1)-P(1)	131.80(5)
C(7)-Fe(1)-P(1)	102.67(5)	C(7)#4-Fe(1)-P(1)	102.67(5)
C(2)-Fe(1)-P(1)	76.13(6)	C(2)#4-Fe(1)-P(1)	76.13(6)
C(1)-Fe(1)-P(2)	133.23(6)	C(1)#4-Fe(1)-P(2)	133.23(6)
C(6)-Fe(1)-P(2)	47.38(5)	C(6)#4-Fe(1)-P(2)	47.38(5)
C(7)-Fe(1)-P(2)	76.05(5)	C(7)#4-Fe(1)-P(2)	76.05(5)
C(2)-Fe(1)-P(2)	105.14(5)	C(2)#4-Fe(1)-P(2)	105.14(5)
P(1)-Fe(1)-P(2)	178.64(3)	C(1)-P(1)-C(1)#4	88.2(1)
C(1)-P(1)-Fe(1)	59.88(7)	C(1)#4-P(1)-Fe(1)	59.88(7)
C(6)-P(1)-C(6)#4	88.0(1)	C(6)-P(1)-Fe(1)	59.69(7)
C(6)#4-P(1)-Fe(1)	59.69(7)	C(4)-O(2)-C(5)	116.5(2)
C(9)-O(4)-C(10)	116.9(2)	C(2)-C(1)-C(4)	123.9(2)
C(2)-C(1)-P(1)	114.6(2)	C(4)-C(1)-P(1)	121.4(1)
C(2)-C(1)-Fe(1)	70.3(1)	C(4)-C(1)-Fe(1)	127.6(2)
P(1)-C(1)-Fe(1)	72.55(8)	C(2)#4-C(2)-C(1)	111.2(1)
C(2)#4-C(2)-C(3)	124.3(1)	C(1)-C(2)-C(3)	124.5(2)
C(2)#4-C(2)-Fe(1)	70.05(6)	C(1)-C(2)-Fe(1)	69.4(1)
C(3)-C(2)-Fe(1)	128.4(1)	C(2)-C(3)-H(3A)	109.5
C(2)-C(3)-H(3B)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	O(1)-C(4)-O(2)	123.1(2)
O(1)-C(4)-C(1)	126.7(2)	O(2)-C(4)-C(1)	110.1(2)
O(2)-C(5)-H(5A)	109.5	O(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	O(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(7)-C(6)-C(9)	124.2(2)	C(7)-C(6)-P(2)	114.7(2)
C(9)-C(6)-P(2)	121.0(1)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.9(1)
C(9)-C(6)-Fe(1)	125.1(2)	P(2)-C(6)-Fe(1)	72.93(8)
C(7)#4-C(7)-C(6)	111.2(1)	C(7)#4-C(7)-C(8)	123.9(1)
C(6)-C(7)-C(8)	124.8(2)	C(7)#4-C(7)-Fe(1)	70.01(5)
C(6)-C(7)-Fe(1)	69.8(1)	C(8)-C(7)-Fe(1)	128.9(1)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
O(3)-C(9)-O(4)	123.2(2)	O(3)-C(9)-C(6)	126.9(2)
O(4)-C(9)-C(6)	109.9(2)	O(4)-C(10)-H(10A)	109.5

O(4)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
O(4)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z	2: -x, -y, z+1/2	3: -x, y, z+1/2
4: x, -y, z	5: x+1/2, y+1/2, z	6: -x+1/2, -y+1/2, z+1/2
7: -x+1/2, y+1/2, z+1/2	8: x+1/2, -y+1/2, z	

C.2. IV-47

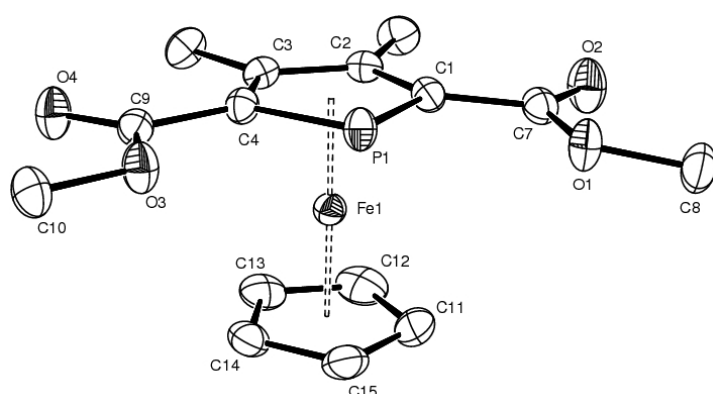


Table 1. Crystal data for em370

Compound	em370
Molecular formula	$C_{15}H_{17}FeO_4P$
Molecular weight	348.11
Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.20x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a(\text{\AA})$	8.213(1)
$b(\text{\AA})$	11.074(1)
$c(\text{\AA})$	16.621(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	101.473(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	1481.5(2)
Z	4
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.561
$F(000)$	720
$\mu(\text{cm}^{-1})$	1.138
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7719 min, 0.8756 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.01
HKL ranges	-11 11 ; -14 15 ; -23 18
Reflections measured	13064
Unique data	4303
Rint	0.0278
Reflections used	3710
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	194
Reflections / parameter	19
wR2	0.0731
R1	0.0268

Weights a, b	0.0322 ; 0.4854
GoF	1.040
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.418(0.054) / -0.270(0.054)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em370

Fe(1)-C(13)	2.043(1)	Fe(1)-C(14)	2.049(1)
Fe(1)-C(12)	2.050(2)	Fe(1)-C(11)	2.053(2)
Fe(1)-C(1)	2.056(1)	Fe(1)-C(2)	2.062(1)
Fe(1)-C(15)	2.062(1)	Fe(1)-C(4)	2.063(1)
Fe(1)-C(3)	2.065(1)	Fe(1)-P(1)	2.2778(5)
P(1)-C(4)	1.787(1)	P(1)-C(1)	1.787(1)
O(1)-C(7)	1.341(2)	O(1)-C(8)	1.446(2)
O(2)-C(7)	1.208(2)	O(3)-C(9)	1.347(2)
O(3)-C(10)	1.437(2)	O(4)-C(9)	1.212(2)
C(1)-C(2)	1.434(2)	C(1)-C(7)	1.479(2)
C(2)-C(3)	1.431(2)	C(2)-C(5)	1.504(2)
C(3)-C(4)	1.436(2)	C(3)-C(6)	1.505(2)
C(4)-C(9)	1.478(2)	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-C(12)	1.418(3)
C(11)-C(15)	1.418(3)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.419(2)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.421(2)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.415(2)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-H(15)	0.9500		
C(13)-Fe(1)-C(14)	40.64(6)	C(13)-Fe(1)-C(12)	40.58(7)
C(14)-Fe(1)-C(12)	68.13(7)	C(13)-Fe(1)-C(11)	68.06(7)
C(14)-Fe(1)-C(11)	67.82(7)	C(12)-Fe(1)-C(11)	40.43(8)
C(13)-Fe(1)-C(1)	152.69(6)	C(14)-Fe(1)-C(1)	164.52(6)
C(12)-Fe(1)-C(1)	118.09(6)	C(11)-Fe(1)-C(1)	106.97(6)
C(13)-Fe(1)-C(2)	117.50(6)	C(14)-Fe(1)-C(2)	154.50(6)
C(12)-Fe(1)-C(2)	103.54(6)	C(11)-Fe(1)-C(2)	122.26(6)
C(1)-Fe(1)-C(2)	40.76(5)	C(13)-Fe(1)-C(15)	68.05(6)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.25(6)	C(12)-Fe(1)-C(15)	67.97(7)
C(11)-Fe(1)-C(15)	40.31(7)	C(1)-Fe(1)-C(15)	126.54(6)
C(2)-Fe(1)-C(15)	160.74(6)	C(13)-Fe(1)-C(4)	118.86(6)
C(14)-Fe(1)-C(4)	106.49(6)	C(12)-Fe(1)-C(4)	154.22(7)
C(11)-Fe(1)-C(4)	162.97(7)	C(1)-Fe(1)-C(4)	74.09(5)
C(2)-Fe(1)-C(4)	70.02(5)	C(15)-Fe(1)-C(4)	125.16(6)
C(13)-Fe(1)-C(3)	103.09(6)	C(14)-Fe(1)-C(3)	120.66(6)
C(12)-Fe(1)-C(3)	118.66(7)	C(11)-Fe(1)-C(3)	156.16(7)
C(1)-Fe(1)-C(3)	70.23(5)	C(2)-Fe(1)-C(3)	40.57(5)
C(15)-Fe(1)-C(3)	158.70(6)	C(4)-Fe(1)-C(3)	40.73(5)
C(13)-Fe(1)-P(1)	158.21(5)	C(14)-Fe(1)-P(1)	120.20(5)
C(12)-Fe(1)-P(1)	156.78(6)	C(11)-Fe(1)-P(1)	119.36(6)
C(1)-Fe(1)-P(1)	48.38(4)	C(2)-Fe(1)-P(1)	77.29(4)
C(15)-Fe(1)-P(1)	103.59(5)	C(4)-Fe(1)-P(1)	48.31(4)
C(3)-Fe(1)-P(1)	77.36(4)	C(4)-P(1)-C(1)	87.95(6)
C(4)-P(1)-Fe(1)	59.55(4)	C(1)-P(1)-Fe(1)	59.32(4)
C(7)-O(1)-C(8)	117.0(1)	C(9)-O(3)-C(10)	115.7(1)
C(2)-C(1)-C(7)	124.6(1)	C(2)-C(1)-P(1)	114.4(1)
C(7)-C(1)-P(1)	120.8(1)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.81(7)
C(7)-C(1)-Fe(1)	122.8(1)	P(1)-C(1)-Fe(1)	72.30(5)
C(3)-C(2)-C(1)	111.7(1)	C(3)-C(2)-C(5)	122.9(1)
C(1)-C(2)-C(5)	125.4(1)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.83(7)
C(1)-C(2)-Fe(1)	69.42(7)	C(5)-C(2)-Fe(1)	129.0(1)
C(2)-C(3)-C(4)	111.3(1)	C(2)-C(3)-C(6)	122.8(1)
C(4)-C(3)-C(6)	125.9(1)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.60(7)
C(4)-C(3)-Fe(1)	69.57(7)	C(6)-C(3)-Fe(1)	128.8(1)
C(3)-C(4)-C(9)	125.1(1)	C(3)-C(4)-P(1)	114.6(1)
C(9)-C(4)-P(1)	120.2(1)	C(3)-C(4)-Fe(1)	69.70(7)
C(9)-C(4)-Fe(1)	125.1(1)	P(1)-C(4)-Fe(1)	72.14(5)
C(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(3)-C(6)-H(6A)	109.5	C(3)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(3)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
O(2)-C(7)-O(1)	122.8(1)	O(2)-C(7)-C(1)	126.9(1)
O(1)-C(7)-C(1)	110.3(1)	O(1)-C(8)-H(8A)	109.5
O(1)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
O(1)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	O(4)-C(9)-O(3)	122.6(1)
O(4)-C(9)-C(4)	127.4(1)	O(3)-C(9)-C(4)	110.0(1)
O(3)-C(10)-H(10A)	109.5	O(3)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	O(3)-C(10)-H(10C)	109.5

H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(12)-C(11)-C(15)	108.3(2)	C(12)-C(11)-Fe(1)	69.7(1)
C(15)-C(11)-Fe(1)	70.2(1)	C(12)-C(11)-H(11)	125.8
C(15)-C(11)-H(11)	125.8	Fe(1)-C(11)-H(11)	125.8
C(11)-C(12)-C(13)	107.8(2)	C(11)-C(12)-Fe(1)	69.9(1)
C(13)-C(12)-Fe(1)	69.4(1)	C(11)-C(12)-H(12)	126.1
C(13)-C(12)-H(12)	126.1	Fe(1)-C(12)-H(12)	126.2
C(12)-C(13)-C(14)	107.9(1)	C(12)-C(13)-Fe(1)	70.0(1)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.93(8)	C(12)-C(13)-H(13)	126.1
C(14)-C(13)-H(13)	126.1	Fe(1)-C(13)-H(13)	125.6
C(15)-C(14)-C(13)	108.2(2)	C(15)-C(14)-Fe(1)	70.38(8)
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.43(8)	C(15)-C(14)-H(14)	125.9
C(13)-C(14)-H(14)	125.9	Fe(1)-C(14)-H(14)	125.9
C(14)-C(15)-C(11)	107.8(2)	C(14)-C(15)-Fe(1)	69.37(8)
C(11)-C(15)-Fe(1)	69.47(8)	C(14)-C(15)-H(15)	126.1
C(11)-C(15)-H(15)	126.1	Fe(1)-C(15)-H(15)	126.6

C.3. IV-48

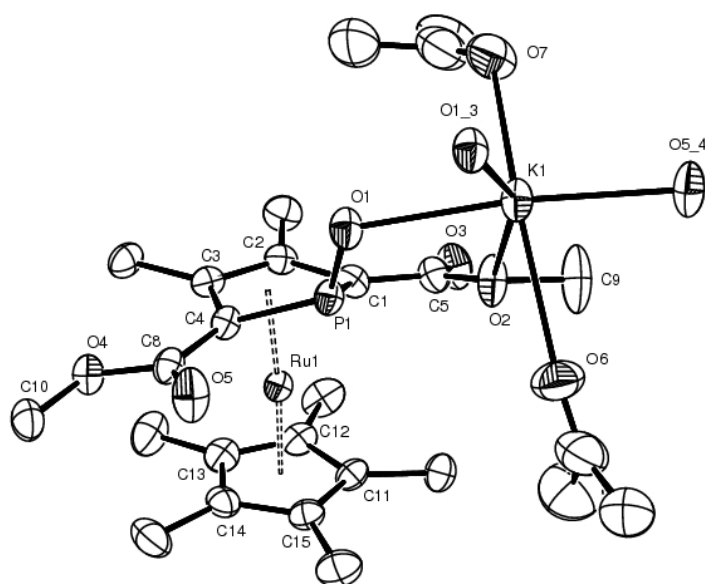


Table 1. Crystal data for em429

Compound	em429
Molecular formula	$C_{49}H_{74}K_2O_{13}P_2Ru_2$
Molecular weight	1213.36
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.10x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
$a(\text{\AA})$	30.672(1)
$b(\text{\AA})$	13.853(1)
$c(\text{\AA})$	13.660(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	106.410(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	5567.7(6)
Z	4
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.448
$F(000)$	2512
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.807
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8553 min, 0.9237 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
$T(\text{K})$	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-39 39 ; -14 17 ; -17 12
Reflections measured	17711
Unique data	6341
Rint	0.0333
Reflections used	4621

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	313
Reflections / parameter	14
wR2	0.1233
R1	0.0438
Weights a, b	0.0554 ; 15.255
GoF	1.033
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	2.327(0.099) / -1.616(0.099)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em429

Ru(1)-C(2)	2.129(4)	Ru(1)-C(3)	2.137(4)
Ru(1)-C(14)	2.163(4)	Ru(1)-C(13)	2.164(4)
Ru(1)-C(12)	2.179(4)	Ru(1)-C(11)	2.183(4)
Ru(1)-C(15)	2.184(4)	Ru(1)-C(4)	2.200(4)
Ru(1)-C(1)	2.203(4)	Ru(1)-P(1)	2.814(1)
K(1)-O(1)#5	2.605(3)	K(1)-O(5)#6	2.614(3)
K(1)-O(1)	2.680(3)	K(1)-O(6)	2.827(4)
K(1)-O(7)	2.837(3)	K(1)-O(2)	2.965(3)
K(1)-P(1)	3.571(1)	K(1)-P(1)#5	3.856(1)
K(1)-K(1)#5	3.919(2)	K(1)-K(1)#2	4.413(2)
P(1)-O(1)	1.504(3)	P(1)-C(4)	1.768(4)
P(1)-C(1)	1.770(4)	P(1)-K(1)#5	3.856(1)
P(1)-H(1P)	1.34(4)	O(1)-K(1)#5	2.605(3)
O(2)-C(5)	1.385(5)	O(2)-C(9)	1.456(5)
O(3)-C(5)	1.212(5)	O(4)-C(8)	1.354(4)
O(4)-C(10)	1.444(5)	O(5)-C(8)	1.223(5)
O(5)-K(1)#6	2.614(3)	O(6)-C(21)	1.191(7)
O(7)-C(24)	1.14(1)	O(7)-K(1)#2	2.837(3)
C(1)-C(5)	1.447(5)	C(1)-C(2)	1.462(5)
C(2)-C(3)	1.430(5)	C(2)-C(6)	1.504(5)
C(3)-C(4)	1.472(5)	C(3)-C(7)	1.502(5)
C(4)-C(8)	1.447(5)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9800	C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-C(15)	1.424(5)
C(11)-C(12)	1.437(5)	C(11)-C(16)	1.506(5)
C(12)-C(13)	1.422(6)	C(12)-C(17)	1.501(6)
C(13)-C(14)	1.438(6)	C(13)-C(18)	1.519(6)
C(14)-C(15)	1.446(6)	C(14)-C(19)	1.502(6)
C(15)-C(20)	1.506(5)	C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800	C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800	C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800	C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-C(23)	1.46(1)	C(21)-C(22)	1.49(1)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-C(25)#2	1.409(8)	C(24)-C(25)	1.409(8)
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800		
C(2)-Ru(1)-C(3)	39.2(1)	C(2)-Ru(1)-C(14)	152.9(2)
C(3)-Ru(1)-C(14)	121.3(2)	C(2)-Ru(1)-C(13)	120.4(1)
C(3)-Ru(1)-C(13)	111.5(1)	C(14)-Ru(1)-C(13)	38.8(2)
C(2)-Ru(1)-C(12)	110.7(2)	C(3)-Ru(1)-C(12)	130.0(1)
C(14)-Ru(1)-C(12)	64.7(2)	C(13)-Ru(1)-C(12)	38.2(2)
C(2)-Ru(1)-C(11)	130.1(2)	C(3)-Ru(1)-C(11)	166.2(1)
C(14)-Ru(1)-C(11)	64.4(2)	C(13)-Ru(1)-C(11)	64.1(2)
C(12)-Ru(1)-C(11)	38.5(1)	C(2)-Ru(1)-C(15)	166.1(2)
C(3)-Ru(1)-C(15)	154.0(2)	C(14)-Ru(1)-C(15)	38.9(2)
C(13)-Ru(1)-C(15)	64.6(1)	C(12)-Ru(1)-C(15)	64.4(1)
C(11)-Ru(1)-C(15)	38.0(1)	C(2)-Ru(1)-C(4)	66.6(1)
C(3)-Ru(1)-C(4)	39.6(1)	C(14)-Ru(1)-C(4)	111.1(1)
C(13)-Ru(1)-C(4)	130.4(2)	C(12)-Ru(1)-C(4)	166.4(1)
C(11)-Ru(1)-C(4)	153.3(1)	C(15)-Ru(1)-C(4)	121.3(1)
C(2)-Ru(1)-C(1)	39.4(1)	C(3)-Ru(1)-C(1)	66.7(1)
C(14)-Ru(1)-C(1)	167.3(1)	C(13)-Ru(1)-C(1)	151.1(2)
C(12)-Ru(1)-C(1)	119.1(2)	C(11)-Ru(1)-C(1)	110.2(2)

C(15)-Ru(1)-C(1)	129.9(1)	C(4)-Ru(1)-C(1)	68.1(1)
C(2)-Ru(1)-P(1)	63.5(1)	C(3)-Ru(1)-P(1)	63.7(1)
C(14)-Ru(1)-P(1)	132.9(1)	C(13)-Ru(1)-P(1)	168.2(1)
C(12)-Ru(1)-P(1)	153.2(1)	C(11)-Ru(1)-P(1)	123.1(1)
C(15)-Ru(1)-P(1)	114.4(1)	C(4)-Ru(1)-P(1)	38.9(1)
C(1)-Ru(1)-P(1)	39.0(1)	O(1)#5-K(1)-O(5)#6	104.5(1)
O(1)#5-K(1)-O(1)	84.28(8)	O(5)#6-K(1)-O(1)	170.6(1)
O(1)#5-K(1)-O(6)	101.2(1)	O(5)#6-K(1)-O(6)	80.9(1)
O(1)-K(1)-O(6)	94.3(1)	O(1)#5-K(1)-O(7)	106.48(7)
O(5)#6-K(1)-O(7)	94.9(1)	O(1)-K(1)-O(7)	85.6(1)
O(6)-K(1)-O(7)	152.1(1)	O(1)#5-K(1)-O(2)	155.53(8)
O(5)#6-K(1)-O(2)	98.5(1)	O(1)-K(1)-O(2)	72.34(8)
O(6)-K(1)-O(2)	74.1(1)	O(7)-K(1)-O(2)	79.39(8)
O(1)#5-K(1)-P(1)	103.78(6)	O(5)#6-K(1)-P(1)	148.14(8)
O(1)-K(1)-P(1)	22.57(6)	O(6)-K(1)-P(1)	79.48(8)
O(7)-K(1)-P(1)	90.91(8)	O(2)-K(1)-P(1)	51.90(6)
O(1)#5-K(1)-P(1)#5	15.13(6)	O(5)#6-K(1)-P(1)#5	93.90(7)
O(1)-K(1)-P(1)#5	95.34(6)	O(6)-K(1)-P(1)#5	110.65(8)
O(7)-K(1)-P(1)#5	97.09(5)	O(2)-K(1)-P(1)#5	167.33(6)
P(1)-K(1)-P(1)#5	116.45(3)	O(1)#5-K(1)-K(1)#5	42.88(6)
O(5)#6-K(1)-K(1)#5	147.24(8)	O(1)-K(1)-K(1)#5	41.41(6)
O(6)-K(1)-K(1)#5	100.4(1)	O(7)-K(1)-K(1)#5	97.81(4)
O(2)-K(1)-K(1)#5	113.43(6)	P(1)-K(1)-K(1)#5	61.76(3)
P(1)#5-K(1)-K(1)#5	54.68(3)	O(1)#5-K(1)-K(1)#2	91.82(7)
O(5)#6-K(1)-K(1)#2	63.51(7)	O(1)-K(1)-K(1)#2	120.35(7)
O(6)-K(1)-K(1)#2	144.15(8)	O(7)-K(1)-K(1)#2	38.93(7)
O(2)-K(1)-K(1)#2	106.01(7)	P(1)-K(1)-K(1)#2	129.75(2)
P(1)#5-K(1)-K(1)#2	77.31(3)	K(1)#5-K(1)-K(1)#2	111.51(4)
O(1)-P(1)-C(4)	121.3(2)	O(1)-P(1)-C(1)	121.1(2)
C(4)-P(1)-C(1)	88.3(2)	O(1)-P(1)-Ru(1)	166.1(1)
C(4)-P(1)-Ru(1)	51.4(1)	C(1)-P(1)-Ru(1)	51.5(1)
O(1)-P(1)-K(1)	43.2(1)	C(4)-P(1)-K(1)	164.5(1)
C(1)-P(1)-K(1)	100.0(1)	Ru(1)-P(1)-K(1)	143.14(4)
O(1)-P(1)-K(1)#5	26.9(1)	C(4)-P(1)-K(1)#5	102.3(1)
C(1)-P(1)-K(1)#5	145.3(1)	Ru(1)-P(1)-K(1)#5	153.23(4)
K(1)-P(1)-K(1)#5	63.55(3)	O(1)-P(1)-H(1P)	109(2)
C(4)-P(1)-H(1P)	109(2)	C(1)-P(1)-H(1P)	107(2)
Ru(1)-P(1)-H(1P)	85(2)	K(1)-P(1)-H(1P)	82(2)
K(1)#5-P(1)-H(1P)	101(2)	P(1)-O(1)-K(1)#5	138.0(2)
P(1)-O(1)-K(1)	114.3(1)	K(1)#5-O(1)-K(1)	95.72(8)
C(5)-O(2)-C(9)	115.3(3)	C(5)-O(2)-K(1)	134.5(2)
C(9)-O(2)-K(1)	99.8(3)	C(8)-O(4)-C(10)	115.4(3)
C(8)-O(5)-K(1)#6	156.0(3)	C(21)-O(6)-K(1)	163.8(5)
C(24)-O(7)-K(1)	128.93(7)	C(24)-O(7)-K(1)#2	128.93(7)
K(1)-O(7)-K(1)#2	102.1(2)	C(5)-C(1)-C(2)	124.5(3)
C(5)-C(1)-P(1)	123.6(3)	C(2)-C(1)-P(1)	110.7(3)
C(5)-C(1)-Ru(1)	120.1(3)	C(2)-C(1)-Ru(1)	67.6(2)
P(1)-C(1)-Ru(1)	89.5(2)	C(3)-C(2)-C(1)	111.2(3)
C(3)-C(2)-C(6)	123.8(3)	C(1)-C(2)-C(6)	124.7(3)
C(3)-C(2)-Ru(1)	70.7(2)	C(1)-C(2)-Ru(1)	73.0(2)
C(6)-C(2)-Ru(1)	128.5(3)	C(2)-C(3)-C(4)	110.1(3)
C(2)-C(3)-C(7)	123.6(3)	C(4)-C(3)-C(7)	126.1(3)
C(2)-C(3)-Ru(1)	70.1(2)	C(4)-C(3)-Ru(1)	72.5(2)
C(7)-C(3)-Ru(1)	128.4(3)	C(8)-C(4)-C(3)	129.8(3)
C(8)-C(4)-P(1)	118.0(3)	C(3)-C(4)-P(1)	110.9(3)
C(8)-C(4)-Ru(1)	121.1(3)	C(3)-C(4)-Ru(1)	67.9(2)
P(1)-C(4)-Ru(1)	89.6(2)	O(3)-C(5)-O(2)	120.3(3)
O(3)-C(5)-C(1)	129.4(4)	O(2)-C(5)-C(1)	110.2(3)
C(2)-C(6)-H(6A)	109.5	C(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(3)-C(7)-H(7A)	109.5	C(3)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(3)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
O(5)-C(8)-O(4)	121.2(4)	O(5)-C(8)-C(4)	123.4(3)
O(4)-C(8)-C(4)	115.4(3)	O(2)-C(9)-H(9A)	109.5
O(2)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
O(2)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	O(4)-C(10)-H(10A)	109.5
O(4)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
O(4)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(15)-C(11)-C(12)	108.7(3)
C(15)-C(11)-C(16)	126.3(3)	C(12)-C(11)-C(16)	125.0(3)
C(15)-C(11)-Ru(1)	71.0(2)	C(12)-C(11)-Ru(1)	70.6(2)
C(16)-C(11)-Ru(1)	125.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	107.6(3)
C(13)-C(12)-C(17)	127.2(4)	C(11)-C(12)-C(17)	125.2(4)
C(13)-C(12)-Ru(1)	70.3(2)	C(11)-C(12)-Ru(1)	70.9(2)
C(17)-C(12)-Ru(1)	126.1(3)	C(12)-C(13)-C(14)	108.6(3)
C(12)-C(13)-C(18)	126.8(4)	C(14)-C(13)-C(18)	124.5(4)
C(12)-C(13)-Ru(1)	71.5(2)	C(14)-C(13)-Ru(1)	70.6(2)
C(18)-C(13)-Ru(1)	126.1(3)	C(13)-C(14)-C(15)	107.4(3)
C(13)-C(14)-C(19)	127.3(4)	C(15)-C(14)-C(19)	125.2(4)
C(13)-C(14)-Ru(1)	70.6(2)	C(15)-C(14)-Ru(1)	71.4(2)
C(19)-C(14)-Ru(1)	126.3(3)	C(11)-C(15)-C(14)	107.7(3)
C(11)-C(15)-C(20)	126.7(4)	C(14)-C(15)-C(20)	125.5(4)
C(11)-C(15)-Ru(1)	70.9(2)	C(14)-C(15)-Ru(1)	69.8(2)
C(20)-C(15)-Ru(1)	128.0(3)	C(11)-C(16)-H(16A)	109.5

C(11)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(12)-C(17)-H(17A)	109.5
C(12)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(12)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(13)-C(18)-H(18A)	109.5
C(13)-C(18)-H(18B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(13)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(15)-C(20)-H(20A)	109.5
C(15)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(15)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	O(6)-C(21)-C(23)	122.8(6)
O(6)-C(21)-C(22)	121.7(7)	C(23)-C(21)-C(22)	115.6(6)
C(21)-C(22)-H(22A)	109.5	C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-C(23)-H(23A)	109.5	C(21)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(21)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(7)-C(24)-C(25)#2	131.8(4)	O(7)-C(24)-C(25)	131.8(4)
C(25)#2-C(24)-C(25)	96(1)	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5		

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z	2: -x, y, -z+1/2	3: x+1/2, y+1/2, z
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2	5: -x, -y, -z	6: x, -y, z-1/2
7: -x+1/2, -y+1/2, -z	8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2	

C.4. IV-51

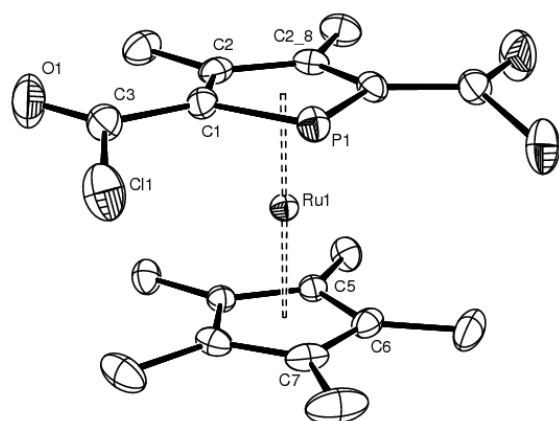


Table 1. Crystal data for em335

Compound	em335
Molecular formula	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ O ₂ PRu
Molecular weight	472.29
Crystal habit	Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.16x0.02
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbnm
a(Å)	7.637(1)
b(Å)	15.408(1)
c(Å)	15.873(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1867.8(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.680
F(000)	952
μ(cm ⁻¹)	1.219
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7113 min, 0.9760 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.01
HKL ranges	-6 10 ; -21 19 ; -22 22
Reflections measured	13281
Unique data	2804
Rint	0.0332
Reflections used	2360
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	120
Reflections / parameter	19
wR2	0.0597

R1	0.0251
Weights a, b	0.0253 ; 0.5804
GoF	1.059
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.593(0.076) / -0.758(0.076)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em335

Ru(1)-C(5)#8	2.186(2)	Ru(1)-C(5)	2.186(2)
Ru(1)-C(7)	2.187(3)	Ru(1)-C(6)#8	2.188(2)
Ru(1)-C(6)	2.188(2)	Ru(1)-C(1)#8	2.192(2)
Ru(1)-C(1)	2.192(2)	Ru(1)-C(2)#8	2.217(2)
Ru(1)-C(2)	2.217(2)	Ru(1)-P(1)	2.3747(7)
Cl(1)-C(3)	1.820(2)	P(1)-C(1)#8	1.791(2)
P(1)-C(1)	1.791(2)	O(1)-C(3)	1.175(2)
C(1)-C(2)	1.445(2)	C(1)-C(3)	1.466(2)
C(2)-C(2)#8	1.434(3)	C(2)-C(4)	1.505(2)
C(5)-C(5)#8	1.436(3)	C(5)-C(6)	1.438(2)
C(5)-C(8)	1.503(2)	C(6)-C(7)	1.430(2)
C(6)-C(9)	1.501(3)	C(7)-C(6)#8	1.430(2)
C(7)-C(10)	1.504(3)		
C(5)#8-Ru(1)-C(5)	38.33(8)	C(5)#8-Ru(1)-C(7)	64.07(7)
C(5)-Ru(1)-C(7)	64.07(7)	C(5)#8-Ru(1)-C(6)#8	38.40(6)
C(5)-Ru(1)-C(6)#8	64.18(6)	C(7)-Ru(1)-C(6)#8	38.18(6)
C(5)#8-Ru(1)-C(6)	64.18(6)	C(5)-Ru(1)-C(6)	38.40(6)
C(7)-Ru(1)-C(6)	38.18(6)	C(6)#8-Ru(1)-C(6)	64.1(1)
C(5)#8-Ru(1)-C(1)#8	155.38(6)	C(5)-Ru(1)-C(1)#8	122.61(6)
C(7)-Ru(1)-C(1)#8	128.87(6)	C(6)#8-Ru(1)-C(1)#8	164.32(6)
C(6)-Ru(1)-C(1)#8	111.40(7)	C(5)#8-Ru(1)-C(1)	122.61(6)
C(5)-Ru(1)-C(1)	155.38(6)	C(7)-Ru(1)-C(1)	128.87(6)
C(6)#8-Ru(1)-C(1)	111.40(7)	C(6)-Ru(1)-C(1)	164.32(6)
C(1)#8-Ru(1)-C(1)	68.6(1)	C(5)#8-Ru(1)-C(2)#8	122.29(6)
C(5)-Ru(1)-C(2)#8	108.78(6)	C(7)-Ru(1)-C(2)#8	161.11(4)
C(6)#8-Ru(1)-C(2)#8	157.02(7)	C(6)-Ru(1)-C(2)#8	125.30(7)
C(1)#8-Ru(1)-C(2)#8	38.26(6)	C(1)-Ru(1)-C(2)#8	65.12(6)
C(5)#8-Ru(1)-C(2)	108.78(6)	C(5)-Ru(1)-C(2)	122.29(6)
C(7)-Ru(1)-C(2)	161.11(4)	C(6)#8-Ru(1)-C(2)	125.30(7)
C(6)-Ru(1)-C(2)	157.02(7)	C(1)#8-Ru(1)-C(2)	65.12(6)
C(1)-Ru(1)-C(2)	38.26(6)	C(2)#8-Ru(1)-C(2)	37.7(1)
C(5)#8-Ru(1)-P(1)	158.08(4)	C(5)-Ru(1)-P(1)	158.08(4)
C(7)-Ru(1)-P(1)	106.74(7)	C(6)#8-Ru(1)-P(1)	122.04(4)
C(6)-Ru(1)-P(1)	122.04(4)	C(1)#8-Ru(1)-P(1)	45.97(4)
C(1)-Ru(1)-P(1)	45.97(4)	C(2)#8-Ru(1)-P(1)	73.21(5)
C(2)-Ru(1)-P(1)	73.21(5)	C(1)#8-P(1)-C(1)	87.2(1)
C(1)#8-P(1)-Ru(1)	61.62(5)	C(1)-P(1)-Ru(1)	61.62(5)
C(2)-C(1)-C(3)	122.1(2)	C(2)-C(1)-P(1)	115.3(1)
C(3)-C(1)-P(1)	122.5(1)	C(2)-C(1)-Ru(1)	71.8(1)
C(3)-C(1)-Ru(1)	123.3(1)	P(1)-C(1)-Ru(1)	72.41(6)
C(2)#8-C(2)-C(1)	111.0(1)	C(2)#8-C(2)-C(4)	123.2(1)
C(1)-C(2)-C(4)	125.7(2)	C(2)#8-C(2)-Ru(1)	71.14(4)
C(1)-C(2)-Ru(1)	69.9(1)	C(4)-C(2)-Ru(1)	127.6(1)
O(1)-C(3)-C(1)	129.8(2)	O(1)-C(3)-Cl(1)	117.7(2)
C(1)-C(3)-Cl(1)	112.5(1)	C(5)#8-C(5)-C(6)	107.9(1)
C(5)#8-C(5)-C(8)	126.3(1)	C(6)-C(5)-C(8)	125.7(2)
C(5)#8-C(5)-Ru(1)	70.83(4)	C(6)-C(5)-Ru(1)	70.8(1)
C(8)-C(5)-Ru(1)	126.4(1)	C(7)-C(6)-C(5)	107.9(2)
C(7)-C(6)-C(9)	126.4(2)	C(5)-C(6)-C(9)	125.5(2)
C(7)-C(6)-Ru(1)	70.9(1)	C(5)-C(6)-Ru(1)	70.8(1)
C(9)-C(6)-Ru(1)	127.2(1)	C(6)-C(7)-C(6)#8	108.4(2)
C(6)-C(7)-C(10)	125.8(1)	C(6)#8-C(7)-C(10)	125.8(1)
C(6)-C(7)-Ru(1)	70.9(1)	C(6)#8-C(7)-Ru(1)	70.9(1)
C(10)-C(7)-Ru(1)	124.2(2)		

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: x+1/2, -y+1/2, -z 3: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
 4: -x, -y, z+1/2 5: -x, -y, -z 6: -x-1/2, y-1/2, z
 7: x-1/2, -y-1/2, z-1/2 8: x, y, -z-1/2

C.5. IV-67

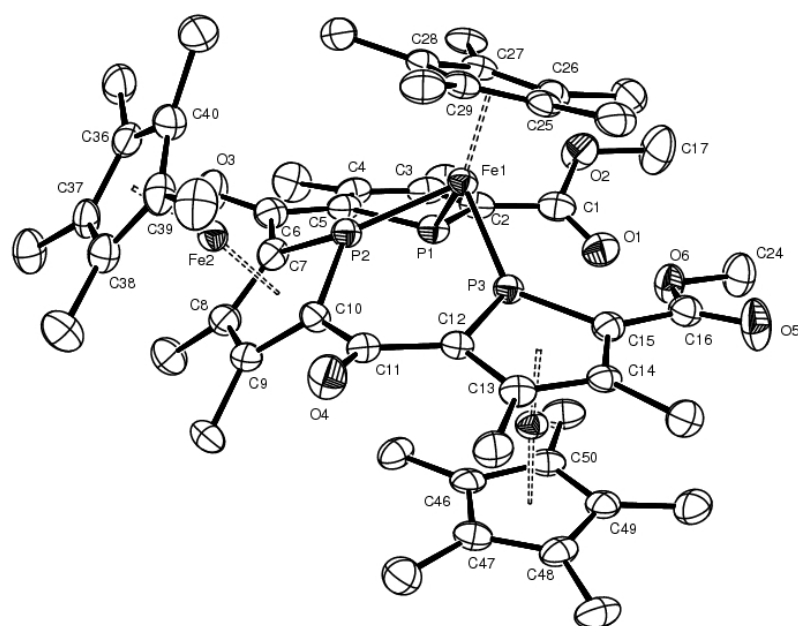


Table 1. Crystal data for em457

Compound	em457
Molecular formula	$C_{54}H_{69}Fe_3O_6P_3, C_4H_8O$
Molecular weight	1146.66
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.14x0.06
Crystal system	orthorhombic
Space group	Fdd2
a(Å)	51.061(2)
b(Å)	29.860(1)
c(Å)	14.048(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	21418.7(19)
Z	16
d(g·cm ⁻³)	1.422
F(000)	9664
μ (cm ⁻¹)	0.944
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8484 min, 0.9455 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.01
HKL ranges	-48 60 ; -30 35 ; -15 16
Reflections measured	35079
Unique data	9064
Rint	0.0496

Reflections used	7772
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	663
Reflections / parameter	11
wR2	0.0939
R1	0.0352
Flack's parameter	-0.037(12)
Weights a, b	0.0525 ; 0.0000
GoF	1.063
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.374(0.091) / -0.361(0.091)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em457

Fe(1)-C(29)	2.085(4)	Fe(1)-C(28)	2.094(4)
Fe(1)-C(25)	2.112(3)	Fe(1)-P(2)	2.149(1)
Fe(1)-C(26)	2.150(4)	Fe(1)-C(27)	2.153(4)
Fe(1)-P(3)	2.192(1)	Fe(1)-P(1)	2.276(1)
Fe(2)-C(37)	2.059(4)	Fe(2)-C(9)	2.071(4)
Fe(2)-C(38)	2.082(4)	Fe(2)-C(39)	2.086(4)
Fe(2)-C(36)	2.097(4)	Fe(2)-C(8)	2.098(4)
Fe(2)-C(10)	2.130(4)	Fe(2)-C(7)	2.155(4)
Fe(2)-C(40)	2.164(4)	Fe(2)-P(2)	2.292(1)
Fe(3)-C(15)	2.048(4)	Fe(3)-C(46)	2.076(3)
Fe(3)-C(47)	2.076(4)	Fe(3)-C(50)	2.080(4)
Fe(3)-C(49)	2.091(4)	Fe(3)-C(14)	2.094(3)
Fe(3)-C(48)	2.096(4)	Fe(3)-C(13)	2.119(4)
Fe(3)-C(12)	2.128(4)	Fe(3)-P(3)	2.236(1)
P(1)-C(2)	1.750(4)	P(1)-C(5)	1.781(4)
P(2)-C(7)	1.752(4)	P(2)-C(10)	1.759(4)
P(3)-C(15)	1.803(4)	P(3)-C(12)	1.821(4)
O(1)-C(1)	1.215(5)	O(2)-C(1)	1.355(5)
O(2)-C(17)	1.459(6)	O(3)-C(6)	1.234(5)
O(4)-C(11)	1.217(5)	O(5)-C(16)	1.208(5)
O(6)-C(16)	1.336(5)	O(6)-C(24)	1.442(5)
C(1)-C(2)	1.456(6)	C(2)-C(3)	1.401(6)
C(3)-C(4)	1.415(7)	C(3)-C(18)	1.514(6)
C(4)-C(5)	1.411(6)	C(4)-C(19)	1.527(6)
C(5)-C(6)	1.455(6)	C(6)-C(7)	1.506(6)
C(7)-C(8)	1.416(6)	C(8)-C(9)	1.433(6)
C(8)-C(20)	1.507(5)	C(9)-C(10)	1.420(5)
C(9)-C(21)	1.500(6)	C(10)-C(11)	1.505(6)
C(11)-C(12)	1.483(6)	C(12)-C(13)	1.436(5)
C(13)-C(14)	1.423(6)	C(13)-C(22)	1.508(6)
C(14)-C(15)	1.432(6)	C(14)-C(23)	1.515(5)
C(15)-C(16)	1.482(6)	C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800	C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(1)	0.9800
C(23)-H(2)	0.9800	C(23)-H(3)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800	C(25)-C(29)	1.411(6)
C(25)-C(26)	1.425(6)	C(25)-C(30)	1.526(5)
C(26)-C(27)	1.423(6)	C(26)-C(31)	1.496(6)
C(27)-C(28)	1.396(6)	C(27)-C(32)	1.487(5)
C(28)-C(29)	1.442(5)	C(28)-C(33)	1.498(6)
C(29)-C(34)	1.502(6)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800	C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800
C(36)-C(40)	1.429(6)	C(36)-C(37)	1.437(6)
C(36)-C(41)	1.502(6)	C(37)-C(38)	1.431(6)
C(37)-C(42)	1.489(6)	C(38)-C(39)	1.431(6)
C(38)-C(43)	1.487(6)	C(39)-C(40)	1.411(7)
C(39)-C(44)	1.521(6)	C(40)-C(45)	1.513(6)
C(41)-H(41A)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(41)-H(41C)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800

Annexe 1 : Données cristallographiques

C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(44)-H(44B)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-C(50)	1.434(6)
C(46)-C(47)	1.442(6)	C(46)-C(51)	1.497(6)
C(47)-C(48)	1.431(6)	C(47)-C(52)	1.488(6)
C(48)-C(49)	1.437(6)	C(48)-C(53)	1.504(6)
C(49)-C(50)	1.426(6)	C(49)-C(54)	1.503(6)
C(50)-C(55)	1.498(6)	C(51)-H(51A)	0.9800
C(51)-H(51B)	0.9800	C(51)-H(51C)	0.9800
C(52)-H(52A)	0.9800	C(52)-H(52B)	0.9800
C(52)-H(52C)	0.9800	C(53)-H(53A)	0.9800
C(53)-H(53B)	0.9800	C(53)-H(53C)	0.9800
C(54)-H(54A)	0.9800	C(54)-H(54B)	0.9800
C(54)-H(54C)	0.9800	C(55)-H(55A)	0.9800
C(55)-H(55B)	0.9800	C(55)-H(55C)	0.9800
O(7)-C(56)	1.34(1)	O(7)-C(59)	1.45(1)
C(56)-C(57)	1.43(1)	C(56)-H(56A)	0.9900
C(56)-H(56B)	0.9900	C(57)-C(58)	1.45(1)
C(57)-H(57A)	0.9900	C(57)-H(57B)	0.9900
C(58)-C(59)	1.40(2)	C(58)-H(58A)	0.9900
C(58)-H(58B)	0.9900	C(59)-H(59A)	0.9900
C(59)-H(59B)	0.9900		
C(29)-Fe(1)-C(28)	40.4(2)	C(29)-Fe(1)-C(25)	39.3(2)
C(28)-Fe(1)-C(25)	65.9(2)	C(29)-Fe(1)-P(2)	98.3(1)
C(28)-Fe(1)-P(2)	94.2(1)	C(25)-Fe(1)-P(2)	133.5(1)
C(29)-Fe(1)-C(26)	66.2(2)	C(28)-Fe(1)-C(26)	65.4(2)
C(25)-Fe(1)-C(26)	39.1(2)	P(2)-Fe(1)-C(26)	159.6(1)
C(29)-Fe(1)-C(27)	65.7(2)	C(28)-Fe(1)-C(27)	38.3(2)
C(25)-Fe(1)-C(27)	64.8(2)	P(2)-Fe(1)-C(27)	124.0(1)
C(26)-Fe(1)-C(27)	38.6(2)	C(29)-Fe(1)-P(3)	105.8(1)
C(28)-Fe(1)-P(3)	145.6(1)	C(25)-Fe(1)-P(3)	91.1(1)
P(2)-Fe(1)-P(3)	83.46(4)	C(26)-Fe(1)-P(3)	112.8(1)
C(27)-Fe(1)-P(3)	151.4(1)	C(29)-Fe(1)-P(1)	150.1(1)
C(28)-Fe(1)-P(1)	109.7(1)	C(25)-Fe(1)-P(1)	143.9(1)
P(2)-Fe(1)-P(1)	81.42(4)	C(26)-Fe(1)-P(1)	105.2(1)
C(27)-Fe(1)-P(1)	89.5(1)	P(3)-Fe(1)-P(1)	103.91(4)
C(37)-Fe(2)-C(9)	112.6(2)	C(37)-Fe(2)-C(38)	40.4(2)
C(9)-Fe(2)-C(38)	99.2(2)	C(37)-Fe(2)-C(39)	67.5(2)
C(9)-Fe(2)-C(39)	120.6(2)	C(38)-Fe(2)-C(39)	40.1(2)
C(37)-Fe(2)-C(36)	40.5(2)	C(9)-Fe(2)-C(36)	150.6(2)
C(38)-Fe(2)-C(36)	67.3(2)	C(39)-Fe(2)-C(36)	66.5(2)
C(37)-Fe(2)-C(8)	98.4(2)	C(9)-Fe(2)-C(8)	40.2(2)
C(38)-Fe(2)-C(8)	113.5(2)	C(39)-Fe(2)-C(8)	151.7(2)
C(36)-Fe(2)-C(8)	119.3(2)	C(37)-Fe(2)-C(10)	148.9(2)
C(9)-Fe(2)-C(10)	39.5(2)	C(38)-Fe(2)-C(10)	117.5(2)
C(39)-Fe(2)-C(10)	110.8(2)	C(36)-Fe(2)-C(10)	169.8(2)
C(8)-Fe(2)-C(10)	68.0(2)	C(37)-Fe(2)-C(7)	116.1(2)
C(9)-Fe(2)-C(7)	68.1(2)	C(38)-Fe(2)-C(7)	148.6(2)
C(39)-Fe(2)-C(7)	169.4(2)	C(36)-Fe(2)-C(7)	109.2(2)
C(8)-Fe(2)-C(7)	38.9(2)	C(10)-Fe(2)-C(7)	71.6(2)
C(37)-Fe(2)-C(40)	66.6(2)	C(9)-Fe(2)-C(40)	159.1(2)
C(38)-Fe(2)-C(40)	66.1(2)	C(39)-Fe(2)-C(40)	38.7(2)
C(36)-Fe(2)-C(40)	39.2(2)	C(8)-Fe(2)-C(40)	158.2(2)
C(10)-Fe(2)-C(40)	132.8(2)	C(7)-Fe(2)-C(40)	132.0(2)
C(37)-Fe(2)-P(2)	158.9(1)	C(9)-Fe(2)-P(2)	74.4(1)
C(38)-Fe(2)-P(2)	160.7(1)	C(39)-Fe(2)-P(2)	127.6(1)
C(36)-Fe(2)-P(2)	126.3(1)	C(8)-Fe(2)-P(2)	73.7(1)
C(10)-Fe(2)-P(2)	46.7(1)	C(7)-Fe(2)-P(2)	46.3(1)
C(40)-Fe(2)-P(2)	114.3(1)	C(15)-Fe(3)-C(46)	145.3(2)
C(15)-Fe(3)-C(47)	169.6(2)	C(46)-Fe(3)-C(47)	40.7(2)
C(15)-Fe(3)-C(50)	112.1(2)	C(46)-Fe(3)-C(50)	40.4(2)
C(47)-Fe(3)-C(50)	68.0(2)	C(15)-Fe(3)-C(49)	105.4(2)
C(46)-Fe(3)-C(49)	67.5(2)	C(47)-Fe(3)-C(49)	67.6(2)
C(50)-Fe(3)-C(49)	40.0(2)	C(15)-Fe(3)-C(14)	40.4(2)
C(46)-Fe(3)-C(14)	173.1(2)	C(47)-Fe(3)-C(14)	132.9(2)
C(50)-Fe(3)-C(14)	140.0(2)	C(49)-Fe(3)-C(14)	108.9(2)
C(15)-Fe(3)-C(48)	129.7(2)	C(46)-Fe(3)-C(48)	67.7(2)
C(47)-Fe(3)-C(48)	40.1(2)	C(50)-Fe(3)-C(48)	67.5(2)
C(49)-Fe(3)-C(48)	40.1(2)	C(14)-Fe(3)-C(48)	105.7(2)
C(15)-Fe(3)-C(13)	69.8(2)	C(46)-Fe(3)-C(13)	139.4(2)
C(47)-Fe(3)-C(13)	109.4(2)	C(50)-Fe(3)-C(13)	175.9(2)
C(49)-Fe(3)-C(13)	136.4(2)	C(14)-Fe(3)-C(13)	39.5(2)
C(48)-Fe(3)-C(13)	108.5(2)	C(15)-Fe(3)-C(12)	75.1(2)
C(46)-Fe(3)-C(12)	114.5(2)	C(47)-Fe(3)-C(12)	111.2(2)
C(50)-Fe(3)-C(12)	143.9(2)	C(49)-Fe(3)-C(12)	175.7(2)
C(14)-Fe(3)-C(12)	68.7(2)	C(48)-Fe(3)-C(12)	136.4(2)
C(13)-Fe(3)-C(12)	39.5(2)	C(15)-Fe(3)-P(3)	49.5(1)
C(46)-Fe(3)-P(3)	109.8(1)	C(47)-Fe(3)-P(3)	140.8(1)
C(50)-Fe(3)-P(3)	107.1(1)	C(49)-Fe(3)-P(3)	134.3(1)
C(14)-Fe(3)-P(3)	77.0(1)	C(48)-Fe(3)-P(3)	174.2(1)
C(13)-Fe(3)-P(3)	76.9(1)	C(12)-Fe(3)-P(3)	49.2(1)
C(2)-P(1)-C(5)	91.3(2)	C(2)-P(1)-Fe(1)	127.0(1)

C(5)-P(1)-Fe(1)	117.8(1)	C(7)-P(2)-C(10)	91.1(2)
C(7)-P(2)-Fe(1)	127.9(2)	C(10)-P(2)-Fe(1)	131.2(1)
C(7)-P(2)-Fe(2)	62.7(1)	C(10)-P(2)-Fe(2)	61.8(1)
Fe(1)-P(2)-Fe(2)	156.20(5)	C(15)-P(3)-C(12)	89.3(2)
C(15)-P(3)-Fe(1)	136.9(1)	C(12)-P(3)-Fe(1)	125.9(1)
C(15)-P(3)-Fe(3)	59.8(1)	C(12)-P(3)-Fe(3)	62.3(1)
Fe(1)-P(3)-Fe(3)	154.17(5)	C(1)-O(2)-C(17)	115.7(4)
C(16)-O(6)-C(24)	113.5(3)	O(1)-C(1)-O(2)	120.7(4)
O(1)-C(1)-C(2)	126.6(4)	O(2)-C(1)-C(2)	112.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	126.2(4)	C(3)-C(2)-P(1)	112.0(3)
C(1)-C(2)-P(1)	121.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	112.5(4)
C(2)-C(3)-C(18)	124.9(4)	C(4)-C(3)-C(18)	122.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	114.0(4)	C(5)-C(4)-C(19)	123.9(4)
C(3)-C(4)-C(19)	122.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)	125.6(4)
C(4)-C(5)-P(1)	109.7(3)	C(6)-C(5)-P(1)	124.4(3)
O(3)-C(6)-C(5)	124.8(4)	O(3)-C(6)-C(7)	121.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)	114.0(4)	C(8)-C(7)-C(6)	125.2(3)
C(8)-C(7)-P(2)	112.3(3)	C(6)-C(7)-P(2)	122.1(3)
C(8)-C(7)-Fe(2)	68.4(2)	C(6)-C(7)-Fe(2)	134.2(3)
P(2)-C(7)-Fe(2)	71.0(1)	C(7)-C(8)-C(9)	112.4(3)
C(7)-C(8)-C(20)	123.5(4)	C(9)-C(8)-C(20)	123.3(4)
C(7)-C(8)-Fe(2)	72.7(2)	C(9)-C(8)-Fe(2)	68.9(2)
C(20)-C(8)-Fe(2)	134.4(3)	C(10)-C(9)-C(8)	112.1(3)
C(10)-C(9)-C(21)	125.2(4)	C(8)-C(9)-C(21)	122.3(3)
C(10)-C(9)-Fe(2)	72.5(2)	C(8)-C(9)-Fe(2)	70.9(2)
C(21)-C(9)-Fe(2)	130.4(3)	C(9)-C(10)-C(11)	125.2(3)
C(9)-C(10)-P(2)	112.1(3)	C(11)-C(10)-P(2)	122.5(3)
C(9)-C(10)-Fe(2)	68.0(2)	C(11)-C(10)-Fe(2)	132.6(3)
P(2)-C(10)-Fe(2)	71.5(2)	O(4)-C(11)-C(12)	122.6(4)
O(4)-C(11)-C(10)	121.7(4)	C(12)-C(11)-C(10)	115.7(4)
C(13)-C(12)-C(11)	123.5(4)	C(13)-C(12)-P(3)	112.1(3)
C(11)-C(12)-P(3)	124.4(3)	C(13)-C(12)-Fe(3)	69.9(2)
C(11)-C(12)-Fe(3)	128.0(3)	P(3)-C(12)-Fe(3)	68.4(1)
C(14)-C(13)-C(12)	112.8(3)	C(14)-C(13)-C(22)	123.1(3)
C(12)-C(13)-C(22)	124.1(4)	C(14)-C(13)-Fe(3)	69.3(2)
C(12)-C(13)-Fe(3)	70.6(2)	C(22)-C(13)-Fe(3)	129.0(3)
C(13)-C(14)-C(15)	113.4(3)	C(13)-C(14)-C(23)	123.4(4)
C(15)-C(14)-C(23)	123.3(4)	C(13)-C(14)-Fe(3)	71.2(2)
C(15)-C(14)-Fe(3)	68.1(2)	C(23)-C(14)-Fe(3)	129.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	123.4(4)	C(14)-C(15)-P(3)	112.5(3)
C(16)-C(15)-P(3)	124.0(3)	C(14)-C(15)-Fe(3)	71.5(2)
C(16)-C(15)-Fe(3)	123.9(3)	P(3)-C(15)-Fe(3)	70.7(1)
O(5)-C(16)-O(6)	122.5(4)	O(5)-C(16)-C(15)	125.2(4)
O(6)-C(16)-C(15)	112.2(3)	O(2)-C(17)-H(17A)	109.5
O(2)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
O(2)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(3)-C(18)-H(18A)	109.5
C(3)-C(18)-H(18B)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(3)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(4)-C(19)-H(19A)	109.5
C(4)-C(19)-H(19B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	C(8)-C(20)-H(20A)	109.5
C(8)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(8)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(9)-C(21)-H(21A)	109.5
C(9)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(9)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(13)-C(22)-H(22A)	109.5
C(13)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(13)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(14)-C(23)-H(1)	109.5
C(14)-C(23)-H(2)	109.5	H(1)-C(23)-H(2)	109.5
C(14)-C(23)-H(3)	109.5	H(1)-C(23)-H(3)	109.5
H(2)-C(23)-H(3)	109.5	O(6)-C(24)-H(24A)	109.5
O(6)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
O(6)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(29)-C(25)-C(26)	109.4(3)
C(29)-C(25)-C(30)	124.8(4)	C(26)-C(25)-C(30)	125.2(4)
C(29)-C(25)-Fe(1)	69.4(2)	C(26)-C(25)-Fe(1)	71.9(2)
C(30)-C(25)-Fe(1)	132.0(3)	C(27)-C(26)-C(25)	106.6(4)
C(27)-C(26)-C(31)	126.6(4)	C(25)-C(26)-C(31)	125.8(4)
C(27)-C(26)-Fe(1)	70.8(2)	C(25)-C(26)-Fe(1)	69.0(2)
C(31)-C(26)-Fe(1)	133.9(3)	C(28)-C(27)-C(26)	109.0(3)
C(28)-C(27)-C(32)	124.7(4)	C(26)-C(27)-C(32)	125.9(4)
C(28)-C(27)-Fe(1)	68.5(2)	C(26)-C(27)-Fe(1)	70.6(2)
C(32)-C(27)-Fe(1)	132.5(3)	C(27)-C(28)-C(29)	108.4(4)
C(27)-C(28)-C(33)	124.1(4)	C(29)-C(28)-C(33)	127.3(4)
C(27)-C(28)-Fe(1)	73.1(2)	C(29)-C(28)-Fe(1)	69.5(2)
C(33)-C(28)-Fe(1)	126.7(3)	C(25)-C(29)-C(28)	106.6(4)
C(25)-C(29)-C(34)	125.3(4)	C(28)-C(29)-C(34)	128.1(4)
C(25)-C(29)-Fe(1)	71.4(2)	C(28)-C(29)-Fe(1)	70.1(2)
C(34)-C(29)-Fe(1)	124.5(3)	C(25)-C(30)-H(30A)	109.5
C(25)-C(30)-H(30B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(25)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	C(26)-C(31)-H(31A)	109.5
C(26)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5

C(26)–C(31)–H(31C)	109.5	H(31A)–C(31)–H(31C)	109.5
H(31B)–C(31)–H(31C)	109.5	C(27)–C(32)–H(32A)	109.5
C(27)–C(32)–H(32B)	109.5	H(32A)–C(32)–H(32B)	109.5
C(27)–C(32)–H(32C)	109.5	H(32A)–C(32)–H(32C)	109.5
H(32B)–C(32)–H(32C)	109.5	C(28)–C(33)–H(33A)	109.5
C(28)–C(33)–H(33B)	109.5	H(33A)–C(33)–H(33B)	109.5
C(28)–C(33)–H(33C)	109.5	H(33A)–C(33)–H(33C)	109.5
H(33B)–C(33)–H(33C)	109.5	C(29)–C(34)–H(34A)	109.5
C(29)–C(34)–H(34B)	109.5	H(34A)–C(34)–H(34B)	109.5
C(29)–C(34)–H(34C)	109.5	H(34A)–C(34)–H(34C)	109.5
H(34B)–C(34)–H(34C)	109.5	C(40)–C(36)–C(37)	108.0(4)
C(40)–C(36)–C(41)	126.1(4)	C(37)–C(36)–C(41)	125.5(4)
C(40)–C(36)–Fe(2)	73.0(2)	C(37)–C(36)–Fe(2)	68.4(2)
C(41)–C(36)–Fe(2)	129.3(3)	C(38)–C(37)–C(36)	107.7(3)
C(38)–C(37)–C(42)	127.0(4)	C(36)–C(37)–C(42)	124.8(4)
C(38)–C(37)–Fe(2)	70.7(2)	C(36)–C(37)–Fe(2)	71.2(2)
C(42)–C(37)–Fe(2)	130.0(3)	C(39)–C(38)–C(37)	107.2(4)
C(39)–C(38)–C(43)	125.4(4)	C(37)–C(38)–C(43)	126.9(4)
C(39)–C(38)–Fe(2)	70.1(2)	C(37)–C(38)–Fe(2)	68.9(2)
C(43)–C(38)–Fe(2)	132.9(3)	C(40)–C(39)–C(38)	109.2(4)
C(40)–C(39)–C(44)	125.7(4)	C(38)–C(39)–C(44)	124.8(4)
C(40)–C(39)–Fe(2)	73.6(3)	C(38)–C(39)–Fe(2)	69.8(2)
C(44)–C(39)–Fe(2)	127.8(3)	C(39)–C(40)–C(36)	107.6(4)
C(39)–C(40)–C(45)	125.8(4)	C(36)–C(40)–C(45)	124.5(4)
C(39)–C(40)–Fe(2)	67.7(2)	C(36)–C(40)–Fe(2)	67.9(2)
C(45)–C(40)–Fe(2)	142.7(3)	C(36)–C(41)–H(41A)	109.5
C(36)–C(41)–H(41B)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41B)	109.5
C(36)–C(41)–H(41C)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41C)	109.5
H(41B)–C(41)–H(41C)	109.5	C(37)–C(42)–H(42A)	109.5
C(37)–C(42)–H(42B)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42B)	109.5
C(37)–C(42)–H(42C)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42C)	109.5
H(42B)–C(42)–H(42C)	109.5	C(38)–C(43)–H(43A)	109.5
C(38)–C(43)–H(43B)	109.5	H(43A)–C(43)–H(43B)	109.5
C(38)–C(43)–H(43C)	109.5	H(43A)–C(43)–H(43C)	109.5
H(43B)–C(43)–H(43C)	109.5	C(39)–C(44)–H(44A)	109.5
C(39)–C(44)–H(44B)	109.5	H(44A)–C(44)–H(44B)	109.5
C(39)–C(44)–H(44C)	109.5	H(44A)–C(44)–H(44C)	109.5
H(44B)–C(44)–H(44C)	109.5	C(40)–C(45)–H(45A)	109.5
C(40)–C(45)–H(45B)	109.5	H(45A)–C(45)–H(45B)	109.5
C(40)–C(45)–H(45C)	109.5	H(45A)–C(45)–H(45C)	109.5
H(45B)–C(45)–H(45C)	109.5	C(50)–C(46)–C(47)	107.8(4)
C(50)–C(46)–C(51)	124.3(4)	C(47)–C(46)–C(51)	127.8(4)
C(50)–C(46)–Fe(3)	70.0(2)	C(47)–C(46)–Fe(3)	69.7(2)
C(51)–C(46)–Fe(3)	129.0(3)	C(48)–C(47)–C(46)	107.9(4)
C(48)–C(47)–C(52)	125.5(4)	C(46)–C(47)–C(52)	126.5(4)
C(48)–C(47)–Fe(3)	70.7(2)	C(46)–C(47)–Fe(3)	69.7(2)
C(52)–C(47)–Fe(3)	128.0(3)	C(47)–C(48)–C(49)	107.9(4)
C(47)–C(48)–C(53)	126.8(4)	C(49)–C(48)–C(53)	125.2(4)
C(47)–C(48)–Fe(3)	69.2(2)	C(49)–C(48)–Fe(3)	69.7(2)
C(53)–C(48)–Fe(3)	128.9(3)	C(50)–C(49)–C(48)	108.2(4)
C(50)–C(49)–C(54)	126.6(4)	C(48)–C(49)–C(54)	125.0(4)
C(50)–C(49)–Fe(3)	69.6(2)	C(48)–C(49)–Fe(3)	70.1(2)
C(54)–C(49)–Fe(3)	129.2(3)	C(49)–C(50)–C(46)	108.1(4)
C(49)–C(50)–C(55)	127.7(4)	C(46)–C(50)–C(55)	124.0(4)
C(49)–C(50)–Fe(3)	70.4(2)	C(46)–C(50)–Fe(3)	69.7(2)
C(55)–C(50)–Fe(3)	128.3(3)	C(46)–C(51)–H(51A)	109.5
C(46)–C(51)–H(51B)	109.5	H(51A)–C(51)–H(51B)	109.5
C(46)–C(51)–H(51C)	109.5	H(51A)–C(51)–H(51C)	109.5
H(51B)–C(51)–H(51C)	109.5	C(47)–C(52)–H(52A)	109.5
C(47)–C(52)–H(52B)	109.5	H(52A)–C(52)–H(52B)	109.5
C(47)–C(52)–H(52C)	109.5	H(52A)–C(52)–H(52C)	109.5
H(52B)–C(52)–H(52C)	109.5	C(48)–C(53)–H(53A)	109.5
C(48)–C(53)–H(53B)	109.5	H(53A)–C(53)–H(53B)	109.5
C(48)–C(53)–H(53C)	109.5	H(53A)–C(53)–H(53C)	109.5
H(53B)–C(53)–H(53C)	109.5	C(49)–C(54)–H(54A)	109.5
C(49)–C(54)–H(54B)	109.5	H(54A)–C(54)–H(54B)	109.5
C(49)–C(54)–H(54C)	109.5	H(54A)–C(54)–H(54C)	109.5
H(54B)–C(54)–H(54C)	109.5	C(50)–C(55)–H(55A)	109.5
C(50)–C(55)–H(55B)	109.5	H(55A)–C(55)–H(55B)	109.5
C(50)–C(55)–H(55C)	109.5	H(55A)–C(55)–H(55C)	109.5
H(55B)–C(55)–H(55C)	109.5	C(56)–O(7)–C(59)	107.1(8)
O(7)–C(56)–C(57)	111.2(8)	O(7)–C(56)–H(56A)	109.4
C(57)–C(56)–H(56A)	109.4	O(7)–C(56)–H(56B)	109.4
C(57)–C(56)–H(56B)	109.4	H(56A)–C(56)–H(56B)	108.0
C(56)–C(57)–C(58)	104.7(8)	C(56)–C(57)–H(57A)	110.8
C(58)–C(57)–H(57A)	110.8	C(56)–C(57)–H(57B)	110.8
C(58)–C(57)–H(57B)	110.8	H(57A)–C(57)–H(57B)	108.9
C(59)–C(58)–C(57)	106(1)	C(59)–C(58)–H(58A)	110.4
C(57)–C(58)–H(58A)	110.4	C(59)–C(58)–H(58B)	110.4
C(57)–C(58)–H(58B)	110.4	H(58A)–C(58)–H(58B)	108.6
C(58)–C(59)–O(7)	107.2(7)	C(58)–C(59)–H(59A)	110.3
O(7)–C(59)–H(59A)	110.3	C(58)–C(59)–H(59B)	110.3
O(7)–C(59)–H(59B)	110.3	H(59A)–C(59)–H(59B)	108.5

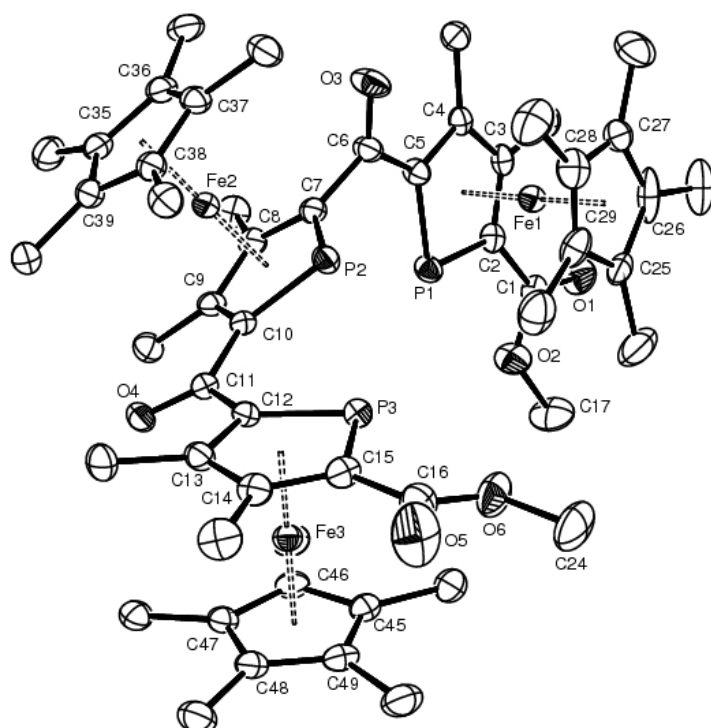
C.6. *Rac*-IV-68

Table 1. Crystal data for em460

Compound	em460
Molecular formula	$C_{54}H_{69}Fe_3O_6P_3 \cdot 2(C_6H_6)$
Molecular weight	1230.77
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.18
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	12.928(1)
b(Å)	13.968(1)
c(Å)	17.892(1)
$\alpha(^{\circ})$	91.088(1)
$\beta(^{\circ})$	105.335(1)
$\gamma(^{\circ})$	104.466(1)
V(Å ³)	3004.5(4)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.360
F(000)	1296
μ (cm ⁻¹)	0.846
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8491 min, 0.8627 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.26
HKL ranges	-15 15 ; -16 16 ; -21 21
Reflections measured	35046

Unique data	10809
Rint	0.0404
Reflections used	7462
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	726
Reflections / parameter	10
wR2	0.1765
R1	0.0582
Weights a, b	0.1020 ; 1.2041
GoF	1.055
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.360(0.081) / -0.600(0.081)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em460

Fe(1)–C(26)	2.034(5)	Fe(1)–C(25)	2.053(4)
Fe(1)–C(27)	2.059(5)	Fe(1)–C(2)	2.063(4)
Fe(1)–C(29)	2.067(5)	Fe(1)–C(3)	2.069(4)
Fe(1)–C(28)	2.076(5)	Fe(1)–C(4)	2.078(4)
Fe(1)–C(5)	2.087(4)	Fe(1)–P(1)	2.284(1)
Fe(2)–C(38)	2.060(4)	Fe(2)–C(9)	2.061(4)
Fe(2)–C(10)	2.063(4)	Fe(2)–C(37)	2.066(4)
Fe(2)–C(36)	2.070(4)	Fe(2)–C(7)	2.072(4)
Fe(2)–C(8)	2.082(4)	Fe(2)–C(35)	2.084(4)
Fe(2)–C(39)	2.086(4)	Fe(2)–P(2)	2.257(1)
Fe(3)–C(45)	2.056(4)	Fe(3)–C(46)	2.056(4)
Fe(3)–C(15)	2.058(4)	Fe(3)–C(13)	2.065(4)
Fe(3)–C(49)	2.071(4)	Fe(3)–C(14)	2.074(4)
Fe(3)–C(47)	2.075(4)	Fe(3)–C(12)	2.083(4)
Fe(3)–C(48)	2.083(4)	Fe(3)–P(3)	2.269(1)
P(1)–C(2)	1.784(4)	P(1)–C(5)	1.797(4)
P(2)–C(7)	1.774(5)	P(2)–C(10)	1.789(4)
P(3)–C(12)	1.795(4)	P(3)–C(15)	1.798(5)
O(1)–C(1)	1.190(5)	O(2)–C(1)	1.336(6)
O(2)–C(17)	1.464(6)	O(3)–C(6)	1.228(5)
O(4)–C(11)	1.228(5)	O(5)–C(16)	1.191(7)
O(6)–C(16)	1.341(6)	O(6)–C(24)	1.469(6)
C(1)–C(2)	1.485(6)	C(2)–C(3)	1.428(6)
C(3)–C(4)	1.424(6)	C(3)–C(18)	1.509(6)
C(4)–C(5)	1.444(6)	C(4)–C(19)	1.506(6)
C(5)–C(6)	1.475(6)	C(6)–C(7)	1.497(6)
C(7)–C(8)	1.429(6)	C(8)–C(9)	1.421(6)
C(8)–C(20)	1.516(6)	C(9)–C(10)	1.447(6)
C(9)–C(21)	1.516(6)	C(10)–C(11)	1.493(6)
C(11)–C(12)	1.503(6)	C(12)–C(13)	1.429(6)
C(13)–C(14)	1.421(6)	C(13)–C(22)	1.523(6)
C(14)–C(15)	1.412(6)	C(14)–C(23)	1.514(6)
C(15)–C(16)	1.482(7)	C(17)–H(17A)	0.9800
C(17)–H(17B)	0.9800	C(17)–H(17C)	0.9800
C(18)–H(18A)	0.9800	C(18)–H(18B)	0.9800
C(18)–H(18C)	0.9800	C(19)–H(19A)	0.9800
C(19)–H(19B)	0.9800	C(19)–H(19C)	0.9800
C(20)–H(20A)	0.9800	C(20)–H(20B)	0.9800
C(20)–H(20C)	0.9800	C(21)–H(21A)	0.9800
C(21)–H(21B)	0.9800	C(21)–H(21C)	0.9800
C(22)–H(22A)	0.9800	C(22)–H(22B)	0.9800
C(22)–H(22C)	0.9800	C(23)–H(23A)	0.9800
C(23)–H(23B)	0.9800	C(23)–H(23C)	0.9800
C(24)–H(24A)	0.9800	C(24)–H(24B)	0.9800
C(24)–H(24C)	0.9800	C(25)–C(29)	1.395(7)
C(25)–C(26)	1.491(8)	C(25)–C(30)	1.509(7)
C(26)–C(27)	1.459(8)	C(26)–C(31)	1.489(7)
C(27)–C(28)	1.356(7)	C(27)–C(32)	1.522(7)
C(28)–C(29)	1.343(7)	C(28)–C(33)	1.529(7)
C(29)–C(34)	1.548(8)	C(30)–H(30A)	0.9800
C(30)–H(30B)	0.9800	C(30)–H(30C)	0.9800
C(31)–H(31A)	0.9800	C(31)–H(31B)	0.9800
C(31)–H(31C)	0.9800	C(32)–H(32A)	0.9800
C(32)–H(32B)	0.9800	C(32)–H(32C)	0.9800
C(33)–H(33A)	0.9800	C(33)–H(33B)	0.9800
C(33)–H(33C)	0.9800	C(34)–H(34A)	0.9800
C(34)–H(34B)	0.9800	C(34)–H(34C)	0.9800
C(35)–C(39)	1.428(6)	C(35)–C(36)	1.445(6)
C(35)–C(40)	1.475(7)	C(36)–C(37)	1.417(7)
C(36)–C(41)	1.508(6)	C(37)–C(38)	1.435(6)
C(37)–C(42)	1.488(6)	C(38)–C(39)	1.436(6)
C(38)–C(43)	1.484(7)	C(39)–C(44)	1.492(6)

Annexe 1 : Données cristallographiques

C(40)-H(40A)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9800
C(40)-H(40C)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9800
C(41)-H(41B)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(42)-H(42A)	0.9800	C(42)-H(42B)	0.9800
C(42)-H(42C)	0.9800	C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9800
C(44)-H(44A)	0.9800	C(44)-H(44B)	0.9800
C(44)-H(44C)	0.9800	C(45)-C(46)	1.435(6)
C(45)-C(49)	1.436(6)	C(45)-C(50)	1.506(6)
C(46)-C(47)	1.436(6)	C(46)-C(51)	1.499(7)
C(47)-C(48)	1.417(6)	C(47)-C(52)	1.509(6)
C(48)-C(49)	1.417(6)	C(48)-C(53)	1.499(6)
C(49)-C(54)	1.511(7)	C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800	C(50)-H(50C)	0.9800
C(51)-H(51A)	0.9800	C(51)-H(51B)	0.9800
C(51)-H(51C)	0.9800	C(52)-H(52A)	0.9800
C(52)-H(52B)	0.9800	C(52)-H(52C)	0.9800
C(53)-H(53A)	0.9800	C(53)-H(53B)	0.9800
C(53)-H(53C)	0.9800	C(54)-H(54A)	0.9800
C(54)-H(54B)	0.9800	C(54)-H(54C)	0.9800
C(55)-C(60)	1.36(1)	C(55)-C(56)	1.40(1)
C(55)-H(55)	0.9500	C(56)-C(57)	1.42(2)
C(56)-H(56)	0.9500	C(57)-C(58)	1.36(2)
C(57)-H(57)	0.9500	C(58)-C(59)	1.32(1)
C(58)-H(58)	0.9500	C(59)-C(60)	1.40(1)
C(59)-H(59)	0.9500	C(60)-H(60)	0.9500
C(61)-C(66)	1.332(8)	C(61)-C(62)	1.37(1)
C(61)-H(61)	0.9500	C(62)-C(63)	1.38(1)
C(62)-H(62)	0.9500	C(63)-C(64)	1.34(1)
C(63)-H(63)	0.9500	C(64)-C(65)	1.33(1)
C(64)-H(64)	0.9500	C(65)-C(66)	1.37(1)
C(65)-H(65)	0.9500	C(66)-H(66)	0.9500
C(26)-Fe(1)-C(25)	42.8(2)	C(26)-Fe(1)-C(27)	41.8(2)
C(25)-Fe(1)-C(27)	68.6(2)	C(26)-Fe(1)-C(2)	113.0(2)
C(25)-Fe(1)-C(2)	109.5(2)	C(27)-Fe(1)-C(2)	146.3(2)
C(26)-Fe(1)-C(29)	68.0(2)	C(25)-Fe(1)-C(29)	39.6(2)
C(27)-Fe(1)-C(29)	64.4(2)	C(2)-Fe(1)-C(29)	136.2(2)
C(26)-Fe(1)-C(3)	106.5(2)	C(25)-Fe(1)-C(3)	133.2(2)
C(27)-Fe(1)-C(3)	115.1(2)	C(2)-Fe(1)-C(3)	40.5(2)
C(29)-Fe(1)-C(3)	172.8(2)	C(26)-Fe(1)-C(28)	68.2(2)
C(25)-Fe(1)-C(28)	66.8(2)	C(27)-Fe(1)-C(28)	38.3(2)
C(2)-Fe(1)-C(28)	173.7(2)	C(29)-Fe(1)-C(28)	37.8(2)
C(3)-Fe(1)-C(28)	145.8(2)	C(26)-Fe(1)-C(4)	127.8(2)
C(25)-Fe(1)-C(4)	170.1(2)	C(27)-Fe(1)-C(4)	106.2(2)
C(2)-Fe(1)-C(4)	69.7(2)	C(29)-Fe(1)-C(4)	146.9(2)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.2(2)	C(28)-Fe(1)-C(4)	114.9(2)
C(26)-Fe(1)-C(5)	165.2(2)	C(25)-Fe(1)-C(5)	149.3(2)
C(27)-Fe(1)-C(5)	125.8(2)	C(2)-Fe(1)-C(5)	73.9(2)
C(29)-Fe(1)-C(5)	116.9(2)	C(3)-Fe(1)-C(5)	69.7(2)
C(28)-Fe(1)-C(5)	106.5(2)	C(4)-Fe(1)-C(5)	40.6(2)
C(26)-Fe(1)-P(1)	146.0(2)	C(25)-Fe(1)-P(1)	110.3(1)
C(27)-Fe(1)-P(1)	165.6(2)	C(2)-Fe(1)-P(1)	48.1(1)
C(29)-Fe(1)-P(1)	105.1(2)	C(3)-Fe(1)-P(1)	76.7(1)
C(28)-Fe(1)-P(1)	127.4(2)	C(4)-Fe(1)-P(1)	76.9(1)
C(5)-Fe(1)-P(1)	48.3(1)	C(38)-Fe(2)-C(9)	139.1(2)
C(38)-Fe(2)-C(10)	110.8(2)	C(9)-Fe(2)-C(10)	41.1(2)
C(38)-Fe(2)-C(37)	40.7(2)	C(9)-Fe(2)-C(37)	177.9(2)
C(10)-Fe(2)-C(37)	140.5(2)	C(38)-Fe(2)-C(36)	67.7(2)
C(9)-Fe(2)-C(36)	138.2(2)	C(10)-Fe(2)-C(36)	176.6(2)
C(37)-Fe(2)-C(36)	40.1(2)	C(38)-Fe(2)-C(7)	142.0(2)
C(9)-Fe(2)-C(7)	69.8(2)	C(10)-Fe(2)-C(7)	74.2(2)
C(37)-Fe(2)-C(7)	111.5(2)	C(36)-Fe(2)-C(7)	108.9(2)
C(38)-Fe(2)-C(8)	177.7(2)	C(9)-Fe(2)-C(8)	40.1(2)
C(10)-Fe(2)-C(8)	69.9(2)	C(37)-Fe(2)-C(8)	140.0(2)
C(36)-Fe(2)-C(8)	111.5(2)	C(7)-Fe(2)-C(8)	40.2(2)
C(38)-Fe(2)-C(35)	68.1(2)	C(9)-Fe(2)-C(35)	109.6(2)
C(10)-Fe(2)-C(35)	136.1(2)	C(37)-Fe(2)-C(35)	68.3(2)
C(36)-Fe(2)-C(35)	40.7(2)	C(7)-Fe(2)-C(35)	135.2(2)
C(8)-Fe(2)-C(35)	109.8(2)	C(38)-Fe(2)-C(39)	40.5(2)
C(9)-Fe(2)-C(39)	110.5(2)	C(10)-Fe(2)-C(39)	109.3(2)
C(37)-Fe(2)-C(39)	68.1(2)	C(36)-Fe(2)-C(39)	67.5(2)
C(7)-Fe(2)-C(39)	175.2(2)	C(8)-Fe(2)-C(39)	137.2(2)
C(35)-Fe(2)-C(39)	40.0(2)	C(38)-Fe(2)-P(2)	105.4(1)
C(9)-Fe(2)-P(2)	77.5(1)	C(10)-Fe(2)-P(2)	48.7(1)
C(37)-Fe(2)-P(2)	104.5(1)	C(36)-Fe(2)-P(2)	134.4(1)
C(7)-Fe(2)-P(2)	48.1(1)	C(8)-Fe(2)-P(2)	76.7(1)
C(35)-Fe(2)-P(2)	172.6(1)	C(39)-Fe(2)-P(2)	136.6(1)
C(45)-Fe(3)-C(46)	40.9(2)	C(45)-Fe(3)-C(15)	116.8(2)
C(46)-Fe(3)-C(15)	151.5(2)	C(45)-Fe(3)-C(13)	170.7(2)
C(46)-Fe(3)-C(13)	130.7(2)	C(15)-Fe(3)-C(13)	69.3(2)
C(45)-Fe(3)-C(49)	40.7(2)	C(46)-Fe(3)-C(49)	68.3(2)
C(15)-Fe(3)-C(49)	106.6(2)	C(13)-Fe(3)-C(49)	146.7(2)
C(45)-Fe(3)-C(14)	148.9(2)	C(46)-Fe(3)-C(14)	168.2(2)
C(15)-Fe(3)-C(14)	40.0(2)	C(13)-Fe(3)-C(14)	40.1(2)
C(49)-Fe(3)-C(14)	115.6(2)	C(45)-Fe(3)-C(47)	68.2(2)

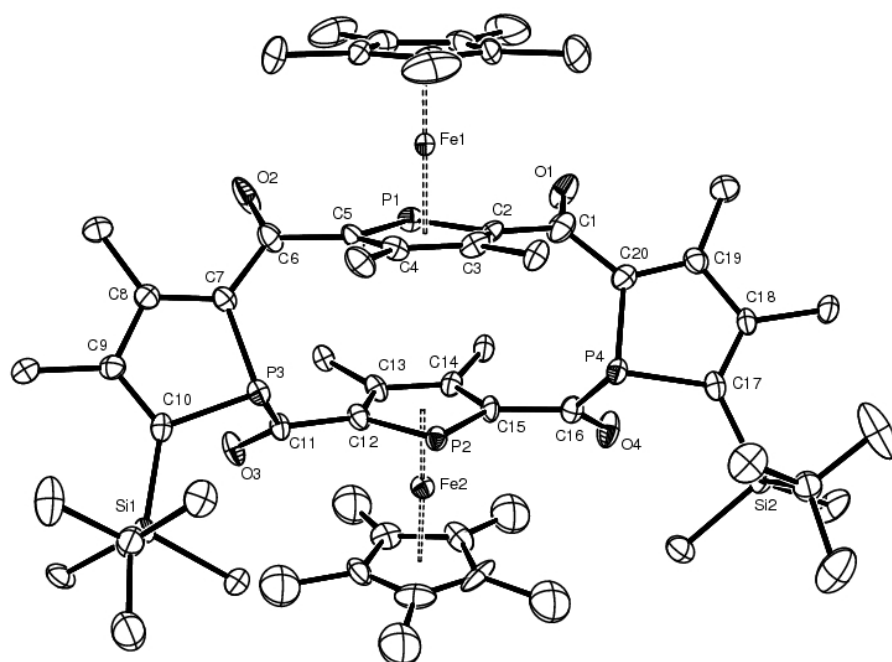
C(46)-Fe(3)-C(47)	40.7(2)	C(15)-Fe(3)-C(47)	165.2(2)
C(13)-Fe(3)-C(47)	107.8(2)	C(49)-Fe(3)-C(47)	67.4(2)
C(14)-Fe(3)-C(47)	128.9(2)	C(45)-Fe(3)-C(12)	132.6(2)
C(46)-Fe(3)-C(12)	107.7(2)	C(15)-Fe(3)-C(12)	74.0(2)
C(13)-Fe(3)-C(12)	40.3(2)	C(49)-Fe(3)-C(12)	172.9(2)
C(14)-Fe(3)-C(12)	69.5(2)	C(47)-Fe(3)-C(12)	113.7(2)
C(45)-Fe(3)-C(48)	67.8(2)	C(46)-Fe(3)-C(48)	67.8(2)
C(15)-Fe(3)-C(48)	127.1(2)	C(13)-Fe(3)-C(48)	114.9(2)
C(49)-Fe(3)-C(48)	39.9(2)	C(14)-Fe(3)-C(48)	107.4(2)
C(47)-Fe(3)-C(48)	39.8(2)	C(12)-Fe(3)-C(48)	145.1(2)
C(45)-Fe(3)-P(3)	101.6(1)	C(46)-Fe(3)-P(3)	110.2(1)
C(15)-Fe(3)-P(3)	48.8(1)	C(13)-Fe(3)-P(3)	77.0(1)
C(49)-Fe(3)-P(3)	126.5(1)	C(14)-Fe(3)-P(3)	77.0(1)
C(47)-Fe(3)-P(3)	145.8(1)	C(12)-Fe(3)-P(3)	48.5(1)
C(48)-Fe(3)-P(3)	166.3(1)	C(2)-P(1)-C(5)	88.4(2)
C(2)-P(1)-Fe(1)	59.5(1)	C(5)-P(1)-Fe(1)	60.1(1)
C(7)-P(2)-C(10)	88.8(2)	C(7)-P(2)-Fe(2)	60.5(1)
C(10)-P(2)-Fe(2)	60.0(1)	C(12)-P(3)-C(15)	87.8(2)
C(12)-P(3)-Fe(3)	60.3(1)	C(15)-P(3)-Fe(3)	59.5(1)
C(1)-O(2)-C(17)	115.4(4)	C(16)-O(6)-C(24)	114.7(5)
O(1)-C(1)-O(2)	122.9(4)	O(1)-C(1)-C(2)	127.1(5)
O(2)-C(1)-C(2)	110.0(4)	C(3)-C(2)-C(1)	124.5(4)
C(3)-C(2)-P(1)	114.3(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.0(3)
C(3)-C(2)-Fe(1)	70.0(2)	C(1)-C(2)-Fe(1)	121.8(3)
P(1)-C(2)-Fe(1)	72.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	112.1(4)
C(4)-C(3)-C(18)	122.3(4)	C(2)-C(3)-C(18)	125.5(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.3(2)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.6(2)
C(18)-C(3)-Fe(1)	130.1(3)	C(3)-C(4)-C(5)	111.7(4)
C(3)-C(4)-C(19)	124.3(4)	C(5)-C(4)-C(19)	123.8(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.6(2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	70.1(2)
C(19)-C(4)-Fe(1)	131.9(3)	C(4)-C(5)-C(6)	125.1(4)
C(4)-C(5)-P(1)	113.5(3)	C(6)-C(5)-P(1)	121.4(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.4(2)	C(6)-C(5)-Fe(1)	124.5(3)
P(1)-C(5)-Fe(1)	71.6(2)	O(3)-C(6)-C(5)	122.4(4)
O(3)-C(6)-C(7)	121.7(4)	C(5)-C(6)-C(7)	115.9(3)
C(8)-C(7)-C(6)	123.8(4)	C(8)-C(7)-P(2)	114.2(3)
C(6)-C(7)-P(2)	121.7(3)	C(8)-C(7)-Fe(2)	70.2(2)
C(6)-C(7)-Fe(2)	132.4(3)	P(2)-C(7)-Fe(2)	71.4(2)
C(9)-C(8)-C(7)	112.1(4)	C(9)-C(8)-C(20)	124.4(4)
C(7)-C(8)-C(20)	123.5(4)	C(9)-C(8)-Fe(2)	69.1(2)
C(7)-C(8)-Fe(2)	69.5(2)	C(20)-C(8)-Fe(2)	127.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)	111.7(4)	C(8)-C(9)-C(21)	122.5(4)
C(10)-C(9)-C(21)	125.7(4)	C(8)-C(9)-Fe(2)	70.7(2)
C(10)-C(9)-Fe(2)	69.5(2)	C(21)-C(9)-Fe(2)	130.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)	121.8(4)	C(9)-C(10)-P(2)	113.2(3)
C(11)-C(10)-P(2)	124.8(3)	C(9)-C(10)-Fe(2)	69.4(2)
C(11)-C(10)-Fe(2)	123.4(3)	P(2)-C(10)-Fe(2)	71.3(1)
O(4)-C(11)-C(10)	119.2(4)	O(4)-C(11)-C(12)	120.6(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.9(4)
C(13)-C(12)-P(3)	113.4(3)	C(11)-C(12)-P(3)	124.2(3)
C(13)-C(12)-Fe(3)	69.2(2)	C(11)-C(12)-Fe(3)	121.6(3)
P(3)-C(12)-Fe(3)	71.2(1)	C(14)-C(13)-C(12)	112.5(4)
C(14)-C(13)-C(22)	122.0(4)	C(12)-C(13)-C(22)	125.3(4)
C(14)-C(13)-Fe(3)	70.2(2)	C(12)-C(13)-Fe(3)	70.5(2)
C(22)-C(13)-Fe(3)	130.9(3)	C(15)-C(14)-C(13)	111.8(4)
C(15)-C(14)-C(23)	125.2(4)	C(13)-C(14)-C(23)	123.0(4)
C(15)-C(14)-Fe(3)	69.4(2)	C(13)-C(14)-Fe(3)	69.6(2)
C(23)-C(14)-Fe(3)	129.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	122.9(4)
C(14)-C(15)-P(3)	114.5(3)	C(16)-C(15)-P(3)	122.7(4)
C(14)-C(15)-Fe(3)	70.6(3)	C(16)-C(15)-Fe(3)	126.2(3)
P(3)-C(15)-Fe(3)	71.7(2)	O(5)-C(16)-O(6)	121.4(5)
O(5)-C(16)-C(15)	126.6(5)	O(6)-C(16)-C(15)	111.9(5)
O(2)-C(17)-H(17A)	109.5	O(2)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	O(2)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(3)-C(18)-H(18A)	109.5	C(3)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(3)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(4)-C(19)-H(19A)	109.5	C(4)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	C(4)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(8)-C(20)-H(20A)	109.5	C(8)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(8)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(9)-C(21)-H(21A)	109.5	C(9)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(9)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(13)-C(22)-H(22A)	109.5	C(13)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(13)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(14)-C(23)-H(23A)	109.5	C(14)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(14)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(6)-C(24)-H(24A)	109.5	O(6)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	O(6)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(29)-C(25)-C(26)	105.2(4)	C(29)-C(25)-C(30)	129.9(5)

C(26)–C(25)–C(30)	124.8(5)	C(29)–C(25)–Fe(1)	70.8(3)
C(26)–C(25)–Fe(1)	67.9(3)	C(30)–C(25)–Fe(1)	126.2(4)
C(27)–C(26)–C(31)	129.2(6)	C(27)–C(26)–C(25)	103.5(4)
C(31)–C(26)–C(25)	127.1(6)	C(27)–C(26)–Fe(1)	70.1(3)
C(31)–C(26)–Fe(1)	128.1(4)	C(25)–C(26)–Fe(1)	69.3(2)
C(28)–C(27)–C(26)	109.8(5)	C(28)–C(27)–C(32)	126.8(5)
C(26)–C(27)–C(32)	123.4(5)	C(28)–C(27)–Fe(1)	71.6(3)
C(26)–C(27)–Fe(1)	68.2(3)	C(32)–C(27)–Fe(1)	127.0(4)
C(29)–C(28)–C(27)	109.2(5)	C(29)–C(28)–C(33)	126.1(5)
C(27)–C(28)–C(33)	124.4(5)	C(29)–C(28)–Fe(1)	70.7(3)
C(27)–C(28)–Fe(1)	70.2(3)	C(33)–C(28)–Fe(1)	130.3(4)
C(28)–C(29)–C(25)	112.3(5)	C(28)–C(29)–C(34)	127.2(5)
C(25)–C(29)–C(34)	120.5(5)	C(28)–C(29)–Fe(1)	71.5(3)
C(25)–C(29)–Fe(1)	69.7(3)	C(34)–C(29)–Fe(1)	128.4(4)
C(25)–C(30)–H(30A)	109.5	C(25)–C(30)–H(30B)	109.5
H(30A)–C(30)–H(30B)	109.5	C(25)–C(30)–H(30C)	109.5
H(30A)–C(30)–H(30C)	109.5	H(30B)–C(30)–H(30C)	109.5
C(26)–C(31)–H(31A)	109.5	C(26)–C(31)–H(31B)	109.5
H(31A)–C(31)–H(31B)	109.5	C(26)–C(31)–H(31C)	109.5
H(31A)–C(31)–H(31C)	109.5	H(31B)–C(31)–H(31C)	109.5
C(27)–C(32)–H(32A)	109.5	C(27)–C(32)–H(32B)	109.5
H(32A)–C(32)–H(32B)	109.5	C(27)–C(32)–H(32C)	109.5
H(32A)–C(32)–H(32C)	109.5	H(32B)–C(32)–H(32C)	109.5
C(28)–C(33)–H(33A)	109.5	C(28)–C(33)–H(33B)	109.5
H(33A)–C(33)–H(33B)	109.5	C(28)–C(33)–H(33C)	109.5
H(33A)–C(33)–H(33C)	109.5	H(33B)–C(33)–H(33C)	109.5
C(29)–C(34)–H(34A)	109.5	C(29)–C(34)–H(34B)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34B)	109.5	C(29)–C(34)–H(34C)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34C)	109.5	H(34B)–C(34)–H(34C)	109.5
C(39)–C(35)–C(36)	107.0(4)	C(39)–C(35)–C(40)	125.9(4)
C(36)–C(35)–C(40)	127.0(4)	C(39)–C(35)–Fe(2)	70.0(2)
C(36)–C(35)–Fe(2)	69.1(2)	C(40)–C(35)–Fe(2)	128.1(3)
C(37)–C(36)–C(35)	109.0(4)	C(37)–C(36)–C(41)	126.0(4)
C(35)–C(36)–C(41)	125.0(5)	C(37)–C(36)–Fe(2)	69.8(2)
C(35)–C(36)–Fe(2)	70.2(2)	C(41)–C(36)–Fe(2)	128.1(3)
C(36)–C(37)–C(38)	107.6(4)	C(36)–C(37)–C(42)	126.4(4)
C(38)–C(37)–C(42)	126.0(4)	C(36)–C(37)–Fe(2)	70.1(2)
C(38)–C(37)–Fe(2)	69.4(2)	C(42)–C(37)–Fe(2)	126.8(3)
C(37)–C(38)–C(39)	108.1(4)	C(37)–C(38)–C(43)	125.9(4)
C(39)–C(38)–C(43)	125.9(4)	C(37)–C(38)–Fe(2)	69.9(2)
C(39)–C(38)–Fe(2)	70.7(2)	C(43)–C(38)–Fe(2)	126.9(3)
C(35)–C(39)–C(38)	108.3(4)	C(35)–C(39)–C(44)	125.1(4)
C(38)–C(39)–C(44)	126.6(4)	C(35)–C(39)–Fe(2)	69.9(2)
C(38)–C(39)–Fe(2)	68.8(2)	C(44)–C(39)–Fe(2)	128.9(3)
C(35)–C(40)–H(40A)	109.5	C(35)–C(40)–H(40B)	109.5
H(40A)–C(40)–H(40B)	109.5	C(35)–C(40)–H(40C)	109.5
H(40A)–C(40)–H(40C)	109.5	H(40B)–C(40)–H(40C)	109.5
C(36)–C(41)–H(41A)	109.5	C(36)–C(41)–H(41B)	109.5
H(41A)–C(41)–H(41B)	109.5	C(36)–C(41)–H(41C)	109.5
H(41A)–C(41)–H(41C)	109.5	H(41B)–C(41)–H(41C)	109.5
C(37)–C(42)–H(42A)	109.5	C(37)–C(42)–H(42B)	109.5
H(42A)–C(42)–H(42B)	109.5	C(37)–C(42)–H(42C)	109.5
H(42A)–C(42)–H(42C)	109.5	H(42B)–C(42)–H(42C)	109.5
C(38)–C(43)–H(43A)	109.5	C(38)–C(43)–H(43B)	109.5
H(43A)–C(43)–H(43B)	109.5	C(38)–C(43)–H(43C)	109.5
H(43A)–C(43)–H(43C)	109.5	H(43B)–C(43)–H(43C)	109.5
C(39)–C(44)–H(44A)	109.5	C(39)–C(44)–H(44B)	109.5
H(44A)–C(44)–H(44B)	109.5	C(39)–C(44)–H(44C)	109.5
H(44A)–C(44)–H(44C)	109.5	H(44B)–C(44)–H(44C)	109.5
C(46)–C(45)–C(49)	107.7(4)	C(46)–C(45)–C(50)	125.3(4)
C(49)–C(45)–C(50)	127.0(4)	C(46)–C(45)–Fe(3)	69.6(2)
C(49)–C(45)–Fe(3)	70.2(2)	C(50)–C(45)–Fe(3)	126.6(3)
C(45)–C(46)–C(47)	107.5(4)	C(45)–C(46)–C(51)	125.8(4)
C(47)–C(46)–C(51)	126.6(4)	C(45)–C(46)–Fe(3)	69.6(2)
C(47)–C(46)–Fe(3)	70.4(2)	C(51)–C(46)–Fe(3)	128.4(3)
C(48)–C(47)–C(46)	108.1(4)	C(48)–C(47)–C(52)	126.3(4)
C(46)–C(47)–C(52)	125.5(4)	C(48)–C(47)–Fe(3)	70.4(2)
C(46)–C(47)–Fe(3)	68.9(2)	C(52)–C(47)–Fe(3)	129.3(3)
C(49)–C(48)–C(47)	108.7(4)	C(49)–C(48)–C(53)	125.2(4)
C(47)–C(48)–C(53)	126.1(4)	C(49)–C(48)–Fe(3)	69.6(2)
C(47)–C(48)–Fe(3)	69.8(2)	C(53)–C(48)–Fe(3)	128.4(3)
C(48)–C(49)–C(45)	108.0(4)	C(48)–C(49)–C(54)	126.5(4)
C(45)–C(49)–C(54)	125.4(4)	C(48)–C(49)–Fe(3)	70.5(2)
C(45)–C(49)–Fe(3)	69.0(2)	C(54)–C(49)–Fe(3)	128.1(3)
C(45)–C(50)–H(50A)	109.5	C(45)–C(50)–H(50B)	109.5
H(50A)–C(50)–H(50B)	109.5	C(45)–C(50)–H(50C)	109.5
H(50A)–C(50)–H(50C)	109.5	H(50B)–C(50)–H(50C)	109.5
C(46)–C(51)–H(51A)	109.5	C(46)–C(51)–H(51B)	109.5
H(51A)–C(51)–H(51B)	109.5	C(46)–C(51)–H(51C)	109.5
H(51A)–C(51)–H(51C)	109.5	H(51B)–C(51)–H(51C)	109.5
C(47)–C(52)–H(52A)	109.5	C(47)–C(52)–H(52B)	109.5
H(52A)–C(52)–H(52B)	109.5	C(47)–C(52)–H(52C)	109.5
H(52A)–C(52)–H(52C)	109.5	H(52B)–C(52)–H(52C)	109.5
C(48)–C(53)–H(53A)	109.5	C(48)–C(53)–H(53B)	109.5
H(53A)–C(53)–H(53B)	109.5	C(48)–C(53)–H(53C)	109.5
H(53A)–C(53)–H(53C)	109.5	H(53B)–C(53)–H(53C)	109.5
C(49)–C(54)–H(54A)	109.5	C(49)–C(54)–H(54B)	109.5

H (54A) –C (54) –H (54B)	109.5	C (49) –C (54) –H (54C)	109.5
H (54A) –C (54) –H (54C)	109.5	H (54B) –C (54) –H (54C)	109.5
C (60) –C (55) –C (56)	121 (1)	C (60) –C (55) –H (55)	119.7
C (56) –C (55) –H (55)	119.7	C (55) –C (56) –C (57)	117 (1)
C (55) –C (56) –H (56)	121.6	C (57) –C (56) –H (56)	121.6
C (58) –C (57) –C (56)	120 (1)	C (58) –C (57) –H (57)	120.1
C (56) –C (57) –H (57)	120.1	C (59) –C (58) –C (57)	123 (1)
C (59) –C (58) –H (58)	118.5	C (57) –C (58) –H (58)	118.5
C (58) –C (59) –C (60)	119 (1)	C (58) –C (59) –H (59)	120.7
C (60) –C (59) –H (59)	120.7	C (55) –C (60) –C (59)	121 (1)
C (55) –C (60) –H (60)	119.5	C (59) –C (60) –H (60)	119.5
C (66) –C (61) –C (62)	117.3 (6)	C (66) –C (61) –H (61)	121.3
C (62) –C (61) –H (61)	121.3	C (61) –C (62) –C (63)	120.3 (6)
C (61) –C (62) –H (62)	119.9	C (63) –C (62) –H (62)	119.9
C (64) –C (63) –C (62)	120.0 (7)	C (64) –C (63) –H (63)	120.0
C (62) –C (63) –H (63)	120.0	C (65) –C (64) –C (63)	120.2 (7)
C (65) –C (64) –H (64)	119.9	C (63) –C (64) –H (64)	119.9
C (64) –C (65) –C (66)	119.4 (6)	C (64) –C (65) –H (65)	120.3
C (66) –C (65) –H (65)	120.3	C (61) –C (66) –C (65)	122.5 (7)
C (61) –C (66) –H (66)	118.8	C (65) –C (66) –H (66)	118.8

D. Chapitre V

D.1. V-25



(Deux molécules dans l'unité asymétrique)

Table 1. Crystal data for em463

Compound	em463
Molecular formula	$C_{60}H_{84}Fe_2O_4P_4Si_2$
Molecular weight	580.52
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.16x0.06
Crystal system	orthorhombic
Space group	$Pca2_1$
$a(\text{\AA})$	23.209(1)
$b(\text{\AA})$	25.099(1)
$c(\text{\AA})$	20.610(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	12005.8(9)
Z	16
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.285
$F(000)$	4928
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.674
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8883 min, 0.9607 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
$T(\text{K})$	150(1)

Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-30 25 ; -32 30 ; -26 19
Reflections measured	90852
Unique data	25709
Rint	0.0408
Reflections used	16505
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1331
Reflections / parameter	12
wR2	0.1730
R1	0.0566
Flack's parameter	0.0(4)
Weights a, b	0.0974 ; 1.0595
GoF	1.036
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.164(0.024) / -0.115(0.024)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em463

Fe(1)-C(41)	2.055(8)	Fe(1)-C(42)	2.07(1)
Fe(1)-C(45)	2.061(8)	Fe(1)-C(43)	2.072(8)
Fe(1)-C(3)	2.066(8)	Fe(1)-C(4)	2.088(8)
Fe(1)-C(2)	2.105(8)	Fe(1)-C(44)	2.11(1)
Fe(1)-C(5)	2.103(8)	Fe(1)-P(1)	2.257(3)
Fe(2)-C(54)	2.035(8)	Fe(2)-C(14)	2.047(8)
Fe(2)-C(13)	2.058(8)	Fe(2)-C(55)	2.062(8)
Fe(2)-C(53)	2.051(8)	Fe(2)-C(51)	2.063(8)
Fe(2)-C(15)	2.072(7)	Fe(2)-C(12)	2.088(8)
Fe(2)-C(52)	2.092(6)	Fe(2)-P(2)	2.331(3)
P(1)-C(5)	1.784(8)	P(1)-C(2)	1.798(7)
P(2)-C(15)	1.761(7)	P(2)-C(12)	1.777(8)
P(3)-C(10)	1.809(7)	P(3)-C(7)	1.830(8)
P(3)-C(11)	1.888(8)	P(4)-C(17)	1.790(7)
P(4)-C(20)	1.811(8)	P(4)-C(16)	1.89(1)
Si(1)-C(10)	1.872(8)	Si(1)-C(29)	1.879(7)
Si(1)-C(31)	1.89(1)	Si(1)-C(30)	1.899(8)
Si(2)-C(35)	1.887(8)	Si(2)-C(17)	1.90(1)
Si(2)-C(36)	1.886(7)	Si(2)-C(37)	1.90(1)
O(1)-C(1)	1.22(1)	O(2)-C(6)	1.208(8)
O(3)-C(11)	1.22(1)	O(4)-C(16)	1.25(1)
C(1)-C(2)	1.47(1)	C(1)-C(20)	1.50(1)
C(2)-C(3)	1.46(1)	C(3)-C(4)	1.41(1)
C(3)-C(21)	1.51(1)	C(4)-C(5)	1.46(1)
C(4)-C(22)	1.47(1)	C(5)-C(6)	1.51(1)
C(6)-C(7)	1.47(1)	C(7)-C(8)	1.37(1)
C(8)-C(9)	1.45(1)	C(8)-C(23)	1.50(1)
C(9)-C(10)	1.37(1)	C(9)-C(24)	1.50(1)
C(11)-C(12)	1.52(1)	C(12)-C(13)	1.44(1)
C(13)-C(14)	1.44(1)	C(13)-C(25)	1.50(1)
C(14)-C(15)	1.43(1)	C(14)-C(26)	1.50(1)
C(15)-C(16)	1.52(1)	C(17)-C(18)	1.34(1)
C(18)-C(19)	1.46(1)	C(18)-C(27)	1.50(1)
C(19)-C(20)	1.36(1)	C(19)-C(28)	1.51(1)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600	C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600	C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9600	C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600	C(24)-H(24A)	0.9600
C(24)-H(24B)	0.9600	C(24)-H(24C)	0.9600
C(25)-H(25A)	0.9601	C(25)-H(25B)	0.9601
C(25)-H(25C)	0.9600	C(26)-H(26A)	0.9601
C(26)-H(26B)	0.9601	C(26)-H(26C)	0.9601
C(27)-H(27A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600
C(28)-H(28B)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600
C(29)-H(29A)	0.9600	C(29)-H(29B)	0.9600
C(29)-H(29C)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600
C(30)-H(30B)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600
C(31)-C(33)	1.50(1)	C(31)-C(34)	1.50(1)
C(31)-C(32)	1.54(1)	C(32)-H(32A)	0.9600
C(32)-H(32B)	0.9600	C(32)-H(32C)	0.9600
C(33)-H(33A)	0.9601	C(33)-H(33B)	0.9601

C(33)-H(33C)	0.9601	C(34)-H(34A)	0.9602
C(34)-H(34B)	0.9602	C(34)-H(34C)	0.9602
C(35)-H(35A)	0.9600	C(35)-H(35B)	0.9600
C(35)-H(35C)	0.9600	C(36)-H(36A)	0.9600
C(36)-H(36B)	0.9600	C(36)-H(36C)	0.9600
C(37)-C(38)	1.50(1)	C(37)-C(39)	1.52(1)
C(37)-C(40)	1.52(1)	C(38)-H(38A)	0.9603
C(38)-H(38B)	0.9603	C(38)-H(38C)	0.9603
C(39)-H(39A)	0.9601	C(39)-H(39B)	0.9601
C(39)-H(39C)	0.9601	C(40)-H(40A)	0.9600
C(40)-H(40B)	0.9600	C(40)-H(40C)	0.9600
C(41)-C(45)	1.38(1)	C(41)-C(42)	1.43(2)
C(41)-C(46)	1.52(1)	C(42)-C(43)	1.40(1)
C(42)-C(47)	1.50(1)	C(43)-C(44)	1.46(1)
C(43)-C(48)	1.53(1)	C(44)-C(45)	1.45(1)
C(44)-C(49)	1.43(1)	C(45)-C(50)	1.54(1)
C(46)-H(46A)	0.9600	C(46)-H(46B)	0.9600
C(46)-H(46C)	0.9600	C(47)-H(47A)	0.9600
C(47)-H(47B)	0.9600	C(47)-H(47C)	0.9600
C(48)-H(48A)	0.9600	C(48)-H(48B)	0.9600
C(48)-H(48C)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
C(49)-H(49B)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600
C(50)-H(50A)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600
C(50)-H(50C)	0.9600	C(51)-C(52)	1.36(1)
C(51)-C(55)	1.42(1)	C(51)-C(56)	1.50(1)
C(52)-C(53)	1.37(1)	C(52)-C(57)	1.53(1)
C(53)-C(54)	1.38(1)	C(53)-C(58)	1.56(1)
C(54)-C(55)	1.43(1)	C(54)-C(59)	1.50(1)
C(55)-C(60)	1.45(1)	C(56)-H(56A)	0.9600
C(56)-H(56B)	0.9600	C(56)-H(56C)	0.9600
C(57)-H(57A)	0.9600	C(57)-H(57B)	0.9600
C(57)-H(57C)	0.9600	C(58)-H(58A)	0.9600
C(58)-H(58B)	0.9600	C(58)-H(58C)	0.9600
C(59)-H(59A)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600
C(59)-H(59C)	0.9600	C(60)-H(60A)	0.9600
C(60)-H(60B)	0.9600	C(60)-H(60C)	0.9600
Fe(3)-C(103)	2.046(7)	Fe(3)-C(102)	2.078(8)
Fe(3)-C(104)	2.079(8)	Fe(3)-C(63)	2.068(7)
Fe(3)-C(101)	2.089(8)	Fe(3)-C(64)	2.085(7)
Fe(3)-C(62)	2.103(7)	Fe(3)-C(65)	2.115(7)
Fe(3)-C(105)	2.114(6)	Fe(3)-P(5)	2.338(3)
Fe(4)-C(112)	2.05(1)	Fe(4)-C(113)	2.062(8)
Fe(4)-C(74)	2.060(7)	Fe(4)-C(73)	2.072(7)
Fe(4)-C(72)	2.074(8)	Fe(4)-C(115)	2.078(7)
Fe(4)-C(111)	2.071(8)	Fe(4)-C(114)	2.080(8)
Fe(4)-C(75)	2.083(7)	Fe(4)-P(6)	2.257(3)
P(5)-C(65)	1.810(7)	P(5)-C(62)	1.809(7)
P(6)-C(72)	1.779(8)	P(6)-C(75)	1.792(8)
P(7)-C(67)	1.807(7)	P(7)-C(70)	1.814(8)
P(7)-C(66)	1.931(7)	P(8)-C(80)	1.822(7)
P(8)-C(77)	1.828(8)	P(8)-C(61)	1.940(8)
Si(3)-C(90)	1.847(8)	Si(3)-C(89)	1.85(1)
Si(3)-C(67)	1.879(7)	Si(3)-C(91)	1.90(1)
Si(4)-C(95)	1.851(8)	Si(4)-C(96)	1.85(1)
Si(4)-C(80)	1.856(8)	Si(4)-C(97)	1.92(1)
O(5)-C(61)	1.196(8)	O(6)-C(66)	1.205(8)
O(7)-C(71)	1.223(8)	O(8)-C(76)	1.263(8)
C(61)-C(62)	1.45(1)	C(62)-C(63)	1.43(1)
C(63)-C(64)	1.41(1)	C(63)-C(81)	1.51(1)
C(64)-C(65)	1.45(1)	C(64)-C(82)	1.50(1)
C(65)-C(66)	1.44(1)	C(67)-C(68)	1.36(1)
C(68)-C(69)	1.49(1)	C(68)-C(83)	1.52(1)
C(69)-C(70)	1.36(1)	C(69)-C(84)	1.51(1)
C(70)-C(71)	1.49(1)	C(71)-C(72)	1.49(1)
C(72)-C(73)	1.45(1)	C(73)-C(74)	1.41(1)
C(73)-C(85)	1.51(1)	C(74)-C(75)	1.42(1)
C(74)-C(86)	1.54(1)	C(75)-C(76)	1.46(1)
C(76)-C(77)	1.50(1)	C(77)-C(78)	1.37(1)
C(78)-C(79)	1.47(1)	C(78)-C(87)	1.49(1)
C(79)-C(80)	1.38(1)	C(79)-C(88)	1.515(8)
C(81)-H(81A)	0.9601	C(81)-H(81B)	0.9601
C(81)-H(81C)	0.9601	C(82)-H(82A)	0.9601
C(82)-H(82B)	0.9601	C(82)-H(82C)	0.9601
C(83)-H(83A)	0.9600	C(83)-H(83B)	0.9600
C(83)-H(83C)	0.9600	C(84)-H(84A)	0.9600
C(84)-H(84B)	0.9600	C(84)-H(84C)	0.9600
C(85)-H(85A)	0.9600	C(85)-H(85B)	0.9600
C(85)-H(85C)	0.9600	C(86)-H(86A)	0.9600
C(86)-H(86B)	0.9600	C(86)-H(86C)	0.9600
C(87)-H(87A)	0.9600	C(87)-H(87B)	0.9600
C(87)-H(87C)	0.9600	C(88)-H(88A)	0.9600
C(88)-H(88B)	0.9600	C(88)-H(88C)	0.9600
C(89)-H(89A)	0.9600	C(89)-H(89B)	0.9600
C(89)-H(89C)	0.9600	C(90)-H(90A)	0.9600
C(90)-H(90B)	0.9600	C(90)-H(90C)	0.9600
C(91)-C(93)	1.52(1)	C(91)-C(94)	1.56(1)
C(91)-C(92)	1.56(1)	C(92)-H(92A)	0.9601

C(92)-H(92B)	0.9601	C(92)-H(92C)	0.9601
C(93)-H(93A)	0.9600	C(93)-H(93B)	0.9600
C(93)-H(93C)	0.9600	C(94)-H(94A)	0.9602
C(94)-H(94B)	0.9602	C(94)-H(94C)	0.9602
C(95)-H(95A)	0.9600	C(95)-H(95B)	0.9600
C(95)-H(95C)	0.9600	C(96)-H(96A)	0.9600
C(96)-H(96B)	0.9600	C(96)-H(96C)	0.9600
C(97)-C(100)	1.53(1)	C(97)-C(98)	1.55(1)
C(97)-C(99)	1.58(1)	C(98)-H(98A)	0.9603
C(98)-H(98B)	0.9603	C(98)-H(98C)	0.9603
C(99)-H(99A)	0.9601	C(99)-H(99B)	0.9601
C(99)-H(99C)	0.9601	C(100)-H(10A)	0.9600
C(100)-H(10B)	0.9600	C(100)-H(10C)	0.9600
C(101)-C(105)	1.37(1)	C(101)-C(102)	1.46(1)
C(101)-C(106)	1.51(1)	C(102)-C(103)	1.46(1)
C(102)-C(107)	1.49(1)	C(103)-C(104)	1.41(1)
C(103)-C(108)	1.55(1)	C(104)-C(105)	1.40(1)
C(104)-C(109)	1.51(1)	C(105)-C(110)	1.502(7)
C(106)-H(10D)	0.9600	C(106)-H(10E)	0.9600
C(106)-H(10F)	0.9600	C(107)-H(10G)	0.9601
C(107)-H(10H)	0.9601	C(107)-H(10I)	0.9601
C(108)-H(10J)	0.9600	C(108)-H(10K)	0.9600
C(108)-H(10L)	0.9600	C(109)-H(10M)	0.9600
C(109)-H(10N)	0.9600	C(109)-H(10O)	0.9600
C(110)-H(11A)	0.9600	C(110)-H(11B)	0.9600
C(110)-H(11C)	0.9600	C(111)-C(112)	1.40(1)
C(111)-C(115)	1.42(1)	C(111)-C(116)	1.48(1)
C(112)-C(113)	1.44(1)	C(112)-C(117)	1.54(2)
C(113)-C(114)	1.43(1)	C(113)-C(118)	1.49(1)
C(114)-C(115)	1.36(1)	C(114)-C(119)	1.51(1)
C(115)-C(120)	1.52(1)	C(116)-H(11D)	0.9600
C(116)-H(11E)	0.9600	C(116)-H(11F)	0.9600
C(117)-H(11G)	0.9600	C(117)-H(11H)	0.9600
C(117)-H(11I)	0.9600	C(118)-H(11J)	0.9600
C(118)-H(11K)	0.9600	C(118)-H(11L)	0.9600
C(119)-H(11M)	0.9600	C(119)-H(11N)	0.9600
C(119)-H(11O)	0.9600	C(120)-H(12A)	0.9600
C(120)-H(12B)	0.9600	C(120)-H(12C)	0.9600

C(41)-Fe(1)-C(42)	40.7(4)	C(41)-Fe(1)-C(45)	39.0(4)
C(42)-Fe(1)-C(45)	66.9(3)	C(41)-Fe(1)-C(43)	67.4(3)
C(42)-Fe(1)-C(43)	39.6(3)	C(45)-Fe(1)-C(43)	67.2(4)
C(41)-Fe(1)-C(3)	136.3(3)	C(42)-Fe(1)-C(3)	176.5(3)
C(45)-Fe(1)-C(3)	109.7(3)	C(43)-Fe(1)-C(3)	140.2(3)
C(41)-Fe(1)-C(4)	172.8(4)	C(42)-Fe(1)-C(4)	143.0(3)
C(45)-Fe(1)-C(4)	133.8(4)	C(43)-Fe(1)-C(4)	112.0(3)
C(3)-Fe(1)-C(4)	39.8(4)	C(41)-Fe(1)-C(2)	110.8(3)
C(42)-Fe(1)-C(2)	139.0(4)	C(45)-Fe(1)-C(2)	111.3(3)
C(43)-Fe(1)-C(2)	178.2(3)	C(3)-Fe(1)-C(2)	41.0(3)
C(4)-Fe(1)-C(2)	69.8(3)	C(41)-Fe(1)-C(44)	67.8(4)
C(42)-Fe(1)-C(44)	68.1(4)	C(45)-Fe(1)-C(44)	40.6(3)
C(43)-Fe(1)-C(44)	40.9(3)	C(3)-Fe(1)-C(44)	109.7(4)
C(4)-Fe(1)-C(44)	106.8(4)	C(2)-Fe(1)-C(44)	138.6(3)
C(41)-Fe(1)-C(5)	146.3(4)	C(42)-Fe(1)-C(5)	114.2(3)
C(45)-Fe(1)-C(5)	172.5(4)	C(43)-Fe(1)-C(5)	108.5(3)
C(3)-Fe(1)-C(5)	69.3(3)	C(4)-Fe(1)-C(5)	40.9(3)
C(2)-Fe(1)-C(5)	73.1(4)	C(44)-Fe(1)-C(5)	132.2(3)
C(41)-Fe(1)-P(1)	107.9(3)	C(42)-Fe(1)-P(1)	104.4(3)
C(45)-Fe(1)-P(1)	139.3(3)	C(43)-Fe(1)-P(1)	131.9(3)
C(3)-Fe(1)-P(1)	77.9(2)	C(4)-Fe(1)-P(1)	77.9(2)
C(2)-Fe(1)-P(1)	48.5(2)	C(44)-Fe(1)-P(1)	172.3(3)
C(5)-Fe(1)-P(1)	48.2(2)	C(54)-Fe(2)-C(14)	127.5(4)
C(54)-Fe(2)-C(13)	161.7(4)	C(14)-Fe(2)-C(13)	41.0(4)
C(54)-Fe(2)-C(55)	40.9(4)	C(14)-Fe(2)-C(55)	103.1(4)
C(13)-Fe(2)-C(55)	121.5(4)	C(54)-Fe(2)-C(53)	39.6(4)
C(14)-Fe(2)-C(53)	167.1(3)	C(13)-Fe(2)-C(53)	151.0(4)
C(55)-Fe(2)-C(53)	66.9(4)	C(54)-Fe(2)-C(51)	66.8(3)
C(14)-Fe(2)-C(51)	113.5(3)	C(13)-Fe(2)-C(51)	102.7(3)
C(55)-Fe(2)-C(51)	40.1(4)	C(53)-Fe(2)-C(51)	64.8(4)
C(54)-Fe(2)-C(15)	110.7(3)	C(14)-Fe(2)-C(15)	40.6(3)
C(13)-Fe(2)-C(15)	69.6(3)	C(55)-Fe(2)-C(15)	116.1(3)
C(53)-Fe(2)-C(15)	134.9(4)	C(51)-Fe(2)-C(15)	148.0(3)
C(54)-Fe(2)-C(12)	157.7(4)	C(14)-Fe(2)-C(12)	69.8(3)
C(13)-Fe(2)-C(12)	40.6(3)	C(55)-Fe(2)-C(12)	158.9(4)
C(53)-Fe(2)-C(12)	122.5(3)	C(51)-Fe(2)-C(12)	123.0(3)
C(15)-Fe(2)-C(12)	72.1(3)	C(54)-Fe(2)-C(52)	66.1(3)
C(14)-Fe(2)-C(52)	146.7(3)	C(13)-Fe(2)-C(52)	115.6(3)
C(55)-Fe(2)-C(52)	66.4(3)	C(53)-Fe(2)-C(52)	38.6(3)
C(51)-Fe(2)-C(52)	38.1(3)	C(15)-Fe(2)-C(52)	172.6(3)
C(12)-Fe(2)-C(52)	108.2(3)	C(54)-Fe(2)-P(2)	117.9(3)
C(14)-Fe(2)-P(2)	76.2(2)	C(13)-Fe(2)-P(2)	76.3(2)
C(55)-Fe(2)-P(2)	152.6(3)	C(53)-Fe(2)-P(2)	108.5(3)
C(51)-Fe(2)-P(2)	164.4(2)	C(15)-Fe(2)-P(2)	46.7(2)
C(12)-Fe(2)-P(2)	47.0(2)	C(52)-Fe(2)-P(2)	128.0(2)
C(5)-P(1)-C(2)	88.8(5)	C(5)-P(1)-Fe(1)	61.4(3)
C(2)-P(1)-Fe(1)	61.3(3)	C(15)-P(2)-C(12)	87.6(5)

C(15)-P(2)-Fe(2)	58.9(3)	C(12)-P(2)-Fe(2)	59.3(3)
C(10)-P(3)-C(7)	92.0(3)	C(10)-P(3)-C(11)	102.1(3)
C(7)-P(3)-C(11)	96.5(3)	C(17)-P(4)-C(20)	91.1(4)
C(17)-P(4)-C(16)	105.1(4)	C(20)-P(4)-C(16)	96.1(4)
C(10)-Si(1)-C(29)	113.1(3)	C(10)-Si(1)-C(31)	111.8(4)
C(29)-Si(1)-C(31)	109.4(4)	C(10)-Si(1)-C(30)	104.6(3)
C(29)-Si(1)-C(30)	109.1(4)	C(31)-Si(1)-C(30)	108.6(4)
C(35)-Si(2)-C(17)	104.5(4)	C(35)-Si(2)-C(36)	109.3(5)
C(17)-Si(2)-C(36)	113.6(4)	C(35)-Si(2)-C(37)	108.2(4)
C(17)-Si(2)-C(37)	111.7(4)	C(36)-Si(2)-C(37)	109.3(4)
O(1)-C(1)-C(2)	119.9(7)	O(1)-C(1)-C(20)	120.0(7)
C(2)-C(1)-C(20)	119.5(7)	C(3)-C(2)-C(1)	131.5(7)
C(3)-C(2)-P(1)	112.8(5)	C(1)-C(2)-P(1)	115.6(6)
C(3)-C(2)-Fe(1)	68.1(4)	C(1)-C(2)-Fe(1)	129.6(6)
P(1)-C(2)-Fe(1)	70.1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	113.0(5)
C(4)-C(3)-C(21)	122.6(5)	C(2)-C(3)-C(21)	124.4(7)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.9(3)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.9(4)
C(21)-C(3)-Fe(1)	127.0(6)	C(3)-C(4)-C(5)	110.9(5)
C(3)-C(4)-C(22)	123.1(5)	C(5)-C(4)-C(22)	126.0(7)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.3(3)	C(5)-C(4)-Fe(1)	70.1(4)
C(22)-C(4)-Fe(1)	127.1(6)	C(4)-C(5)-C(6)	129.1(7)
C(4)-C(5)-P(1)	114.4(5)	C(6)-C(5)-P(1)	116.5(6)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.0(4)	C(6)-C(5)-Fe(1)	129.4(6)
P(1)-C(5)-Fe(1)	70.4(3)	O(2)-C(6)-C(7)	121.6(6)
O(2)-C(6)-C(5)	119.0(6)	C(7)-C(6)-C(5)	118.6(7)
C(8)-C(7)-C(6)	124.6(7)	C(8)-C(7)-P(3)	108.7(6)
C(6)-C(7)-P(3)	126.6(5)	C(7)-C(8)-C(9)	114.3(7)
C(7)-C(8)-C(23)	125.9(7)	C(9)-C(8)-C(23)	119.7(6)
C(10)-C(9)-C(8)	116.3(7)	C(10)-C(9)-C(24)	125.1(7)
C(8)-C(9)-C(24)	118.6(7)	C(9)-C(10)-P(3)	108.3(6)
C(9)-C(10)-Si(1)	131.9(6)	P(3)-C(10)-Si(1)	119.4(4)
O(3)-C(11)-C(12)	121.6(7)	O(3)-C(11)-P(3)	123.6(5)
C(12)-C(11)-P(3)	114.6(5)	C(13)-C(12)-C(11)	122.8(7)
C(13)-C(12)-P(2)	115.2(5)	C(11)-C(12)-P(2)	122.0(6)
C(13)-C(12)-Fe(2)	68.6(4)	C(11)-C(12)-Fe(2)	129.2(5)
P(2)-C(12)-Fe(2)	73.7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	110.5(5)
C(14)-C(13)-C(25)	124.6(5)	C(12)-C(13)-C(25)	124.3(6)
C(14)-C(13)-Fe(2)	69.1(3)	C(12)-C(13)-Fe(2)	70.8(5)
C(25)-C(13)-Fe(2)	133.9(5)	C(13)-C(14)-C(15)	110.7(5)
C(13)-C(14)-C(26)	123.6(5)	C(15)-C(14)-C(26)	124.9(6)
C(13)-C(14)-Fe(2)	69.9(3)	C(15)-C(14)-Fe(2)	70.7(5)
C(26)-C(14)-Fe(2)	134.3(5)	C(14)-C(15)-C(16)	122.4(6)
C(14)-C(15)-P(2)	116.0(5)	C(16)-C(15)-P(2)	121.5(6)
C(14)-C(15)-Fe(2)	68.8(4)	C(16)-C(15)-Fe(2)	128.0(5)
P(2)-C(15)-Fe(2)	74.4(3)	O(4)-C(16)-C(15)	123.1(7)
O(4)-C(16)-P(4)	121.9(6)	C(15)-C(16)-P(4)	114.9(5)
C(18)-C(17)-P(4)	109.6(6)	C(18)-C(17)-Si(2)	129.4(6)
P(4)-C(17)-Si(2)	120.6(4)	C(17)-C(18)-C(19)	115.8(6)
C(17)-C(18)-C(27)	126.2(7)	C(19)-C(18)-C(27)	117.9(7)
C(20)-C(19)-C(18)	112.8(7)	C(20)-C(19)-C(28)	126.7(8)
C(18)-C(19)-C(28)	120.5(6)	C(19)-C(20)-C(1)	123.9(8)
C(19)-C(20)-P(4)	110.1(6)	C(1)-C(20)-P(4)	126.0(6)
C(3)-C(21)-H(21A)	109.4	C(3)-C(21)-H(21B)	109.8
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(3)-C(21)-H(21C)	109.2
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4)-C(22)-H(22A)	109.1	C(4)-C(22)-H(22B)	109.9
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(4)-C(22)-H(22C)	109.4
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(8)-C(23)-H(23A)	109.4	C(8)-C(23)-H(23B)	109.8
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(8)-C(23)-H(23C)	109.2
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(9)-C(24)-H(24A)	109.2	C(9)-C(24)-H(24B)	109.6
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(9)-C(24)-H(24C)	109.6
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(13)-C(25)-H(25A)	109.5	C(13)-C(25)-H(25B)	109.7
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(13)-C(25)-H(25C)	109.3
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(14)-C(26)-H(26A)	109.6	C(14)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(14)-C(26)-H(26C)	109.3
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(18)-C(27)-H(27A)	109.2	C(18)-C(27)-H(27B)	109.6
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(18)-C(27)-H(27C)	109.7
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(19)-C(28)-H(28A)	109.2	C(19)-C(28)-H(28B)	109.8
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(19)-C(28)-H(28C)	109.4
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
Si(1)-C(29)-H(29A)	109.5	Si(1)-C(29)-H(29B)	109.6
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	Si(1)-C(29)-H(29C)	109.4
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
Si(1)-C(30)-H(30A)	109.6	Si(1)-C(30)-H(30B)	109.3
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	Si(1)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(33)-C(31)-C(34)	109.8(8)	C(33)-C(31)-C(32)	108.7(8)
C(34)-C(31)-C(32)	106.9(8)	C(33)-C(31)-Si(1)	111.1(7)
C(34)-C(31)-Si(1)	108.6(6)	C(32)-C(31)-Si(1)	111.7(6)
C(31)-C(32)-H(32A)	109.4	C(31)-C(32)-H(32B)	109.3
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(31)-C(32)-H(32C)	109.7

H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(31)-C(33)-H(33A)	109.5	C(31)-C(33)-H(33B)	109.0
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5	C(31)-C(33)-H(33C)	109.9
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.4
C(31)-C(34)-H(34A)	109.8	C(31)-C(34)-H(34B)	109.0
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.4	C(31)-C(34)-H(34C)	109.7
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
Si(2)-C(35)-H(35A)	109.6	Si(2)-C(35)-H(35B)	109.3
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5	Si(2)-C(35)-H(35C)	109.6
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
Si(2)-C(36)-H(36A)	109.5	Si(2)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5	Si(2)-C(36)-H(36C)	109.4
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(38)-C(37)-C(39)	108.7(8)	C(38)-C(37)-C(40)	108(1)
C(39)-C(37)-C(40)	109(1)	C(38)-C(37)-Si(2)	109.8(6)
C(39)-C(37)-Si(2)	110.3(8)	C(40)-C(37)-Si(2)	111.4(7)
C(37)-C(38)-H(38A)	109.6	C(37)-C(38)-H(38B)	109.0
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	C(37)-C(38)-H(38C)	109.8
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.4	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.4
C(37)-C(39)-H(39A)	109.9	C(37)-C(39)-H(39B)	109.1
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5	C(37)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(37)-C(40)-H(40A)	109.6	C(37)-C(40)-H(40B)	109.4
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(37)-C(40)-H(40C)	109.4
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(45)-C(41)-C(42)	108.1(6)	C(45)-C(41)-C(46)	125(1)
C(42)-C(41)-C(46)	126.9(7)	C(45)-C(41)-Fe(1)	70.7(5)
C(42)-C(41)-Fe(1)	70.0(4)	C(46)-C(41)-Fe(1)	128.0(6)
C(43)-C(42)-C(41)	107.7(6)	C(43)-C(42)-C(47)	127(1)
C(41)-C(42)-C(47)	124.8(7)	C(43)-C(42)-Fe(1)	70.4(5)
C(41)-C(42)-Fe(1)	69.3(3)	C(47)-C(42)-Fe(1)	127.0(6)
C(42)-C(43)-C(44)	109.4(7)	C(42)-C(43)-C(48)	124.0(8)
C(44)-C(43)-C(48)	126.6(8)	C(42)-C(43)-Fe(1)	69.9(5)
C(44)-C(43)-Fe(1)	70.9(5)	C(48)-C(43)-Fe(1)	126.8(6)
C(45)-C(44)-C(43)	104(1)	C(45)-C(44)-C(49)	130.2(8)
C(43)-C(44)-C(49)	126.0(7)	C(45)-C(44)-Fe(1)	68.0(5)
C(43)-C(44)-Fe(1)	68.2(5)	C(49)-C(44)-Fe(1)	128.2(8)
C(41)-C(45)-C(44)	110.9(7)	C(41)-C(45)-C(50)	127(1)
C(44)-C(45)-C(50)	122(1)	C(41)-C(45)-Fe(1)	70.3(5)
C(44)-C(45)-Fe(1)	71.5(5)	C(50)-C(45)-Fe(1)	125.7(6)
C(41)-C(46)-H(46A)	109.7	C(41)-C(46)-H(46B)	109.3
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	C(41)-C(46)-H(46C)	109.4
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
C(42)-C(47)-H(47A)	109.6	C(42)-C(47)-H(47B)	109.2
H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5	C(42)-C(47)-H(47C)	109.7
H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5	H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5
C(43)-C(48)-H(48A)	109.5	C(43)-C(48)-H(48B)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5	C(43)-C(48)-H(48C)	109.4
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(44)-C(49)-H(49A)	109.2	C(44)-C(49)-H(49B)	109.6
H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5	C(44)-C(49)-H(49C)	109.6
H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
C(45)-C(50)-H(50A)	109.4	C(45)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5	C(45)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5	H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(52)-C(51)-C(55)	110.2(6)	C(52)-C(51)-C(56)	131.1(8)
C(55)-C(51)-C(56)	118.5(7)	C(52)-C(51)-Fe(2)	72.1(4)
C(55)-C(51)-Fe(2)	69.9(3)	C(56)-C(51)-Fe(2)	128.6(6)
C(53)-C(52)-C(51)	108.0(7)	C(53)-C(52)-C(57)	131.0(8)
C(51)-C(52)-C(57)	120.6(8)	C(53)-C(52)-Fe(2)	69.1(4)
C(51)-C(52)-Fe(2)	69.8(4)	C(57)-C(52)-Fe(2)	131.9(5)
C(52)-C(53)-C(54)	109.8(7)	C(52)-C(53)-C(58)	119(1)
C(54)-C(53)-C(58)	131(1)	C(52)-C(53)-Fe(2)	72.3(5)
C(54)-C(53)-Fe(2)	69.6(4)	C(58)-C(53)-Fe(2)	126.5(6)
C(53)-C(54)-C(55)	107.2(6)	C(53)-C(54)-C(59)	122(1)
C(55)-C(54)-C(59)	131(1)	C(53)-C(54)-Fe(2)	70.8(4)
C(55)-C(54)-Fe(2)	70.5(5)	C(59)-C(54)-Fe(2)	129.4(5)
C(51)-C(55)-C(54)	104.8(6)	C(51)-C(55)-C(60)	134.0(8)
C(54)-C(55)-C(60)	121(1)	C(51)-C(55)-Fe(2)	70.0(3)
C(54)-C(55)-Fe(2)	68.5(4)	C(60)-C(55)-Fe(2)	128.1(6)
C(51)-C(56)-H(56A)	109.7	C(51)-C(56)-H(56B)	109.5
H(56A)-C(56)-H(56B)	109.5	C(51)-C(56)-H(56C)	109.2
H(56A)-C(56)-H(56C)	109.5	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.5
C(52)-C(57)-H(57A)	109.5	C(52)-C(57)-H(57B)	109.5
H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5	C(52)-C(57)-H(57C)	109.4
H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5	H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
C(53)-C(58)-H(58A)	109.7	C(53)-C(58)-H(58B)	109.5
H(58A)-C(58)-H(58B)	109.5	C(53)-C(58)-H(58C)	109.3
H(58A)-C(58)-H(58C)	109.5	H(58B)-C(58)-H(58C)	109.5
C(54)-C(59)-H(59A)	109.2	C(54)-C(59)-H(59B)	109.6
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5	C(54)-C(59)-H(59C)	109.6
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5	H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(55)-C(60)-H(60A)	109.2	C(55)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5	C(55)-C(60)-H(60C)	109.7
H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5	H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5
C(103)-Fe(3)-C(102)	41.4(4)	C(103)-Fe(3)-C(104)	39.9(4)
C(102)-Fe(3)-C(104)	67.7(3)	C(103)-Fe(3)-C(63)	125.3(4)

C(102)-Fe(3)-C(63)	165.6(3)	C(104)-Fe(3)-C(63)	105.3(3)
C(103)-Fe(3)-C(101)	68.0(3)	C(102)-Fe(3)-C(101)	40.9(3)
C(104)-Fe(3)-C(101)	65.8(3)	C(63)-Fe(3)-C(101)	149.3(3)
C(103)-Fe(3)-C(64)	105.7(3)	C(102)-Fe(3)-C(64)	130.0(3)
C(104)-Fe(3)-C(64)	114.1(3)	C(63)-Fe(3)-C(64)	39.8(4)
C(101)-Fe(3)-C(64)	170.8(3)	C(103)-Fe(3)-C(62)	161.8(4)
C(102)-Fe(3)-C(62)	154.1(3)	C(104)-Fe(3)-C(62)	124.8(3)
C(63)-Fe(3)-C(62)	40.1(3)	C(101)-Fe(3)-C(62)	118.8(3)
C(64)-Fe(3)-C(62)	69.3(3)	C(103)-Fe(3)-C(65)	113.9(3)
C(102)-Fe(3)-C(65)	108.5(3)	C(104)-Fe(3)-C(65)	145.5(3)
C(63)-Fe(3)-C(65)	69.6(3)	C(101)-Fe(3)-C(65)	134.7(3)
C(64)-Fe(3)-C(65)	40.5(3)	C(62)-Fe(3)-C(65)	74.3(3)
C(103)-Fe(3)-C(105)	66.5(3)	C(102)-Fe(3)-C(105)	66.7(2)
C(104)-Fe(3)-C(105)	39.0(3)	C(63)-Fe(3)-C(105)	116.5(3)
C(101)-Fe(3)-C(105)	38.1(3)	C(64)-Fe(3)-C(105)	146.8(3)
C(62)-Fe(3)-C(105)	107.5(2)	C(65)-Fe(3)-C(105)	172.7(3)
C(103)-Fe(3)-P(5)	149.7(3)	C(102)-Fe(3)-P(5)	114.5(3)
C(104)-Fe(3)-P(5)	166.6(2)	C(63)-Fe(3)-P(5)	75.3(2)
C(101)-Fe(3)-P(5)	106.6(2)	C(64)-Fe(3)-P(5)	75.3(2)
C(62)-Fe(3)-P(5)	47.7(2)	C(65)-Fe(3)-P(5)	47.6(2)
C(105)-Fe(3)-P(5)	128.4(2)	C(112)-Fe(4)-C(113)	41.0(3)
C(112)-Fe(4)-C(74)	107.3(4)	C(113)-Fe(4)-C(74)	133.1(3)
C(112)-Fe(4)-C(73)	110.6(4)	C(113)-Fe(4)-C(73)	108.4(3)
C(74)-Fe(4)-C(73)	40.1(3)	C(112)-Fe(4)-C(72)	139.9(4)
C(113)-Fe(4)-C(72)	110.9(3)	C(74)-Fe(4)-C(72)	69.4(3)
C(73)-Fe(4)-C(72)	40.8(3)	C(112)-Fe(4)-C(115)	66.5(4)
C(113)-Fe(4)-C(115)	66.5(3)	C(74)-Fe(4)-C(115)	144.3(3)
C(73)-Fe(4)-C(115)	174.8(3)	C(72)-Fe(4)-C(115)	138.9(3)
C(112)-Fe(4)-C(111)	39.8(4)	C(113)-Fe(4)-C(111)	67.9(4)
C(74)-Fe(4)-C(111)	112.1(3)	C(73)-Fe(4)-C(111)	140.2(3)
C(72)-Fe(4)-C(111)	178.5(3)	C(115)-Fe(4)-C(111)	40.0(3)
C(112)-Fe(4)-C(114)	67.2(4)	C(113)-Fe(4)-C(114)	40.3(3)
C(74)-Fe(4)-C(114)	173.4(4)	C(73)-Fe(4)-C(114)	137.0(3)
C(72)-Fe(4)-C(114)	112.0(3)	C(115)-Fe(4)-C(114)	38.2(4)
C(111)-Fe(4)-C(114)	66.5(3)	C(112)-Fe(4)-C(75)	130.7(3)
C(113)-Fe(4)-C(75)	171.0(4)	C(74)-Fe(4)-C(75)	40.2(3)
C(73)-Fe(4)-C(75)	69.7(3)	C(72)-Fe(4)-C(75)	73.7(4)
C(115)-Fe(4)-C(75)	115.5(3)	C(111)-Fe(4)-C(75)	107.6(3)
C(114)-Fe(4)-C(75)	146.2(4)	C(112)-Fe(4)-P(6)	171.5(3)
C(113)-Fe(4)-P(6)	140.2(3)	C(74)-Fe(4)-P(6)	77.0(2)
C(73)-Fe(4)-P(6)	77.5(2)	C(72)-Fe(4)-P(6)	48.3(2)
C(115)-Fe(4)-P(6)	105.6(3)	C(111)-Fe(4)-P(6)	131.9(3)
C(114)-Fe(4)-P(6)	108.9(3)	C(75)-Fe(4)-P(6)	48.6(2)
C(65)-P(5)-C(62)	89.5(4)	C(65)-P(5)-Fe(3)	59.7(2)
C(62)-P(5)-Fe(3)	59.3(2)	C(72)-P(6)-C(75)	88.5(5)
C(72)-P(6)-Fe(4)	60.5(3)	C(75)-P(6)-Fe(4)	60.6(3)
C(67)-P(7)-C(70)	92.1(3)	C(67)-P(7)-C(66)	105.3(3)
C(70)-P(7)-C(66)	94.3(3)	C(80)-P(8)-C(77)	91.8(3)
C(80)-P(8)-C(61)	103.2(3)	C(77)-P(8)-C(61)	96.0(3)
C(90)-Si(3)-C(89)	108.6(4)	C(90)-Si(3)-C(67)	105.0(3)
C(89)-Si(3)-C(67)	112.3(4)	C(90)-Si(3)-C(91)	110.0(4)
C(89)-Si(3)-C(91)	108.8(4)	C(67)-Si(3)-C(91)	111.9(4)
C(95)-Si(4)-C(96)	109.0(4)	C(95)-Si(4)-C(80)	104.9(4)
C(96)-Si(4)-C(80)	112.3(4)	C(95)-Si(4)-C(97)	109.8(4)
C(96)-Si(4)-C(97)	109.6(4)	C(80)-Si(4)-C(97)	111.1(4)
O(5)-C(61)-C(62)	125.9(7)	O(5)-C(61)-P(8)	119.5(5)
C(62)-C(61)-P(8)	114.5(5)	C(63)-C(62)-C(61)	124.0(6)
C(63)-C(62)-P(5)	112.3(5)	C(61)-C(62)-P(5)	123.6(5)
C(63)-C(62)-Fe(3)	68.6(4)	C(61)-C(62)-Fe(3)	129.6(5)
P(5)-C(62)-Fe(3)	73.0(2)	C(64)-C(63)-C(62)	113.5(4)
C(64)-C(63)-C(81)	123.6(5)	C(62)-C(63)-C(81)	122.7(6)
C(64)-C(63)-Fe(3)	70.8(3)	C(62)-C(63)-Fe(3)	71.3(4)
C(81)-C(63)-Fe(3)	129.8(6)	C(63)-C(64)-C(65)	112.7(5)
C(63)-C(64)-C(82)	124.4(5)	C(65)-C(64)-C(82)	122.8(6)
C(63)-C(64)-Fe(3)	69.4(3)	C(65)-C(64)-Fe(3)	70.9(4)
C(82)-C(64)-Fe(3)	129.8(6)	C(64)-C(65)-C(66)	124.0(6)
C(64)-C(65)-P(5)	111.8(5)	C(66)-C(65)-P(5)	124.1(6)
C(64)-C(65)-Fe(3)	68.7(4)	C(66)-C(65)-Fe(3)	128.7(5)
P(5)-C(65)-Fe(3)	72.6(3)	O(6)-C(66)-C(65)	126.3(7)
O(6)-C(66)-P(7)	120.5(5)	C(65)-C(66)-P(7)	113.2(5)
C(68)-C(67)-P(7)	109.7(6)	C(68)-C(67)-Si(3)	129.6(6)
P(7)-C(67)-Si(3)	120.6(4)	C(67)-C(68)-C(69)	113.9(6)
C(67)-C(68)-C(83)	125.7(8)	C(69)-C(68)-C(83)	120.3(7)
C(70)-C(69)-C(68)	114.6(7)	C(70)-C(69)-C(84)	126.5(7)
C(68)-C(69)-C(84)	118.9(6)	C(69)-C(70)-C(71)	124.3(7)
C(69)-C(70)-P(7)	109.3(6)	C(71)-C(70)-P(7)	126.4(5)
O(7)-C(71)-C(70)	120.2(6)	O(7)-C(71)-C(72)	117.5(6)
C(70)-C(71)-C(72)	122.0(6)	C(73)-C(72)-C(71)	130.1(7)
C(73)-C(72)-P(6)	114.2(5)	C(71)-C(72)-P(6)	115.6(6)
C(73)-C(72)-Fe(4)	69.5(4)	C(71)-C(72)-Fe(4)	131.4(5)
P(6)-C(72)-Fe(4)	71.2(3)	C(74)-C(73)-C(72)	110.7(5)
C(74)-C(73)-C(85)	124.0(5)	C(72)-C(73)-C(85)	125.3(7)
C(74)-C(73)-Fe(4)	69.5(3)	C(72)-C(73)-Fe(4)	69.7(4)
C(85)-C(73)-Fe(4)	126.0(5)	C(75)-C(74)-C(73)	113.4(5)
C(75)-C(74)-C(86)	123.8(6)	C(73)-C(74)-C(86)	122.8(5)
C(75)-C(74)-Fe(4)	70.8(4)	C(73)-C(74)-Fe(4)	70.4(3)
C(86)-C(74)-Fe(4)	126.5(5)	C(74)-C(75)-C(76)	130.6(7)

C(74)-C(75)-P(6)	113.2(5)	C(76)-C(75)-P(6)	116.1(6)
C(74)-C(75)-Fe(4)	69.0(4)	C(76)-C(75)-Fe(4)	131.7(5)
P(6)-C(75)-Fe(4)	70.8(3)	O(8)-C(76)-C(75)	120.5(6)
O(8)-C(76)-C(77)	118.8(6)	C(75)-C(76)-C(77)	120.6(6)
C(78)-C(77)-C(76)	126.2(7)	C(78)-C(77)-P(8)	109.8(6)
C(76)-C(77)-P(8)	123.9(5)	C(77)-C(78)-C(79)	114.0(7)
C(77)-C(78)-C(87)	126.2(7)	C(79)-C(78)-C(87)	119.8(6)
C(80)-C(79)-C(78)	115.5(6)	C(80)-C(79)-C(88)	124.0(7)
C(78)-C(79)-C(88)	120.5(7)	C(79)-C(80)-P(8)	108.6(5)
C(79)-C(80)-Si(4)	131.7(5)	P(8)-C(80)-Si(4)	119.5(4)
C(63)-C(81)-H(81A)	109.8	C(63)-C(81)-H(81B)	109.4
H(81A)-C(81)-H(81B)	109.5	C(63)-C(81)-H(81C)	109.3
H(81A)-C(81)-H(81C)	109.5	H(81B)-C(81)-H(81C)	109.5
C(64)-C(82)-H(82A)	109.3	C(64)-C(82)-H(82B)	109.4
H(82A)-C(82)-H(82B)	109.5	C(64)-C(82)-H(82C)	109.7
H(82A)-C(82)-H(82C)	109.5	H(82B)-C(82)-H(82C)	109.5
C(68)-C(83)-H(83A)	109.7	C(68)-C(83)-H(83B)	109.4
H(83A)-C(83)-H(83B)	109.5	C(68)-C(83)-H(83C)	109.2
H(83A)-C(83)-H(83C)	109.5	H(83B)-C(83)-H(83C)	109.5
C(69)-C(84)-H(84A)	109.7	C(69)-C(84)-H(84B)	109.1
H(84A)-C(84)-H(84B)	109.5	C(69)-C(84)-H(84C)	109.6
H(84A)-C(84)-H(84C)	109.5	H(84B)-C(84)-H(84C)	109.5
C(73)-C(85)-H(85A)	109.5	C(73)-C(85)-H(85B)	109.1
H(85A)-C(85)-H(85B)	109.5	C(73)-C(85)-H(85C)	109.8
H(85A)-C(85)-H(85C)	109.5	H(85B)-C(85)-H(85C)	109.5
C(74)-C(86)-H(86A)	109.1	C(74)-C(86)-H(86B)	109.5
H(86A)-C(86)-H(86B)	109.5	C(74)-C(86)-H(86C)	109.8
H(86A)-C(86)-H(86C)	109.5	H(86B)-C(86)-H(86C)	109.5
C(78)-C(87)-H(87A)	109.6	C(78)-C(87)-H(87B)	109.1
H(87A)-C(87)-H(87B)	109.5	C(78)-C(87)-H(87C)	109.7
H(87A)-C(87)-H(87C)	109.5	H(87B)-C(87)-H(87C)	109.5
C(79)-C(88)-H(88A)	109.7	C(79)-C(88)-H(88B)	109.3
H(88A)-C(88)-H(88B)	109.5	C(79)-C(88)-H(88C)	109.4
H(88A)-C(88)-H(88C)	109.5	H(88B)-C(88)-H(88C)	109.5
Si(3)-C(89)-H(89A)	109.5	Si(3)-C(89)-H(89B)	109.4
H(89A)-C(89)-H(89B)	109.5	Si(3)-C(89)-H(89C)	109.6
H(89A)-C(89)-H(89C)	109.5	H(89B)-C(89)-H(89C)	109.5
Si(3)-C(90)-H(90A)	109.4	Si(3)-C(90)-H(90B)	109.6
H(90A)-C(90)-H(90B)	109.5	Si(3)-C(90)-H(90C)	109.4
H(90A)-C(90)-H(90C)	109.5	H(90B)-C(90)-H(90C)	109.5
C(93)-C(91)-C(94)	110.6(8)	C(93)-C(91)-C(92)	108.3(7)
C(94)-C(91)-C(92)	108.5(7)	C(93)-C(91)-Si(3)	110.9(6)
C(94)-C(91)-Si(3)	110.8(5)	C(92)-C(91)-Si(3)	107.6(6)
C(91)-C(92)-H(92A)	109.8	C(91)-C(92)-H(92B)	109.4
H(92A)-C(92)-H(92B)	109.5	C(91)-C(92)-H(92C)	109.3
H(92A)-C(92)-H(92C)	109.5	H(92B)-C(92)-H(92C)	109.5
C(91)-C(93)-H(93A)	109.5	C(91)-C(93)-H(93B)	109.3
H(93A)-C(93)-H(93B)	109.5	C(91)-C(93)-H(93C)	109.6
H(93A)-C(93)-H(93C)	109.5	H(93B)-C(93)-H(93C)	109.5
C(91)-C(94)-H(94A)	109.4	C(91)-C(94)-H(94B)	109.9
H(94A)-C(94)-H(94B)	109.5	C(91)-C(94)-H(94C)	109.2
H(94A)-C(94)-H(94C)	109.5	H(94B)-C(94)-H(94C)	109.4
Si(4)-C(95)-H(95A)	109.4	Si(4)-C(95)-H(95B)	109.6
H(95A)-C(95)-H(95B)	109.5	Si(4)-C(95)-H(95C)	109.5
H(95A)-C(95)-H(95C)	109.5	H(95B)-C(95)-H(95C)	109.5
Si(4)-C(96)-H(96A)	109.5	Si(4)-C(96)-H(96B)	109.4
H(96A)-C(96)-H(96B)	109.5	Si(4)-C(96)-H(96C)	109.5
H(96A)-C(96)-H(96C)	109.5	H(96B)-C(96)-H(96C)	109.5
C(100)-C(97)-C(98)	111.4(8)	C(100)-C(97)-C(99)	107.1(7)
C(98)-C(97)-C(99)	109.8(7)	C(100)-C(97)-Si(4)	110.2(6)
C(98)-C(97)-Si(4)	110.2(6)	C(99)-C(97)-Si(4)	108.0(6)
C(97)-C(98)-H(98A)	109.4	C(97)-C(98)-H(98B)	109.2
H(98A)-C(98)-H(98B)	109.4	C(97)-C(98)-H(98C)	109.9
H(98A)-C(98)-H(98C)	109.5	H(98B)-C(98)-H(98C)	109.4
C(97)-C(99)-H(99A)	109.2	C(97)-C(99)-H(99B)	109.3
H(99A)-C(99)-H(99B)	109.5	C(97)-C(99)-H(99C)	109.9
H(99A)-C(99)-H(99C)	109.5	H(99B)-C(99)-H(99C)	109.5
C(97)-C(100)-H(10A)	109.6	C(97)-C(100)-H(10B)	109.3
H(10A)-C(100)-H(10B)	109.5	C(97)-C(100)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(100)-H(10C)	109.5	H(10B)-C(100)-H(10C)	109.5
C(105)-C(101)-C(102)	109.0(6)	C(105)-C(101)-C(106)	130.0(7)
C(102)-C(101)-C(106)	120.8(6)	C(105)-C(101)-Fe(3)	71.9(5)
C(102)-C(101)-Fe(3)	69.1(3)	C(106)-C(101)-Fe(3)	128.7(5)
C(101)-C(102)-C(103)	104.9(6)	C(101)-C(102)-C(107)	130.4(8)
C(103)-C(102)-C(107)	124.6(8)	C(101)-C(102)-Fe(3)	70.0(3)
C(103)-C(102)-Fe(3)	68.1(5)	C(107)-C(102)-Fe(3)	129.8(5)
C(104)-C(103)-C(102)	107.8(6)	C(104)-C(103)-C(108)	123(1)
C(102)-C(103)-C(108)	128.9(8)	C(104)-C(103)-Fe(3)	71.3(4)
C(102)-C(103)-Fe(3)	70.4(4)	C(108)-C(103)-Fe(3)	126.2(6)
C(105)-C(104)-C(103)	108.7(7)	C(105)-C(104)-C(109)	123.9(7)
C(103)-C(104)-C(109)	127.3(7)	C(105)-C(104)-Fe(3)	71.8(5)
C(103)-C(104)-Fe(3)	68.8(3)	C(109)-C(104)-Fe(3)	128.5(6)
C(101)-C(105)-C(104)	109.5(6)	C(101)-C(105)-C(110)	122.1(7)
C(104)-C(105)-C(110)	128.0(7)	C(101)-C(105)-Fe(3)	70.0(4)
C(104)-C(105)-Fe(3)	69.2(4)	C(110)-C(105)-Fe(3)	132.0(4)
C(101)-C(106)-H(10D)	109.7	C(101)-C(106)-H(10E)	109.3
H(10D)-C(106)-H(10E)	109.5	C(101)-C(106)-H(10F)	109.4

H(10D)-C(106)-H(10F)	109.5	H(10E)-C(106)-H(10F)	109.5
C(102)-C(107)-H(10G)	109.3	C(102)-C(107)-H(10H)	109.4
H(10G)-C(107)-H(10H)	109.5	C(102)-C(107)-H(10I)	109.8
H(10G)-C(107)-H(10I)	109.5	H(10H)-C(107)-H(10I)	109.5
C(103)-C(108)-H(10J)	109.8	C(103)-C(108)-H(10K)	109.4
H(10J)-C(108)-H(10K)	109.5	C(103)-C(108)-H(10L)	109.3
H(10J)-C(108)-H(10L)	109.5	H(10K)-C(108)-H(10L)	109.5
C(104)-C(109)-H(10M)	109.7	C(104)-C(109)-H(10N)	109.4
H(10M)-C(109)-H(10N)	109.5	C(104)-C(109)-H(10O)	109.3
H(10M)-C(109)-H(10O)	109.5	H(10N)-C(109)-H(10O)	109.5
C(105)-C(110)-H(11A)	109.4	C(105)-C(110)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(110)-H(11B)	109.5	C(105)-C(110)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(110)-H(11C)	109.5	H(11B)-C(110)-H(11C)	109.5
C(112)-C(111)-C(115)	106.6(8)	C(112)-C(111)-C(116)	126(1)
C(115)-C(111)-C(116)	127.2(8)	C(112)-C(111)-Fe(4)	69.1(6)
C(115)-C(111)-Fe(4)	70.3(5)	C(116)-C(111)-Fe(4)	128.7(6)
C(111)-C(112)-C(113)	109(1)	C(111)-C(112)-C(117)	126.0(7)
C(113)-C(112)-C(117)	124.9(8)	C(111)-C(112)-Fe(4)	71.0(6)
C(113)-C(112)-Fe(4)	70.1(6)	C(117)-C(112)-Fe(4)	131(1)
C(114)-C(113)-C(112)	105.7(8)	C(114)-C(113)-C(118)	128.9(8)
C(112)-C(113)-C(118)	125(1)	C(114)-C(113)-Fe(4)	70.5(5)
C(112)-C(113)-Fe(4)	68.9(6)	C(118)-C(113)-Fe(4)	129.0(5)
C(115)-C(114)-C(113)	109.0(6)	C(115)-C(114)-C(119)	125.9(7)
C(113)-C(114)-C(119)	125.1(8)	C(115)-C(114)-Fe(4)	70.8(3)
C(113)-C(114)-Fe(4)	69.2(4)	C(119)-C(114)-Fe(4)	127.2(6)
C(114)-C(115)-C(111)	110.0(6)	C(114)-C(115)-C(120)	126.0(6)
C(111)-C(115)-C(120)	124.0(7)	C(114)-C(115)-Fe(4)	71.0(3)
C(111)-C(115)-Fe(4)	69.8(4)	C(120)-C(115)-Fe(4)	127.2(6)
C(111)-C(116)-H(11D)	109.4	C(111)-C(116)-H(11E)	109.5
H(11D)-C(116)-H(11E)	109.5	C(111)-C(116)-H(11F)	109.5
H(11D)-C(116)-H(11F)	109.5	H(11E)-C(116)-H(11F)	109.5
C(112)-C(117)-H(11G)	109.6	C(112)-C(117)-H(11H)	109.4
H(11G)-C(117)-H(11H)	109.5	C(112)-C(117)-H(11I)	109.4
H(11G)-C(117)-H(11I)	109.5	H(11H)-C(117)-H(11I)	109.5
C(113)-C(118)-H(11J)	109.5	C(113)-C(118)-H(11K)	109.5
H(11J)-C(118)-H(11K)	109.5	C(113)-C(118)-H(11L)	109.4
H(11J)-C(118)-H(11L)	109.5	H(11K)-C(118)-H(11L)	109.5
C(114)-C(119)-H(11M)	109.7	C(114)-C(119)-H(11N)	109.4
H(11M)-C(119)-H(11N)	109.5	C(114)-C(119)-H(11O)	109.3
H(11M)-C(119)-H(11O)	109.5	H(11N)-C(119)-H(11O)	109.5
C(115)-C(120)-H(12A)	109.3	C(115)-C(120)-H(12B)	109.4
H(12A)-C(120)-H(12B)	109.5	C(115)-C(120)-H(12C)	109.8
H(12A)-C(120)-H(12C)	109.5	H(12B)-C(120)-H(12C)	109.5

D.2. V-29a

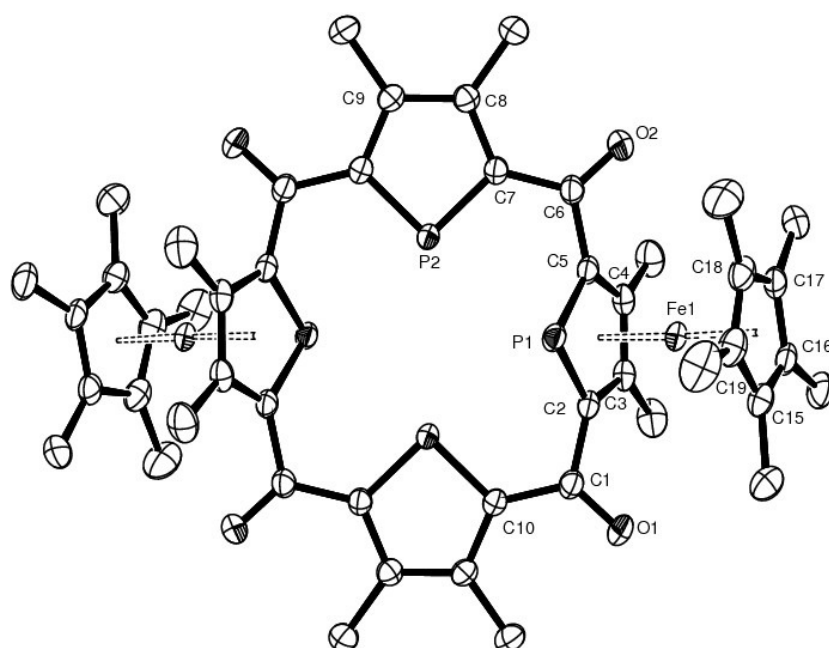


Table 1. Crystal data for em485

Compound	em485
Molecular formula	$C_{48}H_{54}Fe_2O_4P_4 \cdot 2(C_{16}H_{30}KN_2O_6) \cdot 2(C_2H_3N)$
Molecular weight	1783.64
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.30x0.26
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	13.995(1)
b(Å)	14.050(1)
c(Å)	14.447(1)
$\alpha(^{\circ})$	108.305(1)
$\beta(^{\circ})$	106.230(1)
$\gamma(^{\circ})$	109.092(1)
V(Å ³)	2305.8(3)
Z	1
d(g·cm ⁻³)	1.285
F(000)	944
μ (cm ⁻¹)	0.538
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8137 min, 0.8728 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	29.97
HKL ranges	-19 17 ; -19 19 ; -19 20
Reflections measured	28523
Unique data	13331

Rint	0.0214
Reflections used	10339
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	526
Reflections / parameter	19
wR2	0.0999
R1	0.0358
Weights a, b	0.0498 ; 0.1565
GoF	1.059
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.580(0.051) / -0.414(0.051)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for em485

Fe(1)-C(18)	2.049(1)	Fe(1)-C(3)	2.052(1)
Fe(1)-C(17)	2.053(1)	Fe(1)-C(4)	2.055(1)
Fe(1)-C(19)	2.063(2)	Fe(1)-C(16)	2.066(1)
Fe(1)-C(15)	2.084(1)	Fe(1)-C(5)	2.103(1)
Fe(1)-C(2)	2.116(1)	Fe(1)-P(1)	2.2928(4)
P(1)-C(2)	1.775(1)	P(1)-C(5)	1.779(1)
P(2)-C(7)	1.752(1)	P(2)-C(10)#2	1.752(1)
O(1)-C(1)	1.240(2)	O(2)-C(6)	1.240(2)
C(1)-C(10)	1.457(2)	C(1)-C(2)	1.507(2)
C(2)-C(3)	1.427(2)	C(3)-C(4)	1.433(2)
C(3)-C(11)	1.507(2)	C(4)-C(5)	1.430(2)
C(4)-C(12)	1.510(2)	C(5)-C(6)	1.513(2)
C(6)-C(7)	1.460(2)	C(7)-C(8)	1.435(2)
C(8)-C(9)	1.387(2)	C(8)-C(13)	1.517(2)
C(9)-C(10)#2	1.439(2)	C(9)-C(14)	1.510(2)
C(10)-C(9)#2	1.439(2)	C(10)-P(2)#2	1.752(1)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-C(16)	1.428(2)	C(15)-C(19)	1.431(2)
C(15)-C(20)	1.500(2)	C(16)-C(17)	1.432(2)
C(16)-C(21)	1.503(2)	C(17)-C(18)	1.428(2)
C(17)-C(22)	1.500(2)	C(18)-C(19)	1.426(2)
C(18)-C(23)	1.501(2)	C(19)-C(24)	1.507(2)
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800	K(1)-O(5)	2.780(1)
K(1)-O(3)	2.791(1)	K(1)-O(4)	2.793(1)
K(1)-O(6)	2.793(1)	K(1)-O(7)	2.806(1)
K(1)-O(8)	2.844(1)	K(1)-N(2)	2.880(2)
K(1)-N(1)	2.937(2)	O(3)-C(25)	1.418(2)
O(3)-C(36)	1.423(2)	O(4)-C(26)	1.425(2)
O(4)-C(27)	1.426(2)	O(5)-C(28)	1.426(2)
O(5)-C(29)	1.426(2)	O(6)-C(31)	1.419(2)
O(6)-C(30)	1.426(2)	O(7)-C(33)	1.422(2)
O(7)-C(32)	1.430(2)	O(8)-C(34)	1.420(2)
O(8)-C(35)	1.429(2)	N(1)-C(37)	1.134(2)
N(2)-C(39)	1.133(2)	C(25)-C(26)	1.495(2)
C(25)-H(25A)	0.9900	C(25)-H(25B)	0.9900
C(26)-H(26A)	0.9900	C(26)-H(26B)	0.9900
C(27)-C(28)	1.500(2)	C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900	C(28)-H(28A)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9900	C(29)-C(30)	1.492(2)
C(29)-H(29A)	0.9900	C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-H(30A)	0.9900	C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-C(32)	1.497(2)	C(31)-H(31A)	0.9900
C(31)-H(31B)	0.9900	C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900	C(33)-C(34)	1.492(2)
C(33)-H(33A)	0.9900	C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-H(34A)	0.9900	C(34)-H(34B)	0.9900
C(35)-C(36)	1.495(2)	C(35)-H(35A)	0.9900
C(35)-H(35B)	0.9900	C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900	C(37)-C(38)	1.446(2)
C(38)-H(38A)	0.9800	C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800	C(39)-C(40)	1.466(3)

Annexe 1 : Données cristallographiques

C(40)-H(40A)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9800
C(40)-H(40C)	0.9800	N(3)-C(41)	1.120(3)
C(41)-C(42)	1.433(4)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(18)-Fe(1)-C(3)	163.92(6)	C(18)-Fe(1)-C(17)	40.73(6)
C(3)-Fe(1)-C(17)	125.89(6)	C(18)-Fe(1)-C(4)	125.96(6)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.83(5)	C(17)-Fe(1)-C(4)	104.88(6)
C(18)-Fe(1)-C(19)	40.58(6)	C(3)-Fe(1)-C(19)	153.61(6)
C(17)-Fe(1)-C(19)	68.24(6)	C(4)-Fe(1)-C(19)	165.34(6)
C(18)-Fe(1)-C(16)	68.29(6)	C(3)-Fe(1)-C(16)	107.11(5)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.69(5)	C(4)-Fe(1)-C(16)	116.00(6)
C(19)-Fe(1)-C(16)	67.86(6)	C(18)-Fe(1)-C(15)	68.20(6)
C(3)-Fe(1)-C(15)	118.97(5)	C(17)-Fe(1)-C(15)	68.20(6)
C(4)-Fe(1)-C(15)	150.79(5)	C(19)-Fe(1)-C(15)	40.36(5)
C(16)-Fe(1)-C(15)	40.25(6)	C(18)-Fe(1)-C(5)	105.55(5)
C(3)-Fe(1)-C(5)	69.55(5)	C(17)-Fe(1)-C(5)	113.49(5)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.22(5)	C(19)-Fe(1)-C(5)	129.16(5)
C(16)-Fe(1)-C(5)	147.35(6)	C(15)-Fe(1)-C(5)	168.99(5)
C(18)-Fe(1)-C(2)	154.91(6)	C(3)-Fe(1)-C(2)	40.02(5)
C(17)-Fe(1)-C(2)	163.33(5)	C(4)-Fe(1)-C(2)	69.46(5)
C(19)-Fe(1)-C(2)	120.76(6)	C(16)-Fe(1)-C(2)	126.44(5)
C(15)-Fe(1)-C(2)	108.66(5)	C(5)-Fe(1)-C(2)	72.91(5)
C(18)-Fe(1)-P(1)	112.75(4)	C(3)-Fe(1)-P(1)	75.84(4)
C(17)-Fe(1)-P(1)	148.34(4)	C(4)-Fe(1)-P(1)	76.04(4)
C(19)-Fe(1)-P(1)	102.82(4)	C(16)-Fe(1)-P(1)	165.14(4)
C(15)-Fe(1)-P(1)	125.31(4)	C(5)-Fe(1)-P(1)	47.51(4)
C(2)-Fe(1)-P(1)	47.26(3)	C(2)-P(1)-C(5)	89.73(6)
C(2)-P(1)-Fe(1)	61.13(4)	C(5)-P(1)-Fe(1)	60.66(4)
C(7)-P(2)-C(10)#2	91.07(6)	O(1)-C(1)-C(10)	123.7(1)
O(1)-C(1)-C(2)	120.5(1)	C(10)-C(1)-C(2)	115.7(1)
C(3)-C(2)-C(1)	120.8(1)	C(3)-C(2)-P(1)	113.0(1)
C(1)-C(2)-P(1)	125.4(1)	C(3)-C(2)-Fe(1)	67.59(7)
C(1)-C(2)-Fe(1)	137.3(1)	P(1)-C(2)-Fe(1)	71.61(5)
C(2)-C(3)-C(4)	112.4(1)	C(2)-C(3)-C(11)	123.5(1)
C(4)-C(3)-C(11)	123.9(1)	C(2)-C(3)-Fe(1)	72.39(8)
C(4)-C(3)-Fe(1)	69.69(7)	C(11)-C(3)-Fe(1)	129.9(1)
C(5)-C(4)-C(3)	111.8(1)	C(5)-C(4)-C(12)	125.0(1)
C(3)-C(4)-C(12)	123.0(1)	C(5)-C(4)-Fe(1)	71.72(8)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.48(8)	C(12)-C(4)-Fe(1)	130.9(1)
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(1)	C(4)-C(5)-P(1)	113.1(1)
C(6)-C(5)-P(1)	124.2(1)	C(4)-C(5)-Fe(1)	68.07(7)
C(6)-C(5)-Fe(1)	134.1(1)	P(1)-C(5)-Fe(1)	71.84(5)
O(2)-C(6)-C(7)	123.6(1)	O(2)-C(6)-C(5)	120.3(1)
C(7)-C(6)-C(5)	115.9(1)	C(8)-C(7)-C(6)	126.8(1)
C(8)-C(7)-P(2)	111.7(1)	C(6)-C(7)-P(2)	121.2(1)
C(9)-C(8)-C(7)	112.8(1)	C(9)-C(8)-C(13)	124.5(1)
C(7)-C(8)-C(13)	122.6(1)	C(8)-C(9)-C(10)#2	112.7(1)
C(8)-C(9)-C(14)	124.7(1)	C(10)#2-C(9)-C(14)	122.5(1)
C(9)#2-C(10)-C(1)	126.7(1)	C(9)#2-C(10)-P(2)#2	111.6(1)
C(1)-C(10)-P(2)#2	121.7(1)	C(3)-C(11)-H(11A)	109.5
C(3)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(3)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(4)-C(12)-H(12A)	109.5
C(4)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
C(8)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(8)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(9)-C(14)-H(14A)	109.5
C(9)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(9)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(16)-C(15)-C(19)	107.5(1)
C(16)-C(15)-C(20)	126.5(1)	C(19)-C(15)-C(20)	125.9(1)
C(16)-C(15)-Fe(1)	69.22(8)	C(19)-C(15)-Fe(1)	69.05(8)
C(20)-C(15)-Fe(1)	130.5(1)	C(15)-C(16)-C(17)	108.3(1)
C(15)-C(16)-C(21)	125.6(1)	C(17)-C(16)-C(21)	126.0(1)
C(15)-C(16)-Fe(1)	70.53(8)	C(17)-C(16)-Fe(1)	69.14(8)
C(21)-C(16)-Fe(1)	128.3(1)	C(18)-C(17)-C(16)	107.8(1)
C(18)-C(17)-C(22)	125.1(1)	C(16)-C(17)-C(22)	127.1(1)
C(18)-C(17)-Fe(1)	69.50(8)	C(16)-C(17)-Fe(1)	70.16(8)
C(22)-C(17)-Fe(1)	127.2(1)	C(19)-C(18)-C(17)	108.0(1)
C(19)-C(18)-C(23)	126.1(1)	C(17)-C(18)-C(23)	125.9(2)
C(19)-C(18)-Fe(1)	70.24(8)	C(17)-C(18)-Fe(1)	69.77(8)
C(23)-C(18)-Fe(1)	127.9(1)	C(18)-C(19)-C(15)	108.4(1)
C(18)-C(19)-C(24)	126.0(1)	C(15)-C(19)-C(24)	125.5(2)
C(18)-C(19)-Fe(1)	69.18(8)	C(15)-C(19)-Fe(1)	70.59(8)
C(24)-C(19)-Fe(1)	128.4(1)	C(15)-C(20)-H(20A)	109.5
C(15)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(15)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(16)-C(21)-H(21A)	109.5
C(16)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(16)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(17)-C(22)-H(22A)	109.5
C(17)-C(22)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(17)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5

Annexe 1 : Données cristallographiques

H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(18)-C(23)-H(23A)	109.5
C(18)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(18)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(19)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(19)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	O(5)-K(1)-O(3)	120.65(3)
O(5)-K(1)-O(4)	61.49(3)	O(3)-K(1)-O(4)	59.82(3)
O(5)-K(1)-O(6)	60.04(3)	O(3)-K(1)-O(6)	176.96(3)
O(4)-K(1)-O(6)	120.28(3)	O(5)-K(1)-O(7)	119.10(3)
O(3)-K(1)-O(7)	118.77(3)	O(4)-K(1)-O(7)	175.82(3)
O(6)-K(1)-O(7)	61.37(3)	O(5)-K(1)-O(8)	177.89(3)
O(3)-K(1)-O(8)	60.54(3)	O(4)-K(1)-O(8)	119.36(3)
O(6)-K(1)-O(8)	118.67(3)	O(7)-K(1)-O(8)	60.21(3)
O(5)-K(1)-N(2)	95.19(4)	O(3)-K(1)-N(2)	77.23(4)
O(4)-K(1)-N(2)	90.33(4)	O(6)-K(1)-N(2)	105.75(4)
O(7)-K(1)-N(2)	85.50(4)	O(8)-K(1)-N(2)	86.77(4)
O(5)-K(1)-N(1)	82.26(4)	O(3)-K(1)-N(1)	104.75(4)
O(4)-K(1)-N(1)	89.16(5)	O(6)-K(1)-N(1)	72.29(4)
O(7)-K(1)-N(1)	95.02(5)	O(8)-K(1)-N(1)	95.77(4)
N(2)-K(1)-N(1)	177.32(5)	C(25)-O(3)-C(36)	112.1(1)
C(25)-O(3)-K(1)	116.69(8)	C(36)-O(3)-K(1)	113.3(1)
C(26)-O(4)-C(27)	111.7(1)	C(26)-O(4)-K(1)	115.00(8)
C(27)-O(4)-K(1)	111.74(8)	C(28)-O(5)-C(29)	112.6(1)
C(28)-O(5)-K(1)	114.85(8)	C(29)-O(5)-K(1)	114.90(8)
C(31)-O(6)-C(30)	112.4(1)	C(31)-O(6)-K(1)	114.14(8)
C(30)-O(6)-K(1)	117.0(1)	C(33)-O(7)-C(32)	111.8(1)
C(33)-O(7)-K(1)	115.5(1)	C(32)-O(7)-K(1)	112.58(8)
C(34)-O(8)-C(35)	112.0(1)	C(34)-O(8)-K(1)	112.3(1)
C(35)-O(8)-K(1)	113.7(1)	C(37)-N(1)-K(1)	122.2(1)
C(39)-N(2)-K(1)	119.3(1)	O(3)-C(25)-C(26)	108.7(1)
O(3)-C(25)-H(25A)	110.0	C(26)-C(25)-H(25A)	110.0
O(3)-C(25)-H(25B)	110.0	C(26)-C(25)-H(25B)	110.0
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.3	O(4)-C(26)-C(25)	108.3(1)
O(4)-C(26)-H(26A)	110.0	C(25)-C(26)-H(26A)	110.0
O(4)-C(26)-H(26B)	110.0	C(25)-C(26)-H(26B)	110.0
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.4	O(4)-C(27)-C(28)	109.1(1)
O(4)-C(27)-H(27A)	109.9	C(28)-C(27)-H(27A)	109.9
O(4)-C(27)-H(27B)	109.9	C(28)-C(27)-H(27B)	109.9
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.3	O(5)-C(28)-C(27)	109.3(1)
O(5)-C(28)-H(28A)	109.8	C(27)-C(28)-H(28A)	109.8
O(5)-C(28)-H(28B)	109.8	C(27)-C(28)-H(28B)	109.8
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.3	O(5)-C(29)-C(30)	108.8(1)
O(5)-C(29)-H(29A)	109.9	C(30)-C(29)-H(29A)	109.9
O(5)-C(29)-H(29B)	109.9	C(30)-C(29)-H(29B)	109.9
H(29A)-C(29)-H(29B)	108.3	O(6)-C(30)-C(29)	109.3(1)
O(6)-C(30)-H(30A)	109.8	C(29)-C(30)-H(30A)	109.8
O(6)-C(30)-H(30B)	109.8	C(29)-C(30)-H(30B)	109.8
H(30A)-C(30)-H(30B)	108.3	O(6)-C(31)-C(32)	109.0(1)
O(6)-C(31)-H(31A)	109.9	C(32)-C(31)-H(31A)	109.9
O(6)-C(31)-H(31B)	109.9	C(32)-C(31)-H(31B)	109.9
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.3	O(7)-C(32)-C(31)	110.1(1)
O(7)-C(32)-H(32A)	109.6	C(31)-C(32)-H(32A)	109.6
O(7)-C(32)-H(32B)	109.6	C(31)-C(32)-H(32B)	109.6
H(32A)-C(32)-H(32B)	108.2	O(7)-C(33)-C(34)	109.4(1)
O(7)-C(33)-H(33A)	109.8	C(34)-C(33)-H(33A)	109.8
O(7)-C(33)-H(33B)	109.8	C(34)-C(33)-H(33B)	109.8
H(33A)-C(33)-H(33B)	108.2	O(8)-C(34)-C(33)	108.5(1)
O(8)-C(34)-H(34A)	110.0	C(33)-C(34)-H(34A)	110.0
O(8)-C(34)-H(34B)	110.0	C(33)-C(34)-H(34B)	110.0
H(34A)-C(34)-H(34B)	108.4	O(8)-C(35)-C(36)	108.6(1)
O(8)-C(35)-H(35A)	110.0	C(36)-C(35)-H(35A)	110.0
O(8)-C(35)-H(35B)	110.0	C(36)-C(35)-H(35B)	110.0
H(35A)-C(35)-H(35B)	108.3	O(3)-C(36)-C(35)	108.8(1)
O(3)-C(36)-H(36A)	109.9	C(35)-C(36)-H(36A)	109.9
O(3)-C(36)-H(36B)	109.9	C(35)-C(36)-H(36B)	109.9
H(36A)-C(36)-H(36B)	108.3	N(1)-C(37)-C(38)	179.5(2)
C(37)-C(38)-H(38A)	109.5	C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
N(2)-C(39)-C(40)	178.2(2)	C(39)-C(40)-H(40A)	109.5
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	N(3)-C(41)-C(42)	179.2(3)
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5	C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5

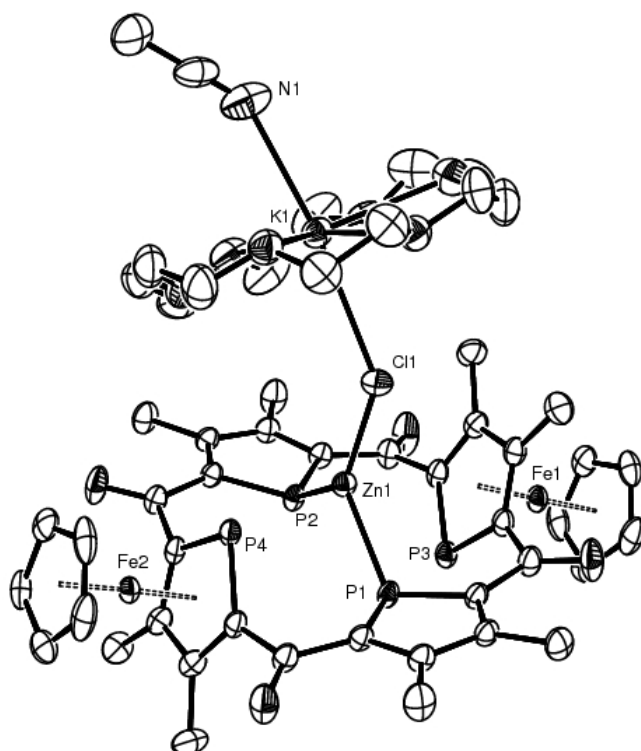
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

2: -x, -y, -z

D.3. V-30



Méthyles des Cp* et une molécule d'acétonitile omis

Table 1. Crystal data for em447

Compound	em447
Molecular formula	$C_{62}H_{81}ClFe_2KNO_{10}P_4Zn, 1.5(C_2H_3N)$
Molecular weight	1437.36
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.18x0.06
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	15.393(1)
b(Å)	15.757(1)
c(Å)	16.529(1)
$\alpha(^{\circ})$	74.407(1)
$\beta(^{\circ})$	75.024(1)
$\gamma(^{\circ})$	63.699(1)
V(Å ³)	3416.4(4)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.397
F(000)	1502
μ (cm ⁻¹)	1.018
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8071 min, 0.9415 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans

Maximum θ	30.00
HKL ranges	-20 21 ; -21 22 ; 0 23
Reflections measured	49361
Unique data	19819
Rint	0.0238
Reflections used	14989
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	786
Reflections / parameter	19
wR2	0.1264
R1	0.0398
Weights a, b	0.0762 ; 0.0000
GoF	1.047
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.748(0.185) / -0.781(0.185)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for em447

Zn(1)-Cl(1)	2.1900(5)	Zn(1)-P(2)	2.3537(5)
Zn(1)-P(1)	2.3620(5)	Zn(1)-P(4)	2.5433(5)
Fe(1)-C(29)	2.052(2)	Fe(1)-C(33)	2.052(2)
Fe(1)-C(7)	2.058(2)	Fe(1)-C(30)	2.060(2)
Fe(1)-C(32)	2.070(2)	Fe(1)-C(8)	2.074(2)
Fe(1)-C(31)	2.081(2)	Fe(1)-C(6)	2.098(2)
Fe(1)-C(9)	2.099(2)	Fe(1)-P(3)	2.2700(5)
Fe(2)-C(39)	2.053(2)	Fe(2)-C(40)	2.055(2)
Fe(2)-C(43)	2.065(2)	Fe(2)-C(41)	2.067(2)
Fe(2)-C(42)	2.080(2)	Fe(2)-C(18)	2.080(2)
Fe(2)-C(17)	2.082(2)	Fe(2)-C(16)	2.110(2)
Fe(2)-C(19)	2.121(2)	Fe(2)-P(4)	2.2418(5)
K(1)-O(8)	2.757(2)	K(1)-O(6)	2.772(2)
K(1)-O(5)	2.789(2)	K(1)-O(9)	2.825(2)
K(1)-O(7)	2.826(2)	K(1)-O(10)	2.834(2)
K(1)-N(1)	2.842(3)	K(1)-Cl(1)	3.1060(7)
P(1)-C(4)	1.754(2)	P(1)-C(1)	1.761(2)
P(2)-C(11)	1.749(2)	P(2)-C(14)	1.752(2)
P(3)-C(9)	1.785(2)	P(3)-C(6)	1.798(2)
P(4)-C(16)	1.776(2)	P(4)-C(19)	1.784(2)
O(1)-C(5)	1.230(2)	O(2)-C(10)	1.231(2)
O(3)-C(15)	1.233(2)	O(4)-C(20)	1.231(2)
O(5)-C(60)	1.414(4)	O(5)-C(49)	1.422(4)
O(6)-C(51)	1.415(4)	O(6)-C(50)	1.419(4)
O(7)-C(52)	1.415(3)	O(7)-C(53)	1.434(4)
O(8)-C(55)	1.417(3)	O(8)-C(54)	1.423(3)
O(9)-C(57)	1.412(3)	O(9)-C(56)	1.416(3)
O(10)-C(59)	1.411(3)	O(10)-C(58)	1.422(4)
N(1)-C(61)	1.132(4)	C(1)-C(2)	1.414(3)
C(1)-C(20)	1.475(3)	C(2)-C(3)	1.413(3)
C(2)-C(21)	1.512(3)	C(3)-C(4)	1.414(2)
C(3)-C(22)	1.506(3)	C(4)-C(5)	1.477(3)
C(5)-C(6)	1.498(3)	C(6)-C(7)	1.434(3)
C(7)-C(8)	1.426(3)	C(7)-C(23)	1.502(3)
C(8)-C(9)	1.428(3)	C(8)-C(24)	1.503(3)
C(9)-C(10)	1.507(3)	C(10)-C(11)	1.470(3)
C(11)-C(12)	1.412(3)	C(12)-C(13)	1.415(3)
C(12)-C(25)	1.501(3)	C(13)-C(14)	1.421(2)
C(13)-C(26)	1.499(3)	C(14)-C(15)	1.471(3)
C(15)-C(16)	1.515(2)	C(16)-C(17)	1.421(3)
C(17)-C(18)	1.435(3)	C(17)-C(27)	1.505(3)
C(18)-C(19)	1.428(3)	C(18)-C(28)	1.510(3)
C(19)-C(20)	1.506(3)	C(29)-C(33)	1.425(3)
C(29)-C(30)	1.433(4)	C(29)-C(34)	1.495(4)
C(30)-C(31)	1.415(4)	C(30)-C(35)	1.511(3)
C(31)-C(32)	1.417(3)	C(31)-C(36)	1.505(4)
C(32)-C(33)	1.426(3)	C(32)-C(37)	1.499(3)
C(33)-C(38)	1.503(3)		
C(39)-C(40)	1.417(3)	C(39)-C(43)	1.422(3)
C(39)-C(44)	1.503(3)	C(40)-C(41)	1.426(3)
C(40)-C(45)	1.494(3)	C(41)-C(42)	1.419(4)
C(41)-C(46)	1.499(3)	C(42)-C(43)	1.421(4)
C(42)-C(47)	1.500(4)	C(43)-C(48)	1.505(4)
C(49)-C(50)	1.510(5)	C(51)-C(52)	1.508(5)
C(53)-C(54)	1.477(4)	C(55)-C(56)	1.476(4)
C(57)-C(58)	1.498(4)	C(59)-C(60)	1.509(5)

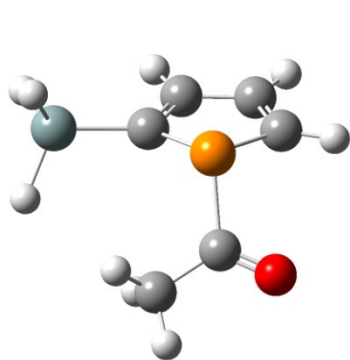
Annexe 1 : Données cristallographiques

C(61)-C(62)	1.446(4)	N(2)-C(63)	1.130(5)
C(63)-C(64)	1.428(4)		
Cl(1)-Zn(1)-P(2)	122.37(2)	Cl(1)-Zn(1)-P(1)	127.94(2)
P(2)-Zn(1)-P(1)	105.82(2)	Cl(1)-Zn(1)-P(4)	116.89(2)
P(2)-Zn(1)-P(4)	84.66(2)	P(1)-Zn(1)-P(4)	83.80(2)
C(29)-Fe(1)-C(33)	40.6(1)	C(29)-Fe(1)-C(7)	166.2(1)
C(33)-Fe(1)-C(7)	127.28(8)	C(29)-Fe(1)-C(30)	40.8(1)
C(33)-Fe(1)-C(30)	68.0(1)	C(7)-Fe(1)-C(30)	150.4(1)
C(29)-Fe(1)-C(32)	68.23(8)	C(33)-Fe(1)-C(32)	40.5(1)
C(7)-Fe(1)-C(32)	106.40(8)	C(30)-Fe(1)-C(32)	67.7(1)
C(29)-Fe(1)-C(8)	129.0(1)	C(33)-Fe(1)-C(8)	106.44(8)
C(7)-Fe(1)-C(8)	40.37(7)	C(30)-Fe(1)-C(8)	169.1(1)
C(32)-Fe(1)-C(8)	114.77(8)	C(29)-Fe(1)-C(31)	67.8(1)
C(33)-Fe(1)-C(31)	67.4(1)	C(7)-Fe(1)-C(31)	116.8(1)
C(30)-Fe(1)-C(31)	40.0(1)	C(32)-Fe(1)-C(31)	39.9(1)
C(8)-Fe(1)-C(31)	148.1(1)	C(29)-Fe(1)-C(6)	152.9(1)
C(33)-Fe(1)-C(6)	164.79(8)	C(7)-Fe(1)-C(6)	40.34(7)
C(30)-Fe(1)-C(6)	118.63(8)	C(32)-Fe(1)-C(6)	126.90(8)
C(8)-Fe(1)-C(6)	69.19(7)	C(31)-Fe(1)-C(6)	108.11(8)
C(29)-Fe(1)-C(9)	107.03(8)	C(33)-Fe(1)-C(9)	113.09(8)
C(7)-Fe(1)-C(9)	69.70(8)	C(30)-Fe(1)-C(9)	132.1(1)
C(32)-Fe(1)-C(9)	145.23(8)	C(8)-Fe(1)-C(9)	40.03(8)
C(31)-Fe(1)-C(9)	171.9(1)	C(6)-Fe(1)-C(9)	73.50(7)
C(29)-Fe(1)-P(3)	111.08(6)	C(33)-Fe(1)-P(3)	146.20(7)
C(7)-Fe(1)-P(3)	77.14(5)	C(30)-Fe(1)-P(3)	102.77(6)
C(32)-Fe(1)-P(3)	166.73(7)	C(8)-Fe(1)-P(3)	76.42(5)
C(31)-Fe(1)-P(3)	126.95(7)	C(6)-Fe(1)-P(3)	48.40(5)
C(9)-Fe(1)-P(3)	48.04(5)	C(39)-Fe(2)-C(40)	40.3(1)
C(39)-Fe(2)-C(43)	40.4(1)	C(40)-Fe(2)-C(43)	67.9(1)
C(39)-Fe(2)-C(41)	67.74(8)	C(40)-Fe(2)-C(41)	40.5(1)
C(43)-Fe(2)-C(41)	67.6(1)	C(39)-Fe(2)-C(42)	67.5(1)
C(40)-Fe(2)-C(42)	67.7(1)	C(43)-Fe(2)-C(42)	40.1(1)
C(41)-Fe(2)-C(42)	40.0(1)	C(39)-Fe(2)-C(18)	125.56(8)
C(40)-Fe(2)-C(18)	164.3(1)	C(43)-Fe(2)-C(18)	105.4(1)
C(41)-Fe(2)-C(18)	151.9(1)	C(42)-Fe(2)-C(18)	117.1(1)
C(39)-Fe(2)-C(17)	105.51(8)	C(40)-Fe(2)-C(17)	127.90(8)
C(43)-Fe(2)-C(17)	114.5(1)	C(41)-Fe(2)-C(17)	167.7(1)
C(42)-Fe(2)-C(17)	148.5(1)	C(18)-Fe(2)-C(17)	40.34(7)
C(39)-Fe(2)-C(16)	113.97(8)	C(40)-Fe(2)-C(16)	107.95(8)
C(43)-Fe(2)-C(16)	145.8(1)	C(41)-Fe(2)-C(16)	132.3(1)
C(42)-Fe(2)-C(16)	171.9(1)	C(18)-Fe(2)-C(16)	69.01(7)
C(17)-Fe(2)-C(16)	39.62(7)	C(39)-Fe(2)-C(19)	162.17(8)
C(40)-Fe(2)-C(19)	155.66(8)	C(43)-Fe(2)-C(19)	125.03(8)
C(41)-Fe(2)-C(19)	120.56(8)	C(42)-Fe(2)-C(19)	107.77(8)
C(18)-Fe(2)-C(19)	39.73(8)	C(17)-Fe(2)-C(19)	69.00(7)
C(16)-Fe(2)-C(19)	73.25(7)	C(39)-Fe(2)-P(4)	148.78(7)
C(40)-Fe(2)-P(4)	113.84(6)	C(43)-Fe(2)-P(4)	165.95(8)
C(41)-Fe(2)-P(4)	104.17(7)	C(42)-Fe(2)-P(4)	126.47(8)
C(18)-Fe(2)-P(4)	76.23(6)	C(17)-Fe(2)-P(4)	76.09(6)
C(16)-Fe(2)-P(4)	48.07(5)	C(19)-Fe(2)-P(4)	48.17(5)
O(8)-K(1)-O(6)	118.04(6)	O(8)-K(1)-O(5)	170.31(5)
O(6)-K(1)-O(5)	61.44(6)	O(8)-K(1)-O(9)	60.54(5)
O(6)-K(1)-O(9)	178.58(6)	O(5)-K(1)-O(9)	119.95(6)
O(8)-K(1)-O(7)	60.65(5)	O(6)-K(1)-O(7)	60.44(6)
O(5)-K(1)-O(7)	121.26(6)	O(9)-K(1)-O(7)	118.23(5)
O(8)-K(1)-O(10)	116.84(5)	O(6)-K(1)-O(10)	121.97(6)
O(5)-K(1)-O(10)	61.23(6)	O(9)-K(1)-O(10)	59.35(5)
O(7)-K(1)-O(10)	177.49(6)	O(8)-K(1)-N(1)	107.38(7)
O(6)-K(1)-N(1)	96.13(7)	O(5)-K(1)-N(1)	82.13(7)
O(9)-K(1)-N(1)	84.45(7)	O(7)-K(1)-N(1)	96.12(8)
O(10)-K(1)-N(1)	84.44(8)	O(8)-K(1)-Cl(1)	78.29(3)
O(6)-K(1)-Cl(1)	84.39(4)	O(5)-K(1)-Cl(1)	92.09(4)
O(9)-K(1)-Cl(1)	95.19(4)	O(7)-K(1)-Cl(1)	90.18(4)
O(10)-K(1)-Cl(1)	89.39(4)	N(1)-K(1)-Cl(1)	173.05(7)
Zn(1)-Cl(1)-K(1)	139.63(3)	C(4)-P(1)-C(1)	92.4(1)
C(4)-P(1)-Zn(1)	114.77(6)	C(1)-P(1)-Zn(1)	119.44(6)
C(11)-P(2)-C(14)	92.8(1)	C(11)-P(2)-Zn(1)	123.04(7)
C(14)-P(2)-Zn(1)	119.62(6)	C(9)-P(3)-C(6)	89.0(1)
C(9)-P(3)-Fe(1)	60.95(6)	C(6)-P(3)-Fe(1)	60.80(6)
C(16)-P(4)-C(19)	90.3(1)	C(16)-P(4)-Fe(2)	62.07(6)
C(19)-P(4)-Fe(2)	62.36(6)	C(16)-P(4)-Zn(1)	111.02(6)
C(19)-P(4)-Zn(1)	112.20(6)	Fe(2)-P(4)-Zn(1)	170.06(2)
C(60)-O(5)-C(49)	113.3(2)	C(60)-O(5)-K(1)	112.1(2)
C(49)-O(5)-K(1)	111.4(2)	C(51)-O(6)-C(50)	113.8(2)
C(51)-O(6)-K(1)	113.1(2)	C(50)-O(6)-K(1)	114.7(2)
C(52)-O(7)-C(53)	112.0(2)	C(52)-O(7)-K(1)	116.1(2)
C(53)-O(7)-K(1)	112.0(2)	C(55)-O(8)-C(54)	111.4(2)
C(55)-O(8)-K(1)	116.7(2)	C(54)-O(8)-K(1)	116.5(1)
C(57)-O(9)-C(56)	111.3(2)	C(57)-O(9)-K(1)	117.1(2)
C(56)-O(9)-K(1)	112.1(1)	C(59)-O(10)-C(58)	112.6(2)
C(59)-O(10)-K(1)	112.0(2)	C(58)-O(10)-K(1)	112.2(2)
C(61)-N(1)-K(1)	144.0(2)	C(2)-C(1)-C(20)	128.2(2)
C(2)-C(1)-P(1)	110.2(1)	C(20)-C(1)-P(1)	121.1(1)
C(3)-C(2)-C(1)	113.4(2)	C(3)-C(2)-C(21)	121.5(2)

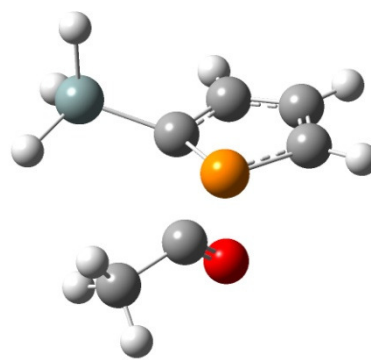
C(1)-C(2)-C(21)	125.1(2)	C(2)-C(3)-C(4)	113.4(2)
C(2)-C(3)-C(22)	122.3(2)	C(4)-C(3)-C(22)	124.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)	127.2(2)	C(3)-C(4)-P(1)	110.4(1)
C(5)-C(4)-P(1)	122.3(1)	O(1)-C(5)-C(4)	122.6(2)
O(1)-C(5)-C(6)	121.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	115.5(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120.9(2)	C(7)-C(6)-P(3)	113.1(1)
C(5)-C(6)-P(3)	125.4(1)	C(7)-C(6)-Fe(1)	68.3(1)
C(5)-C(6)-Fe(1)	136.5(1)	P(3)-C(6)-Fe(1)	70.80(7)
C(8)-C(7)-C(6)	111.9(2)	C(8)-C(7)-C(23)	123.3(2)
C(6)-C(7)-C(23)	124.6(2)	C(8)-C(7)-Fe(1)	70.4(1)
C(6)-C(7)-Fe(1)	71.3(1)	C(23)-C(7)-Fe(1)	130.5(1)
C(7)-C(8)-C(9)	112.7(2)	C(7)-C(8)-C(24)	124.4(2)
C(9)-C(8)-C(24)	122.7(2)	C(7)-C(8)-Fe(1)	69.2(1)
C(9)-C(8)-Fe(1)	70.9(1)	C(24)-C(8)-Fe(1)	132.0(1)
C(8)-C(9)-C(10)	120.7(2)	C(8)-C(9)-P(3)	113.3(1)
C(10)-C(9)-P(3)	125.3(1)	C(8)-C(9)-Fe(1)	69.1(1)
C(10)-C(9)-Fe(1)	136.0(1)	P(3)-C(9)-Fe(1)	71.01(7)
O(2)-C(10)-C(11)	123.3(2)	O(2)-C(10)-C(9)	121.7(2)
C(11)-C(10)-C(9)	114.8(2)	C(12)-C(11)-C(10)	127.8(2)
C(12)-C(11)-P(2)	110.2(1)	C(10)-C(11)-P(2)	121.8(1)
C(11)-C(12)-C(13)	113.5(2)	C(11)-C(12)-C(25)	123.6(2)
C(13)-C(12)-C(25)	122.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	113.1(2)
C(12)-C(13)-C(26)	123.2(2)	C(14)-C(13)-C(26)	123.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)	126.8(2)	C(13)-C(14)-P(2)	110.1(1)
C(15)-C(14)-P(2)	122.5(1)	O(3)-C(15)-C(14)	124.0(2)
O(3)-C(15)-C(16)	121.5(2)	C(14)-C(15)-C(16)	114.3(2)
C(17)-C(16)-C(15)	122.1(2)	C(17)-C(16)-P(4)	112.6(1)
C(15)-C(16)-P(4)	124.7(1)	C(17)-C(16)-Fe(2)	69.1(1)
C(15)-C(16)-Fe(2)	135.8(1)	P(4)-C(16)-Fe(2)	69.86(6)
C(16)-C(17)-C(18)	112.4(2)	C(16)-C(17)-C(27)	123.5(2)
C(18)-C(17)-C(27)	123.9(2)	C(16)-C(17)-Fe(2)	71.2(1)
C(18)-C(17)-Fe(2)	69.8(1)	C(27)-C(17)-Fe(2)	129.6(2)
C(19)-C(18)-C(17)	112.5(2)	C(19)-C(18)-C(28)	124.2(2)
C(17)-C(18)-C(28)	123.0(2)	C(19)-C(18)-Fe(2)	71.7(1)
C(17)-C(18)-Fe(2)	69.9(1)	C(28)-C(18)-Fe(2)	131.6(2)
C(18)-C(19)-C(20)	123.1(2)	C(18)-C(19)-P(4)	112.1(1)
C(20)-C(19)-P(4)	124.6(1)	C(18)-C(19)-Fe(2)	68.6(1)
C(20)-C(19)-Fe(2)	134.3(1)	P(4)-C(19)-Fe(2)	69.47(6)
O(4)-C(20)-C(1)	123.5(2)	O(4)-C(20)-C(19)	120.8(2)
C(1)-C(20)-C(19)	115.5(2)	C(33)-C(29)-C(30)	107.2(2)
C(33)-C(29)-C(34)	127.9(3)	C(30)-C(29)-C(34)	124.8(3)
C(33)-C(29)-Fe(1)	69.7(1)	C(30)-C(29)-Fe(1)	69.9(1)
C(34)-C(29)-Fe(1)	127.7(2)	C(31)-C(30)-C(29)	108.1(2)
C(31)-C(30)-C(35)	126.1(3)	C(29)-C(30)-C(35)	125.7(3)
C(31)-C(30)-Fe(1)	70.8(1)	C(29)-C(30)-Fe(1)	69.3(1)
C(35)-C(30)-Fe(1)	127.6(2)	C(30)-C(31)-C(32)	108.6(2)
C(30)-C(31)-C(36)	127.7(3)	C(32)-C(31)-C(36)	123.6(3)
C(30)-C(31)-Fe(1)	69.2(1)	C(32)-C(31)-Fe(1)	69.6(1)
C(36)-C(31)-Fe(1)	129.7(2)	C(31)-C(32)-C(33)	107.6(2)
C(31)-C(32)-C(37)	126.6(2)	C(33)-C(32)-C(37)	125.5(2)
C(31)-C(32)-Fe(1)	70.5(1)	C(33)-C(32)-Fe(1)	69.1(1)
C(37)-C(32)-Fe(1)	130.2(2)	C(29)-C(33)-C(32)	108.4(2)
C(29)-C(33)-C(38)	125.4(2)	C(32)-C(33)-C(38)	126.2(2)
C(29)-C(33)-Fe(1)	69.7(1)	C(32)-C(33)-Fe(1)	70.4(1)
C(38)-C(33)-Fe(1)	127.2(2)	C(40)-C(39)-C(43)	108.3(2)
C(40)-C(39)-C(44)	125.1(2)	C(43)-C(39)-C(44)	126.4(2)
C(40)-C(39)-Fe(2)	69.9(1)	C(43)-C(39)-Fe(2)	70.3(1)
C(44)-C(39)-Fe(2)	129.7(2)	C(39)-C(40)-C(41)	107.7(2)
C(39)-C(40)-C(45)	126.1(2)	C(41)-C(40)-C(45)	126.1(2)
C(39)-C(40)-Fe(2)	69.7(1)	C(41)-C(40)-Fe(2)	70.2(1)
C(45)-C(40)-Fe(2)	127.9(2)	C(42)-C(41)-C(40)	108.0(2)
C(42)-C(41)-C(46)	126.2(3)	C(40)-C(41)-C(46)	125.7(3)
C(42)-C(41)-Fe(2)	70.5(1)	C(40)-C(41)-Fe(2)	69.3(1)
C(46)-C(41)-Fe(2)	127.9(2)	C(41)-C(42)-C(43)	108.1(2)
C(41)-C(42)-C(47)	125.0(3)	C(43)-C(42)-C(47)	126.8(3)
C(41)-C(42)-Fe(2)	69.5(1)	C(43)-C(42)-Fe(2)	69.4(1)
C(47)-C(42)-Fe(2)	129.1(2)	C(42)-C(43)-C(39)	107.8(2)
C(42)-C(43)-C(48)	125.4(3)	C(39)-C(43)-C(48)	126.6(3)
C(42)-C(43)-Fe(2)	70.5(1)	C(39)-C(43)-Fe(2)	69.3(1)
C(48)-C(43)-Fe(2)	128.4(2)	O(5)-C(49)-C(50)	108.2(2)
O(6)-C(50)-C(49)	108.6(2)	O(6)-C(51)-C(52)	109.4(2)
O(7)-C(52)-C(51)	109.3(3)	O(7)-C(53)-C(54)	108.7(2)
O(8)-C(54)-C(53)	109.8(2)	O(8)-C(55)-C(56)	109.8(2)
O(9)-C(56)-C(55)	109.6(2)	O(9)-C(57)-C(58)	109.2(2)
O(10)-C(58)-C(57)	107.6(2)	O(10)-C(59)-C(60)	108.1(2)
O(5)-C(60)-C(59)	108.7(2)	N(1)-C(61)-C(62)	179.3(3)
N(2)-C(63)-C(64)	178.1(5)		

Annexe 2

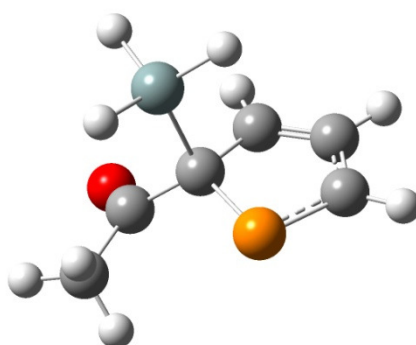
Géométries optimisées (étude DFT chapitre IV)



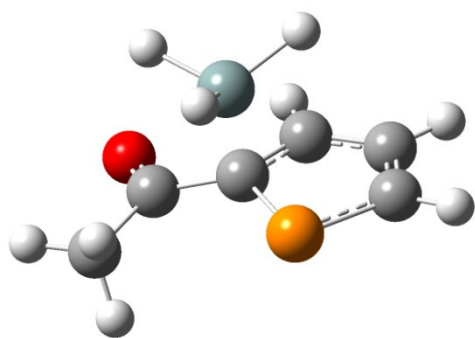
IV-A



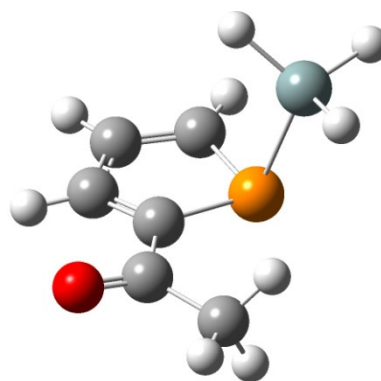
TS_{A-B}



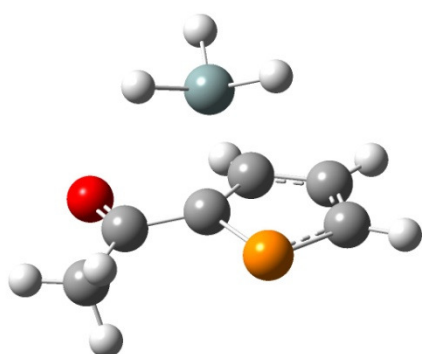
IV-B



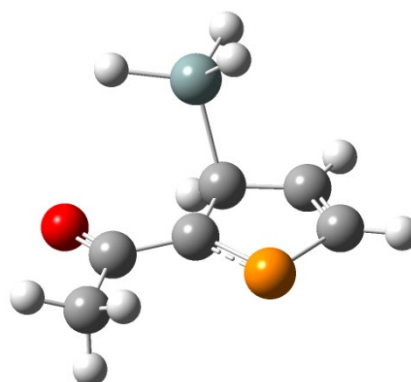
TS_{B-C}



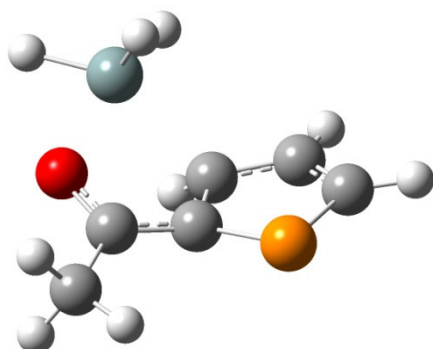
IV-C



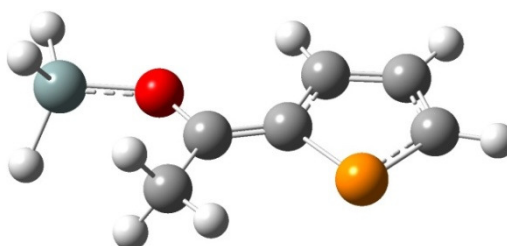
TS_{B-D}



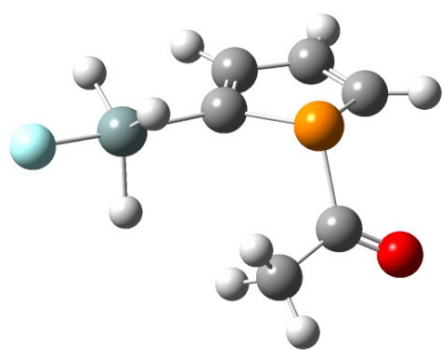
IV-D



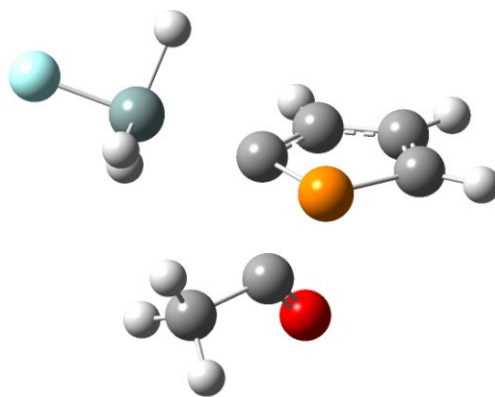
TS_{D-E}



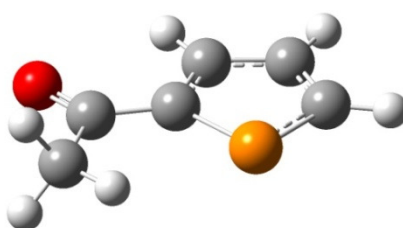
IV-E



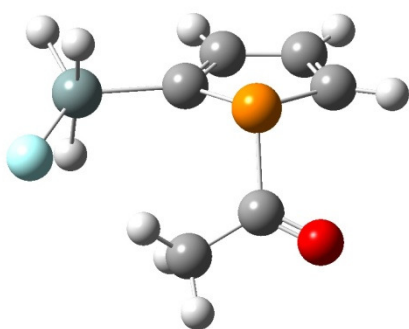
IV-F



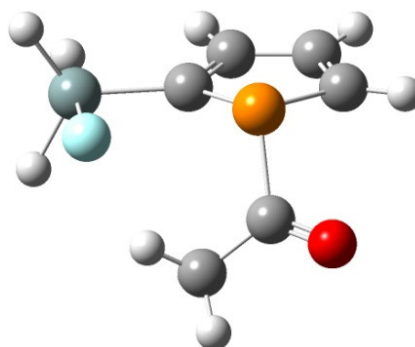
TS_{F-G}



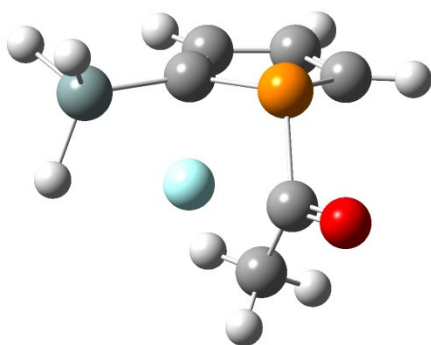
IV-G



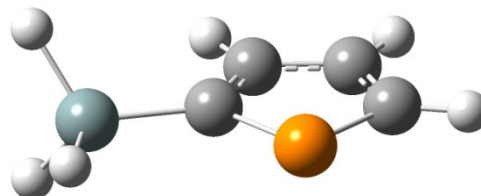
TS_{F-H}



IV-H



TS_{H-I}



IV-I