



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. SCIENCES ET TECHNIQUES

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Chimie Physique

Présentée et soutenue le 3 Mai 2010 par :

Christine SALOMON

**Nouvelle synthèse stéréosélective de diphosphines à pont méthano
P-stéréogéniques.**

**Applications en catalyse asymétrique et pour la préparation de
clusters ou de polymères de coordination chiraux.**

Directeur de thèse
Pr. Christophe DARCEL

Co-directeurs de thèse
Pr. Pierre HARVEY
Pr. Yves MUGNIER

Pr. Christophe DARCEL	Université de Rennes 1	
Pr. Pierre HARVEY	Université de Sherbrooke	
Pr. Yves MUGNIER	Université de Bourgogne	
Pr. Bruno ANDRIOLETTI	Université Claude Bernard - Lyon 1	Examineur
Pr. Armand SOLDERA	Université de Sherbrooke	Examineur
Dr. Maryse GOUYGOU	Université Paul Sabatier - Toulouse III	Examineur
Dr. Hani AMOURI	Université Pierre et Marie Curie - Paris VI	Rapporteur
Pr. Michael KNORR	Université de Franche-Comté	Rapporteur

A la mémoire de mon Papi
A mes parents, grands parents
Et la famille qui croit en nous...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Sylvain Jugé de m'avoir acceptée en licence professionnelle pour sa première année d'existence. Sans son enthousiasme et sa passion pour la chimie je n'aurais très probablement pas fait autant d'étude. Je le remercie également de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire pour effectuer mon stage de master 2, puis de m'avoir permis d'effectuer cette thèse « greffée » en co-tutelle avec les Professeurs Pierre Harvey au Canada et Yves Mugnier en électrochimie. Je les remercie également de m'avoir accueillie dans leur laboratoire respectif et pour la patience dont ils ont fait preuve lors des initiations pratiques ou théoriques en photophysique et en électrochimie. Leurs différents savoirs scientifiques et leurs trois personnalités éclectiques m'ont permis de mener ce travail à son terme et de découvrir la recherche dans des laboratoires de chimie de savoir-faire variés. Je remercie également le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), les Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), le Centre d'Etudes des Matériaux Optiques et Photoniques de l'Université de Sherbrooke, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) de la Chaire d'Excellence à la Recherche s'effectuant à Dijon, le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) ainsi que l'Université de Bourgogne pour le financement de ce travail.

Je remercie également MM. Hani Amouri et Michael Knorr d'avoir accepter d'examiner ce mémoire en tant que rapporteurs, ainsi que Mme Maryse Gouygou, MM. Armand Soldera et Bruno Andrioletti d'avoir accepter de participer au jury d'examen de cette thèse. Un merci particulier à Maryse pour sa gentillesse et ses encouragements pendant la période de fin de thèse.

Je remercie affectueusement le Professeur Christophe Darcel. Après avoir été mon professeur en licence professionnelle et en master, il est la « petite mouche » qui m'a fait continuer dans la recherche en devenant mon directeur de thèse et un ami. J'ai eu énormément de plaisir à travailler grâce à sa bonne et moins bonne humeur (parfois simulée), sa disponibilité et son savoir-faire scientifique et pratique. Merci aussi pour le travail conséquent qu'il a apporté dans la partie catalyse asymétrique de cette thèse avant de partir vers d'autres horizons du côté de l'Atlantique.

Je tiens également à remercier Philippe Richard, Hélène Cattey et Daniel Fortin pour les belles structures cristallographiques qu'ils ont résolues. Un grand merci à Sophie Dal Molin pour sa gentillesse avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler en électrochimie. René Boéré pour la simulation de spectre RPE que j'ai beaucoup apprécié. Pierre Lavigne pour sa gentillesse et sa disponibilité lors des mesures de dichroïsme circulaire qu'il m'a permis d'effectuer au sein de son laboratoire. Marie José Penouilh que j'ai beaucoup embêtée avec les analyses électrospray. Enfin Cédric Balan et Didier Poisot pour les manipulations sous pression, en particulier, les réactions sous CO, que Didier « adore... »

Je remercie chaleureusement Ralouka pour ses gâteaux et sa bonne humeur, Jérôme et sa passion pour les bonbons (gourmand !), Arnaud, futur heureux papa (félicitations !) et Marie Joëlle pour le soin dont elle fait preuve à rappeler à chacun son tour des croissants. Je remercie tous les étudiants que j'ai pu cotoyer à Sherbrooke Shawkat et Thomas, pour leur aide en photophysique, Karl et Katry, québécois pure laine, Sébastien et Simon, issu de Besançon, Diana, mon amie... et à Dijon Amélie, Manu, Fanny, Naïma, Anis, Slawomir pour leur bonne humeur qui a régnée dans le laboratoire tout au long de la thèse.

Je n'oublie certainement pas Hugo, Anaëlle, Roxana, Arnaud, Alex, Audrey et Stéphanie pour tout les bons moments que nous avons partagés dans et en dehors du laboratoire, notamment en Roumanie, un voyage inoubliable : voir Arnaud et Roxana avec une couronne sur la tête mérite le déplacement ! Merci pour les nombreux heureux événements et pour les futurs...

Enfin, je ne peux suffisamment remercier mon P'tit Chou à qui j'ai mené la vie dure par moment (très souvent en vérité), mais qui a su équilibrer la balance...

Abréviations

<i>o</i> -An	<i>ortho</i> -anisyle
<i>m</i> -Xyl	<i>métha</i> -xylyle
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -tolyle
Me	méthyle
BSA	bis[(<i>N,O</i>)-bis(triméthylsilyl)]acétamide
BH ₃ .MDS	diméthylsulfure borane
e.e.	excès énantiomérique
d.r.	rapport diastéréoisomérique
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
TFA	trifluoroacétate

Sommaire

Introduction	9
Les diphosphines à pont méthano (dppm)	15
1. Complexes mono- et ou dimétalliques	15
2. Clusters dérivés de dppm	16
3. Synthèse des diphosphines à pont méthano (dppm)	19
3.1. Généralités	19
3.2. Synthèse en série complexée	19
4. Synthèse des oxydes de dppm ou des dérivés phosphoryle	22
4.1. Applications	22
4.2. Synthèses d'oxyde de phosphines à pont méthano ou de dérivés phosphorylés	24
5. Dérivés soufrés de dppm	26
5.1. Dithiophosphinométhane dppm(S)	26
5.2. Les phosphinophospholes	28
5.3. Les phosphinophosphinines	29
6. Les diphosphiniminométhanes	30
6.1. Applications des ligands diphosphinimides	31
6.2. Préparation des ligands phosphiniminométhanes	32
7. Les carbènes phosphorés P,C,P	33
7.1. Diphosphinocarbènes acycliques	33
7.2. Carbènes phosphorés cycliques	33
8. Les ligands diphosphinométhanes chiraux	36
8.1. Synthèses énantiosélectives de dppm <i>P</i> -stéréogéniques	37
Objectifs et stratégies	40
1. Objectifs	41
2. Stratégies de synthèse envisagées	41

Chapitre 1 : Synthèses stéréosélectives des diphosphines à pont méthano **43**

- 1. Synthèse des synthons phosphorés électrophiles et nucléophiles *P*-stéréogéniques** **44**
- 2. Première méthode : par réaction du complexe d'oxazaphospholidine borane** **44**
- 3. Seconde méthode : par réaction de phosphinite ou chlorophosphine borane** **48**
 - 3.1. par réaction de phosphinite borane 48
 - 3.2. par réaction de chlorophosphine borane 49
- 4. Conclusion** **52**

Chapitre 2 : Synthèse et applications du premier cluster de palladium chiral **53**

- 1. Introduction** **54**
- 2. Cluster chiral de palladium (II) Pd₃(202a)₃(CO)](CF₃CO₂)₂ 216** **57**
 - 2.1. Etude par modélisation de la conformation du cluster Pd₃(dppm)₃(CO)²⁺ 59
 - 2.2. Etude du cluster chiral 60
- 3. Etude électrochimique des clusters chiraux [Pd₃(202a)₃(CO)](CF₃CO₂)₂ 216 et [Pd₃(202b)₃(CO)](X)₂ 219** **61**
 - 3.1. Cluster [Pd₃(202a)₃(CO)(CF₃CO₂)]⁺(CF₃CO₂)⁻ 216 61
 - 3.2. Cluster [Pd₃(202b)₃(CO)](X)₂ 219 65
- 4. Réactivité des clusters** **69**
 - 4.1. Rappels bibliographiques sur la réaction de Friedel Craft asymétrique 69
 - 4.2. Etude de la réactivité 69
- 5. Conclusion** **71**

Chapitre 3 : Applications des dppm *P*-stéréogéniques préparées en catalyse asymétrique **72**

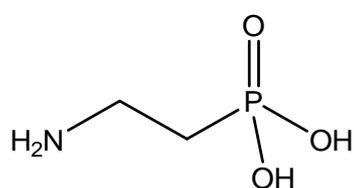
- 1. Introduction** **73**
- 2. Hydrogénation asymétrique** **75**

3. Hydrosilylation asymétrique	76
4. Diels Alder asymétrique	77
5. Allylation asymétrique	78
6. Conclusion	80
Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation photophysique de polymères de coordination chiraux	81
1. Introduction	82
2. Synthèse d'une nouvelle classe de polymères de coordination <i>P</i> -stéréogéniques	88
3. Etude de la stabilité thermique	91
4. Etude des propriétés de luminescence	91
5. Etude du dichroïsme circulaire (CD)	95
6. Conclusion	98
Conclusion générale	99
Partie expérimentale	102
Annexes	145
Résumé	158
Summary	159

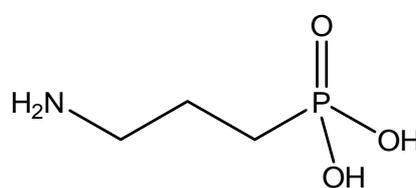
Introduction

Le phosphore est un des éléments les plus répandus sur terre : il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre et on lui connaît un seul isotope stable.¹ Les gisements de phosphore se rencontrent essentiellement sous forme de phosphorite ou d'apatite, minerais de composition $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) ou $(\text{CaMg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x\text{F}_y$.²

Le phosphore joue un rôle de tout premier plan dans la chimie du vivant, entrant aussi bien dans la composition de lipides, d'acides nucléiques ou des tissus osseux. L'immense majorité des composés organiques du phosphore sont en fait des dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est pourquoi les composés naturels porteurs d'une liaison phosphore carbone sont très peu répandus dans la nature, et leur découverte remonte seulement aux années soixante.³ Le premier exemple isolé de ce type de composés a été la ciliatine **1** que l'on trouve dans la flore du rumen de mouton.³ Ce composé est biologiquement intéressant car il possède des propriétés neuromodulatrices et s'avère être un inhibiteur de la β -alanine et de la taurine au niveau du cortex cérébral. Son homologue supérieur **2** (homociliatine) préparé par synthèse, est également actif sur le système nerveux central.⁴

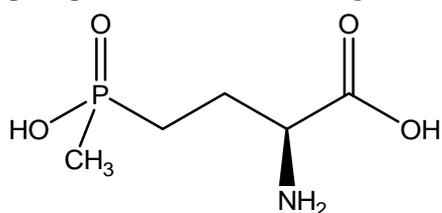


1

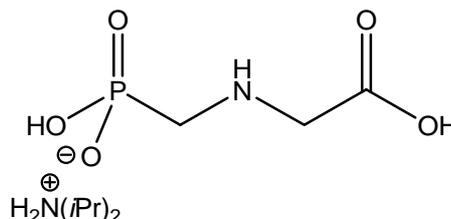


2

La phosphinotrycine **3** est un autre exemple d'acide aminé phosphonique naturel isolé à partir des *Streptomyces*⁵, et il possède des propriétés antibiotiques et herbicides^{6,7} dues à l'inhibition de la glutamine synthétase. La découverte de ce composé a entraîné de nombreuses recherches dans le domaine agrochimique, qui se sont traduites par la découverte du glyphosate **4** comme désherbant sélectif. Ce composé a peu de toxicité à l'égard des animaux, des poissons ou des abeilles,⁸ ce qui explique l'intérêt qu'ont suscité ces acides aminés phosphorés en recherche agrochimique.



3



4

¹ a) Dubrisay, R.; Pascal, P. *Nouveau traité de chimie minérale* **1956**, 10, 715-717. b) *Handbook of chemistry and physics* **1970-1971**, 51, B23.

² a) Burgada, R.; Bernard, D. *Actualité Chimique* **1979**, 7-23. b) *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes*; Verkade, J. G.; Quin, L.D. Eds.; VCH: **1987**.

³ Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Nature* **1959**, 184, 901-902.

⁴ Cassaigne, A.; Lacoste, A.M.; Tamari, M.; Neuzil, E. 10th FEBS Meeting, Abstr. Commun., Paris **1975**.

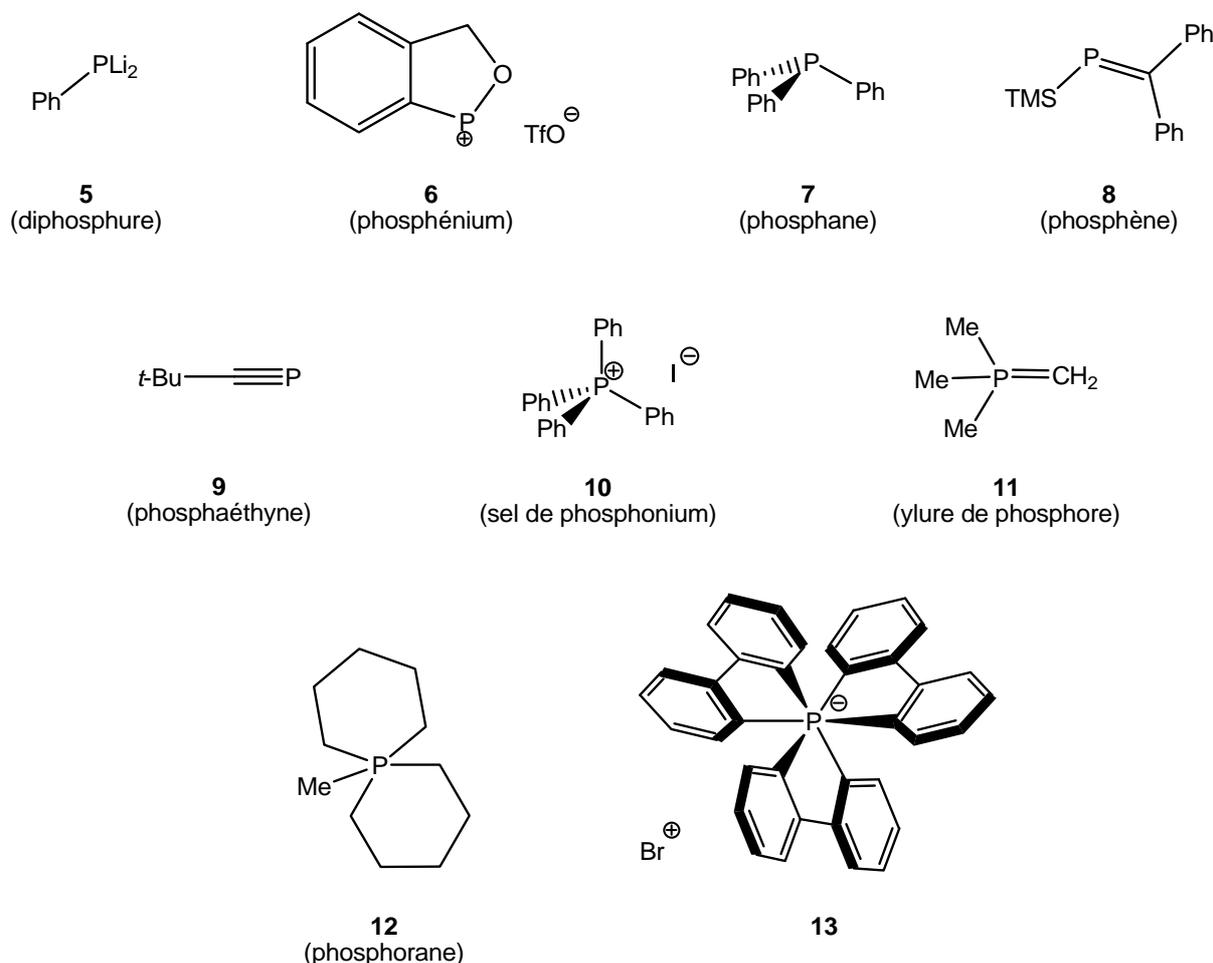
⁵ Maier, L. *Phosphorus and Sulfur* **1983**, 295-322.

⁶ Bayer, E.; Gugel, K.H.; Hagele, M.; Hagenmaier, H.; Jessepov, S.; Knig, W.A.; Zahner, H. *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 224-239.

⁷ Weissermel, K.; Kleiner, H.; Finke, J.M.; Felcht, U.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 223-233.

⁸ Scalla, R. *Les herbicides : Mode d'action et principes d'utilisation (INRA)*

En revanche, par synthèse, il est possible d'obtenir des organophosphorés de structures extrêmement variées possédant d'une à six liaisons P-C, tels que les composés **5-13**.²



Cette diversité structurale s'explique par la configuration électronique de l'atome de phosphore ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3, 3d^0$) qui permet des hybridations de type $sp, sp^2, sp^3, sp^3d,$ ou sp^3d^2 , avec la stéréochimie qui leur est associée.

Selon leur structure, certains dérivés organophosphorés sont porteurs d'une chiralité sur le centre phosphoré tels que les composés **14-24** (Tableau 1). Leurs applications concernent aussi bien les substances bioactives ou d'intérêt biologique **14**,⁹ **15**,¹⁰ et **16**,¹¹ les ligands chiraux **17**,¹² **18**,¹³ et **19**¹⁴ pour la catalyse organométallique homogène, les organocatalyseurs **20**,¹⁵ **21**¹⁶ et **22**,¹⁷ les réactifs chiraux **23**¹⁸ ou encore les contre-ions chiraux **24**.¹⁹

⁹ Delogu, G.; Fabbri, D.; Dettori, M.A. *Tetrahedron : Asymmetry* **1996**, *7*, 413-416.

¹⁰ Ludeman, S.M.; Bartlett, D.L.; Zon, G. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1163-1166.

¹¹ Hayakawa, Y.; Hirabayashi, Y.; Hyodo, M.; Yamashita, S.; Matsunami, T.; Cui, D.M.; Kawai, R.; Kodama, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3834-3844.

¹² Lagasse, F.; Kagan, H.B. *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 315-324.

¹³ Mathey, F.; Mercier, F.; Robin, F.; Ricard, L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *577*, 117-120.

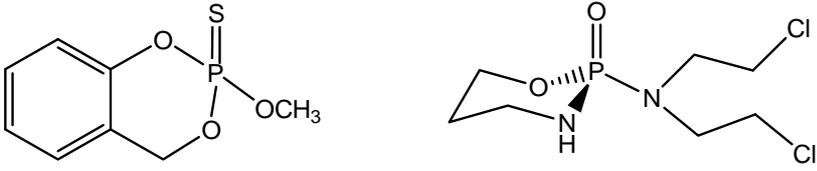
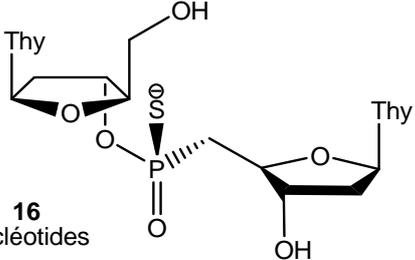
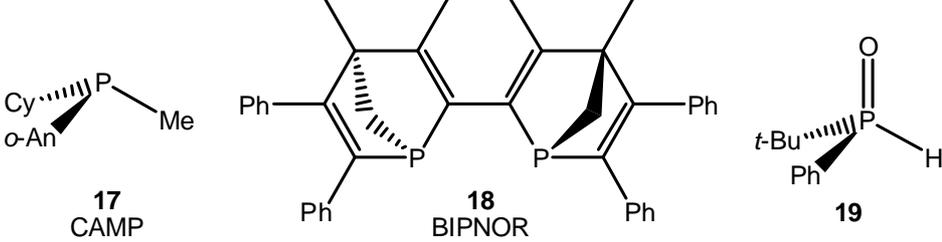
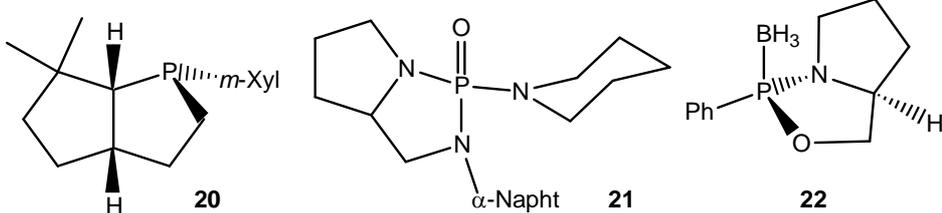
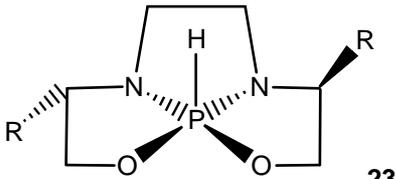
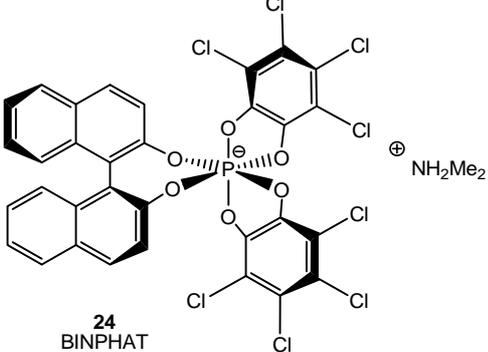
¹⁴ Jiang, X.B.; Minaard, A.J.; Hessen, B.; Feringa, B.L.; Duchateau, A.L.L.; Andrien, J.G.O.; Boogers, J.A.F.; de Vries, J.G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1503-1506.

¹⁵ Vedejs, E.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4166-4173.

¹⁶ Iseki, K.; Kuroki, Y.; Takahashi, M.; Kobayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *29*, 5149-5150.

¹⁷ Chiodi, O.; Fotiadu, F.; Sylvestre, M.; Buono, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 39-42.

Tableau 1

Applications	exemples
Substances bioactives	 <p>14 Salathion (herbicide)</p> <p>15 Cytoxan (antitumoral)</p>
Substances d'intérêt biologique	 <p>16 nucléotides</p>
Ligands pour la catalyse organométallique	 <p>17 CAMP</p> <p>18 BIPNOR</p> <p>19</p>
Organocatalyseurs	 <p>20</p> <p>21 α-Napht</p> <p>22</p>
Réactif chiral	 <p>23</p>
Contre-ion chiral	 <p>24 BINPHAT</p> <p>\oplus NH_2Me_2</p>

¹⁸ Marchi, C.; Buono, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9251-9254.

¹⁹ Lacour, J.; Vial, L.; Herse, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1351-1354.

Depuis les travaux pionniers de Knowles²⁰ (Prix Nobel 2001) sur la synthèse de la L-DOPA **25**, dont l'étape clé est une hydrogénation asymétrique catalysée par un complexe de rhodium et de DIPAMP **26** (Schéma 1), de nombreux autres ligands chiraux porteurs de la chiralité sur l'atome de phosphore (*P*-stéréogénique) ont été décrits.

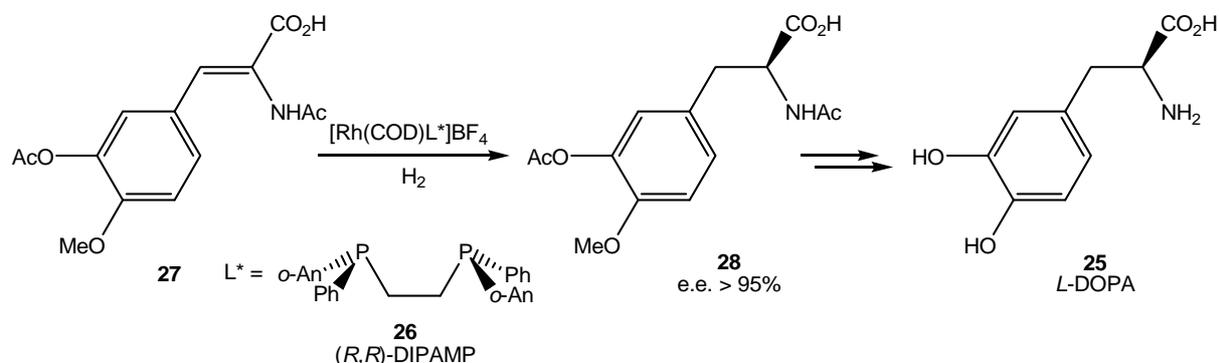


Schéma 1

L'intérêt pour les ligands *P*-stéréogéniques s'est trouvé renouvelé ces dernières années, en raison de la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse stéréosélective utilisant la spartéine ou l'éphédrine comme inducteurs asymétriques. D'un autre côté, les complexes obtenus présentent des architectures mieux contrôlées dans l'environnement direct du centre métallique, ce qui est, *a priori*, propice à une meilleure compréhension des interactions du catalyseur avec le substrat prochiral.

Une sélection représentative de catalyses asymétriques hautement stéréosélectives (e.e. > 90%) par des complexes de métaux de transition porteurs de ligands phosphines *P*-stéréogéniques, est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2

Ligands	Catalyses asymétriques	Références
29	hydrogénation (Rh) addition 1-4 (Cu) hydrosilylation (Rh)	21
30	hydrogénation (Rh) allylation (Pd)	20, 22
31	hydrogénation (Rh) allylation (Pd)	23, 24

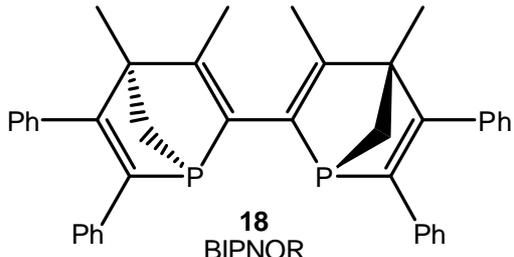
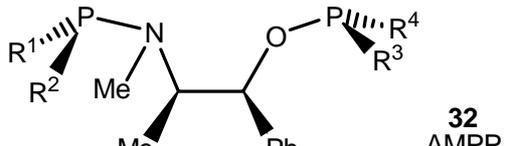
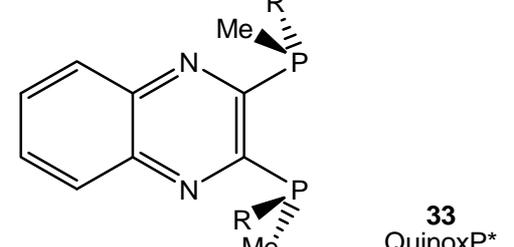
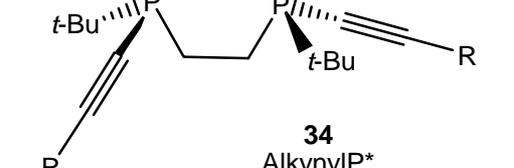
²⁰ Vineyard, B.D.; Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Bachma, G.L.; Weinkauff, D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.

²¹ Yamanoi, Y.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2988-2989.

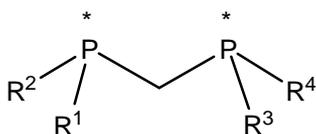
²² Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yawada, H.; Tsuruta, H.; Matsukawa, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1635-1636.

²³ Nettekoven, U.; Kamer, P.J.C.; Van Leeuwen, P.W.N.M.; Wildhalm, M.; Spek, A.; Lutz, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3996-4004.

²⁴ Maienza, F.; Würle, M.; Steffanut, P.; Mezzetti, A.; Spindler, F. *Organometallics* **1999**, *18*, 1041-1049.

 <p style="text-align: center;">18 BIPNOR</p>	<p>hydrogénation (Rh) Heck (Pd) isomérisation (Rh)</p>	<p style="text-align: center;">13</p>
 <p style="text-align: center;">32 AMPP</p>	<p>hydrogénation (Rh) allylation (Pd) hydroformylation (Rh)</p>	<p style="text-align: center;">25, 26</p>
 <p style="text-align: center;">33 QuinoxP*</p>	<p>hydrogénation (Ru) addition 1-4 (Rh) allylation (Pd)</p>	<p style="text-align: center;">27</p>
 <p style="text-align: center;">34 AlkynylP*</p>	<p>addition 1-4 (Rh) allylation (Pd)</p>	<p style="text-align: center;">28</p>
 <p style="text-align: center;">35</p>	<p>couplage réducteur (Ni)</p>	<p style="text-align: center;">29</p>

Le sujet de ce mémoire portant plus particulièrement sur les diphosphines *P*-stéréogéniques à pont méthano (**A**) et leurs applications en chimie de coordination et en catalyse, la bibliographie sur cette famille de ligands est maintenant abordée.



(**A**)-dppm *P*-stéréogénique

²⁵ Ewalds, R.; Eggeling, E.B.; Hewat, A.C.; Kamer, P.C.J.; Van Leeuwen, P.W.N.M.; Vogt, D. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1496-1504.

²⁶ a) Moulin, D.; Darcel, C.; Jugé, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4729-4743. b) Darcel, C.; Moulin, D.; Henry, J.-C.; Lagrelette, M.; Richard, P.; Harvey, P.D.; Jugé, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2078-2090.

²⁷ Imamoto, T.; Nishimura, M.; Koide, A.; Yoshida, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7413-7416.

²⁸ Imamoto, T.; Saitoh, Y.; Koide, A.; Ogura, T.; Yoshida, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8636-8639.

²⁹ Colby, E.A.; Jamison, T.F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 156-166.

Les diphosphines à pont méthano (dppm)

L'essor de la catalyse homogène par des complexes de métaux de transition a largement démontré l'utilité des ligands bidentates phosphorés. L'intérêt de ligands phosphorés réside dans la très grande facilité avec laquelle il est possible de faire des modifications structurales et électroniques. Parmi les modifications structurales recherchées, celles affectant le pont sont très importantes car cela va influencer sur le mode de coordination, l'équilibre conformationnel du chélate ligand métal (Figure 1), et d'une façon plus générale sur tout le système d'orbitales moléculaires du complexe, dont va dépendre les propriétés catalytiques.

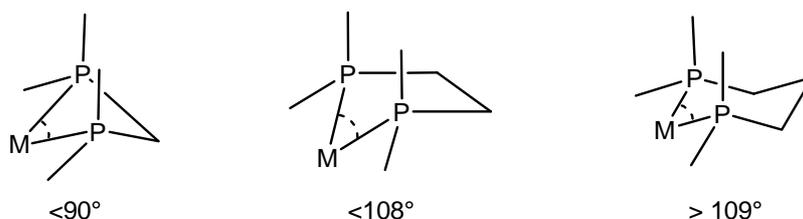
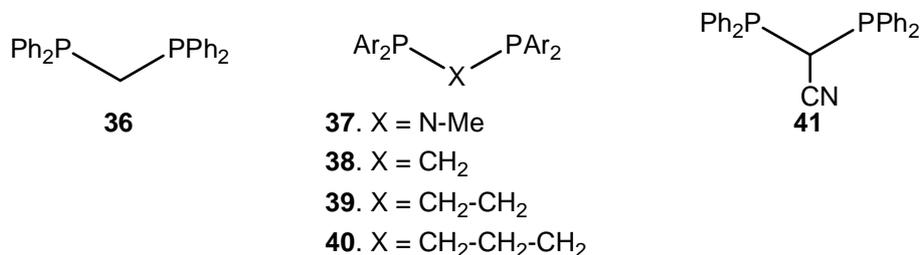


Figure 1

Nous nous intéressons plus particulièrement dans ce travail aux diphosphines à pont méthano (dppm) et leurs applications en chimie de coordination et en catalyse.³⁰ Dans la suite de ce travail, afin de faciliter la lecture, l'acronyme dppm sera utilisé pour diphénylphosphinométhane mais aussi pour toutes les diphosphines à pont méthano.

1. Complexes mono- et ou dimétalliques

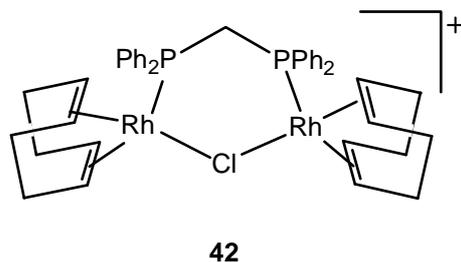
De nombreux systèmes catalytiques reposent sur des complexes de métaux de transition contenant le ligand diphénylphosphinométhane (dppm) **36**. Cette diphosphine montre une grande diversité d'utilisation en chimie organométallique. Elle présente un angle de chélation très réduit. La structure rigide du complexe ainsi formé peut être très favorable à l'activité catalytique. Ainsi, Wass³¹ a montré que les ligands dppm **37** et **38** conduisaient à une plus grande masse moléculaire lors de la polymérisation de l'éthylène par un complexe de nickel (II). Erker^{30b} a rapporté d'excellents résultats pour le couplage croisé aryl-aryl de Suzuki-Miyaura catalysé par un complexe de palladium (II) et de dppm-CN **41**. Dans ce cas, le catalyseur généré *in situ* conduit au produit de couplage avec un rendement de 75%, un "Turn Over Number" (TON) supérieur à 7.10^5 et un "Turn Over Frequency" (TOF) supérieur à 6.10^6 h^{-1} .



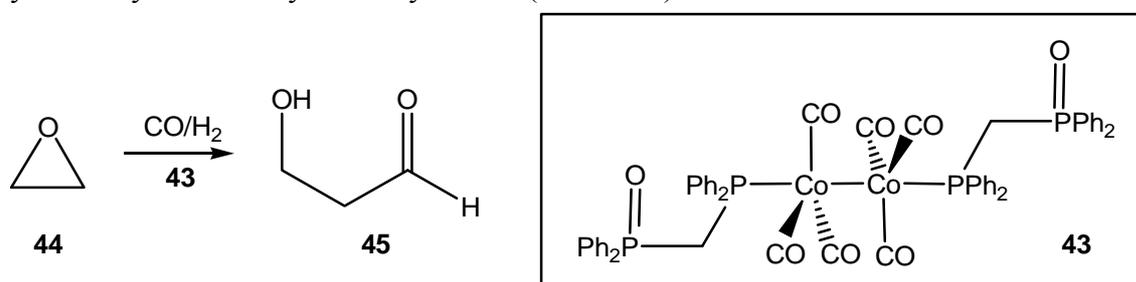
³⁰ a) Puddephatt, R.J. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 99-127. b) Braun, L.; Liptau, P.; Kehr, G.; Ugolotti, J.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Dalton Trans.* **2007**, 1409-1415. c) Kabir, S. E.; Hogarth, G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1285-1315.

³¹ a) Dennett, J.N.L.; Gillon, A.L.; Heslop, K.; Hyett, D.J.; Fleming, J.S.; Lloyd-Jones, E.; Orpen, A.G.; Pringle, P.G.; Wass, D.F. *Organometallics* **2004**, 23, 6077-6079. b) Dulai, A.; de Bod, H.; Hanton, M.J.; Smith, D.M.; Dowing, S.; Mansell, S.M.; Wass, D.F. *Organometallics* **2009**, 28, 4613-4616.

Les dppm peuvent également être utilisées comme ligands pontants et former des complexes dimétalliques. Le complexe dinucléaire de rhodium **42**, qui a été étudié par Marr,³² s'est avéré très sélectif en catalyse d'hydrogénation du styrène.



La dppm **36** peut également être mono-oxydée et être utilisée comme ligand monodendate, comme le montre le complexe de cobalt **43**, qui est très sélectif en hydroformylation d'oxyde d'éthylène **44** (Schéma 2).³³



2. Clusters dérivés de dppm

Les clusters sont des édifices moléculaires contenant plusieurs atomes métalliques liés entre eux, et stabilisés par des ligands qui assurent la structure d'ensemble. Les diphosphines à pont méthano sont fréquemment utilisées pour la formation de clusters par complexation de deux métaux entre eux. Les clusters suscitent actuellement un renouveau d'intérêt parce qu'il s'agit de complexes ayant une structure définie, intermédiaires entre des espèces monométalliques et des nanoparticules. La présence d'un cœur métallique au sein d'un cluster permet une délocalisation d'électrons ou de charges qui s'avère favorable pour l'interaction et l'activation de molécules organiques, qui vont ainsi se complexer ou s'insérer dans la structure.^{30c,34} La réactivité du cluster d'osmium **46** illustre des exemples de réactivité avec de telles espèces polymétalliques (Schéma 3).

³² Lorenzini, F.; Hindle, K.T.; Craythorne, S.J.; Crozier, A.R.; Marchetti, F.; Martin, C.J.; Marr, P.C.; Marr, A.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 3912-3919.

³³ Weber, R.; Englert, U.; Ganter, B.; Keim, W.; Möthraht, M. *Chem. Commun.* **2000**, 1419-1420.

³⁴ a) Lu, K.L.; Chen, H-J.; Lu, P-Y.; Li, S-Y.; Hong, F-E.; Peng, S-M.; Lee, G-H. *Organometallics* **1994**, *13*, 585-592. b) Tan, Y.L.K.; Leong, W.K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1585-1598.

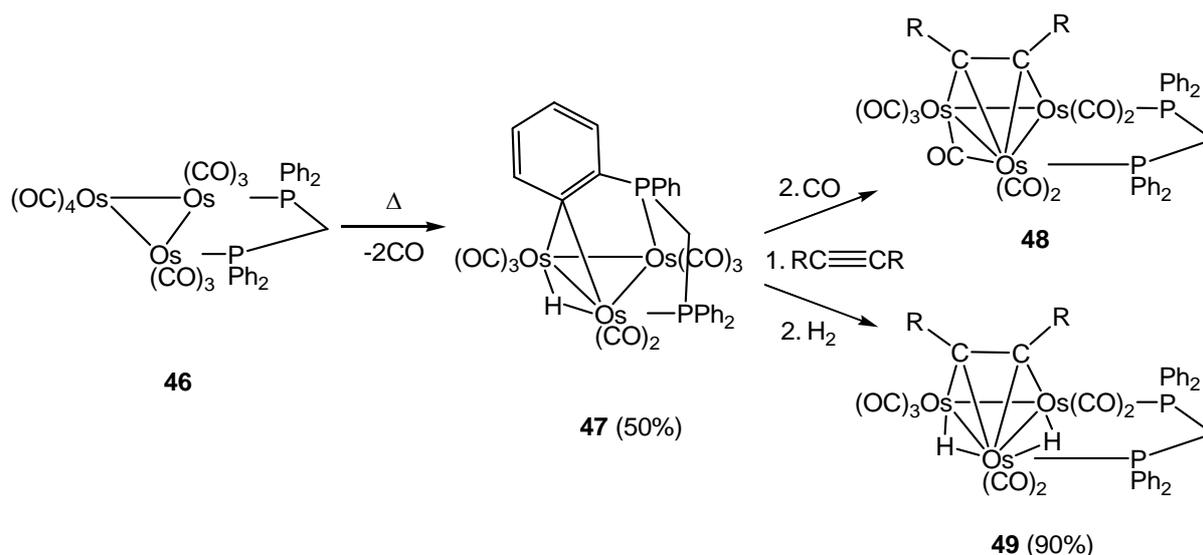


Schéma 3

Ainsi par chauffage, le cluster **46** conduit au dérivé **47** résultant de l'élimination de deux ligands CO et de l'orthométtation du ligand dppm par activation d'une liaison C-H d'un groupement phényle. Le cluster **47** qui est alors électroniquement insaturé, réagit ensuite avec un alcyne puis CO ou H_2 pour donner respectivement les composés **48** ou **49** (Schéma 3).

Comme beaucoup de complexes organométalliques, certains clusters³⁵ sont étudiés pour leur bio-activité ou leurs propriétés anticancéreuses. V.D. Reddy³⁶ a ainsi montré que l'ajout de dppm sur le cluster de ruthénium **51**, formé à partir du glucal **50**, permet l'échange de deux CO ce qui conduit à une diminution de la toxicité (Schéma 4). Le composé **52**, testé *in vitro* sur plusieurs types de cellules cancéreuses humaines, montre une bio-activité sur les cellules K526 de leucémie myéloïde chronique.

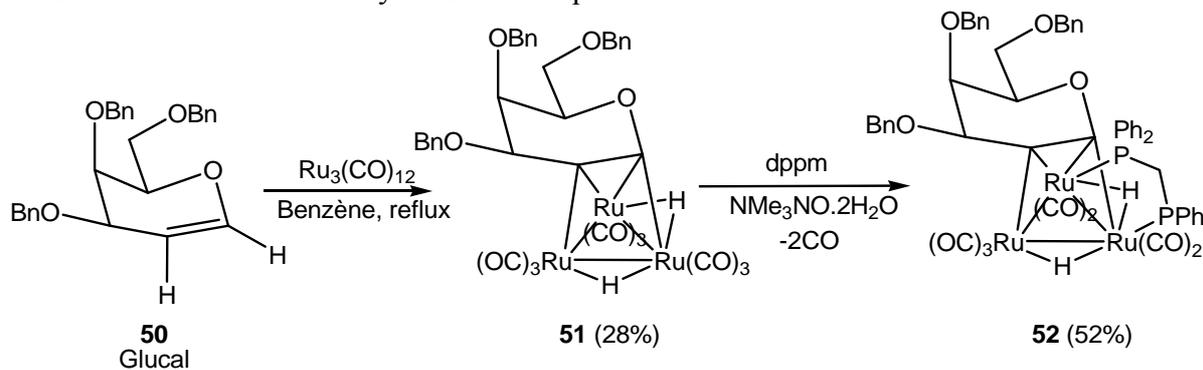


Schéma 4

Bien évidemment, les clusters étant dérivés des métaux de transition, leur application en catalyse a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, en général, les résultats obtenus sont globalement moins bons que ceux obtenus avec des complexes mono ou bimétalliques. Parmi les activations intéressantes, on peut citer l'hydroformylation d'alcènes par le CO_2 catalysé par le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$.³⁷ Le cluster de cobalt $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})$ par contre

³⁵ Reddy, V.D. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 27-34.

³⁶ Reddy, V.D.; Dayal, D.; Cosenza, S.C.; Reddy, M.V.R.; Pearl, W.C.Jr.; Adams, R.D. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 956-967.

³⁷ Tominaga, K-I.; Sasaki, Y. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2004**, 220, 159-165.

est décrit comme moins bon catalyseur pour la réaction de Pauson-Khand que son analogue $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ dépourvu de ligand dppm.³⁸

En revanche, le tétramère $\text{Pd}_4(\text{dppm})_4(\text{H}_2)$ s'est révélé un très bon catalyseur d'hydrogénation d'alcyne avec un TOF égal à 500 h^{-1} .^{39,40}

L'activation de liaisons carbone-halogène C-X par le cluster de Palladium (II) **53** a également été décrite il y a une vingtaine d'année par R.J. Puddephatt.⁴¹ Une étude par électrochimie a permis de montrer une accélération de la réaction dans ces conditions et la formation d'une espèce radicalaire^{40,42} (Schéma 5a). Le cluster **53** peut également activer les chlorures d'acyles pour former l'acylium correspondant ainsi que le complexe trinucéaire $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3(\text{CO})(\text{Cl})]^+$. Dans les conditions électrochimiques, l'activation du chlorure d'acyle par le cluster **53** devient catalytique et l'acylium formé conduit soit à un ester, soit à un fluorure d'acyle respectivement par réaction avec un alcool ou avec un sel de fond (tétrafluoroborate de tétrabutylammonium)^{40,42b} (Schéma 5b).

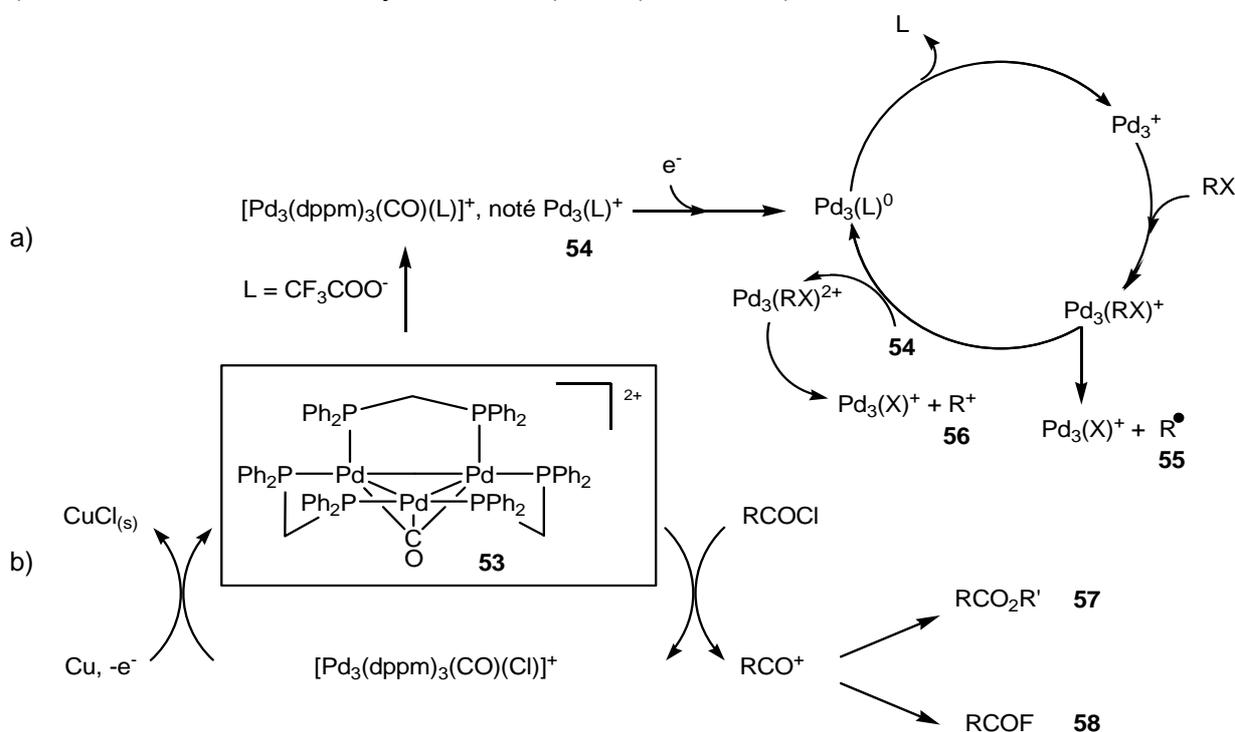


Schéma 5

³⁸ Paolillo, R.; Gallo, V.; Mastrorilli, P.; Nobile, C.F.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 741-746.

³⁹ Evrard, D.; Groison, K.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 790-796.

⁴⁰ Harvey, P.D.; Mugnier, Y.; Lucas, D.; Evrard, D.; Lemaître, F.; Vallat, A. *J. Cluster Science* **2004**, *15*, 63-90.

⁴¹ Puddephatt, R.J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K.W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1336-1337.

⁴² a) Brevet, D.; Lucas, D.; Cattet, H.; Lemaître, F.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4340-4341. b) Lemaître, F.; Lucas, D.; Groison, K.; Richard, P.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5511-5522. c) Brevet, D.; Mugnier, Y.; Lemaître, F.; Lucas, D.; Samreth, S.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4909-4917.

3. Synthèse des diphosphines à pont méthano (dppm)

3.1. Généralités

D'une façon très générale, les diphosphines à pont méthano dppm peuvent être synthétisées selon trois stratégies avec création de liaisons phosphore carbone, selon que le réactif phosphoré est électrophile ou nucléophile (Schéma 6).

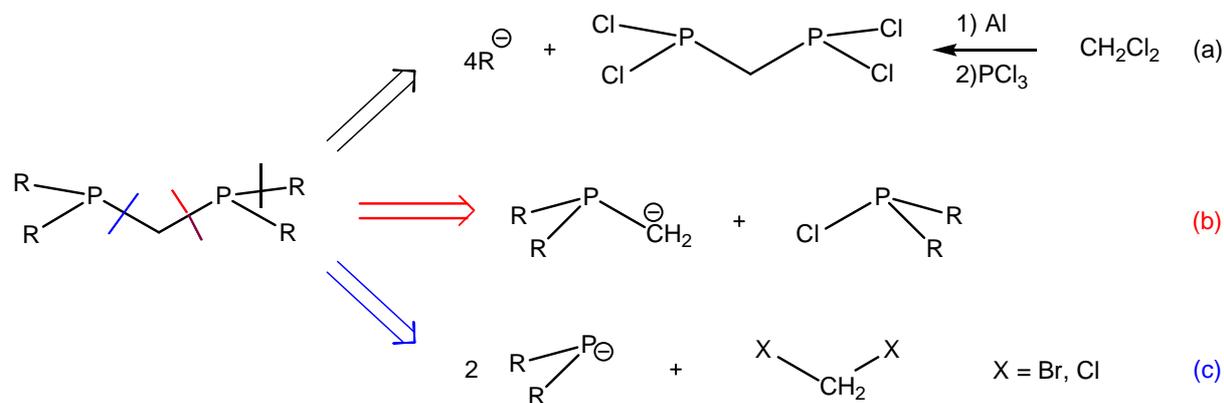


Schéma 6

La première approche consiste à faire réagir la bis(dichlorophosphinométhane) préalablement obtenue à partir de dichlorométhane, d'aluminium et de PCl₃,⁴³ avec quatre équivalents d'organomagnésien (Schéma 6a). Bien que peu utilisée, cette méthode présente l'intérêt de permettre la synthèse de dppm modifiées par utilisation de Grignard variés.

Une seconde approche, consiste à synthétiser la dppm au niveau du pont méthano, par réaction d'une chlorophosphine avec un carbanion obtenu par déprotonation d'une méthylphosphine ou d'un dérivé *P*-méthylé⁴⁴ (Schéma 6b). Cette méthode, qui est la plus couramment utilisée, présente l'avantage de permettre la synthèse de dppm dissymétriques telles que (R¹)₂PCH₂P(R²)₂ par utilisation de chlorophosphines et de méthylphosphines substituées différemment.⁴⁵

Une dernière approche consiste cette fois à former la diphosphine au niveau pont méthano, par réaction de deux équivalents d'un phosphure (R₂)₂P[⊖] avec le dihalogénométhane⁴⁶ (Schéma 6c).

3.2. Synthèse en série complexée

La synthèse de dppm modifiées au niveau du pont méthano peut être réalisée avec la diphosphine complexée à un métal de transition ou du borane. En effet, la complexation des groupements phosphorés entraîne un renforcement de l'acidité du pont méthylène ce qui facilite sa déprotonation et sa fonctionnalisation selon le principe dit « on-metal » défini par

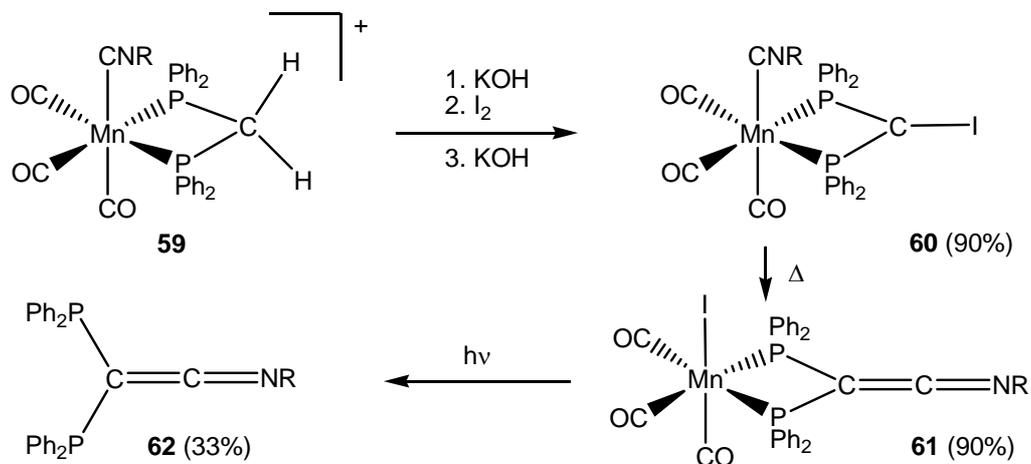
⁴³ Schmidbaur, H.; Schnatterer, S. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2832-2842.

⁴⁴ a) Wolf, J.; Manger, M.; Schmidt, U.; Fries, G.; Barth, D.; Weberndörfer, B.; Vicic, D.A.; Jones, W.D.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1867-1875. b) Cámpora, J.; Maya, C.M.; Matas, I.; Claasen, B.; Palma, P.; Álvarez, E. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3191-3196. c) Braun, L.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1668-1675.

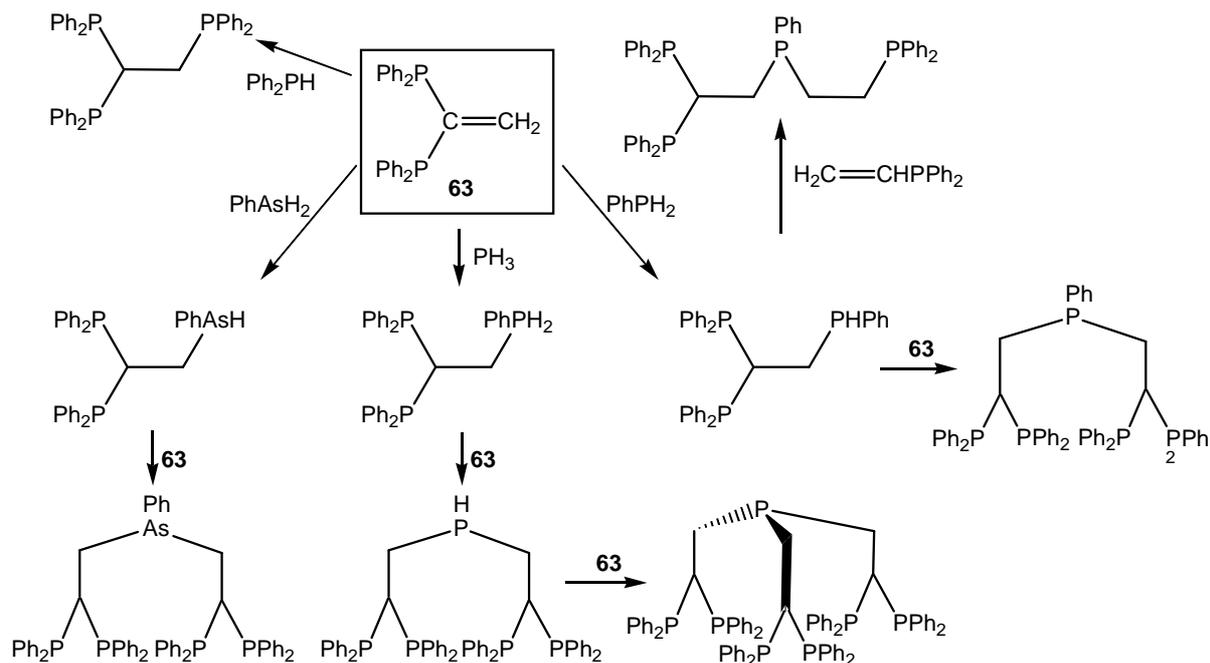
⁴⁵ Eisenträger, F.; Göthlich, A.; Gruber, I.; Heiss, H.; Kiener, C.A.; Krüger, C.; Notheis, J.U.; Rominger, F.; Scherhag, G.; Schultz, M.; Straub, B.F.; Volland, M.A.O.; Hofmann, P. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540-550.

⁴⁶ a) Hogarth, G.; Kilmartin, J. *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 569-572. b) Honaker, M.T.; Sandefur, B.J.; Hargett, J.L.; McDaniel, A.L.; Salvatore, R.N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8373-8377.

B.Shaw.^{31,47,48} Ainsi, le complexe molybdène-dppm **59** peut être déprotoné au niveau du pont méthano pour donner après iodation, réarrangement et enfin décomplexation, la diphosphine imine **62**⁴⁹ (Schéma 7).



De même, la bis(diphosphinoéthène) **63**⁵⁰ complexée⁵¹ ou non,^{50b} se comporte comme un accepteur de Michael et permet de réaliser la synthèse de diphosphinométhanes variées, par hydrophosphination ou arsination du pont éthylénique (Schéma 8).



⁴⁷ Hogarth, G.; Kilmartin, J. J. *Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5655-5670.

⁴⁸ a) Al-Jibori, S.; Shaw, B. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 74, 235-239. b) Al-Jibori, S.; Shaw, B. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L123-L124.

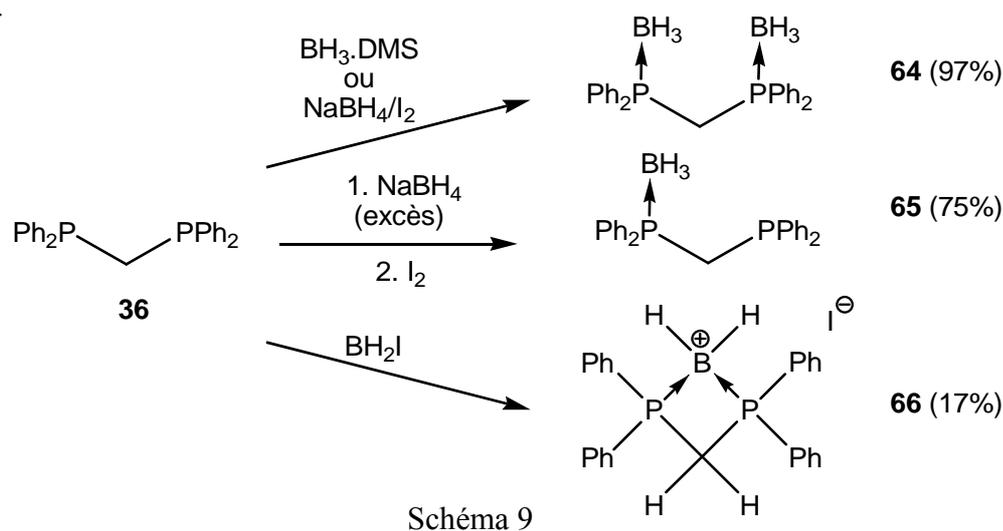
⁴⁹ a) Ruiz, J.; Riera, V.; Vivanco, M. *Organometallics* **1998**, 17, 3835-3837. b) Ruiz, J.; Marquinez, F.; Riera, V.; Vivanco, M.; García-Granda, S.; Díaz, M.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1821-1823.

⁵⁰ a) Izod, K.; McFarlane, W.; Tyson, B.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1043-1048. b) Bookham, J.L.; McFarlane, W.; Colquhoun, I.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1041-1042.

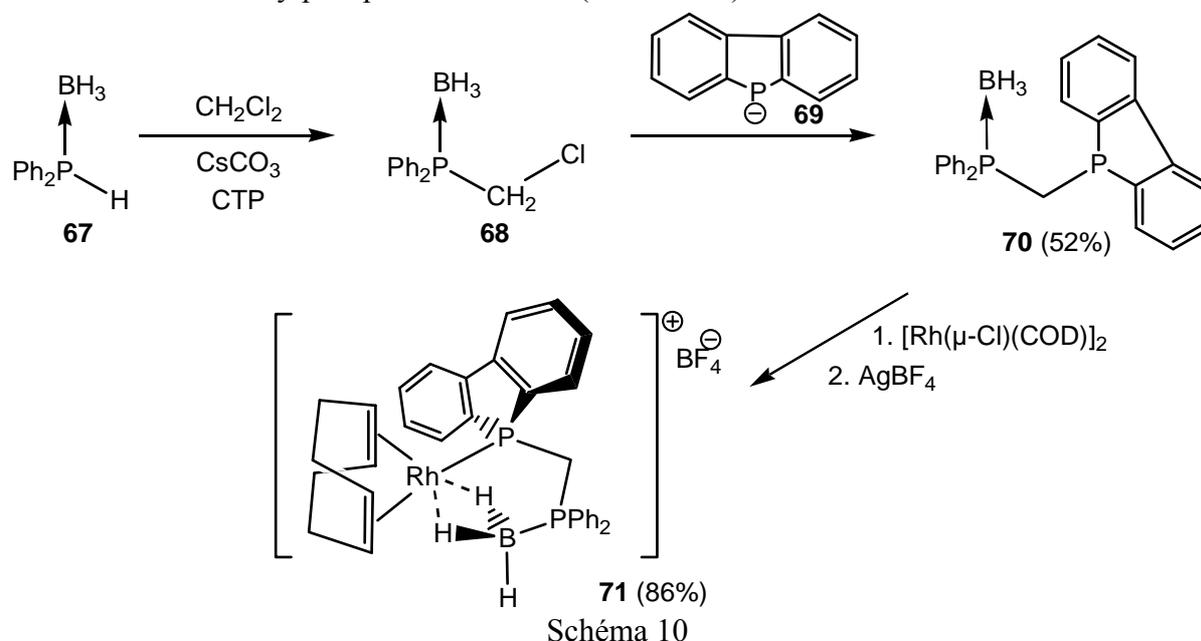
⁵¹ a) Mosteiro, R.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Vázquez-García, D.; Suárez, A.; Fernández, J.J.; Vila, J.M. *New J. Chem.* **2002**, 26, 1425-1432. b) Teijido, B.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Vila, J.M.; Mosteiro, R.; Fernández, J.J. *Organometallics* **2002**, 21, 1304-1307.

Si la dppm est relativement stable à l'air, l'oxydation du phosphore rend la réactivité ou le stockage des ligands libres souvent problématique. Pour éviter ces inconvénients, les ligands peuvent être préparés sous forme de complexe de borane par complexation avec du $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ ou réaction avec du borohydrure de lithium en présence d'iode⁵² (Schéma 9). Dans le cas où la dppm **36** réagit avec un excès de borohydrure de sodium, la diphosphine monoborane est obtenue.⁵³

Martin⁵³ a également montré qu'il était possible de préparer un sel d'iodure de boronium **66** par réaction de la diphosphine avec du monoiodoborane (Schéma 9). Le complexe forme alors un cycle de quatre chaînons avec un pont BH_2 entre deux atomes de phosphore.



Récemment, la synthèse d'une phosphine borane dibenzophosphole à pont méthano **70** a été décrite au laboratoire⁵⁴ en utilisant une stratégie différente de celles décrites sur le Schéma 6c. Celle-ci consiste à synthétiser le ligand **70** par réaction du dibenzophosphure **69** avec une chlorométhylphosphine borane **68** (Schéma 10).



⁵² Nainan, K.C.; Ryschkewitsch, G.E. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2671-2674.

⁵³ Martin, D.R.; Merkel, C.M.; Ruiz, J.P. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L29-L30.

⁵⁴ Nguyen, D.H.; Lauréano, H.; Jugé, S.; Kalck, P.; Daran, J.C.; Coppel, Y.; Urrutigoity, M.; Gouygou, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 6288-6292.

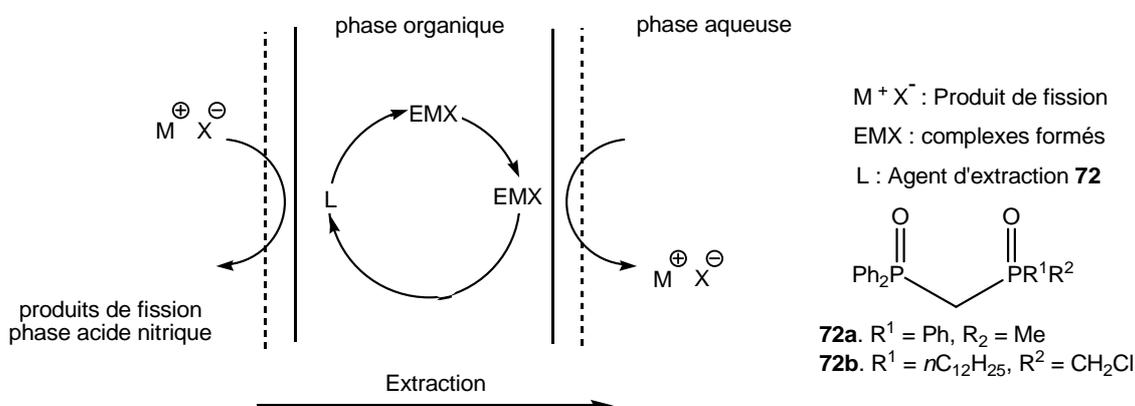
La complexation du ligand monoborane **70** par le rhodium a permis d'obtenir un nouveau type de complexe **71**, montrant d'une part la complexation du dibenzophosphole, et d'autre part du groupement phosphine borane (Schéma 10).

4. Synthèse des oxydes de dppm ou des dérivés phosphoryle

En série oxyde de phosphine ou phosphonate, de très nombreux organophosphorés à pont méthano ont été décrits pour des applications en chimie de coordination ou extractive, présentées ci-dessous.

4.1. Applications

Les oxydes de phosphines et les dérivés phosphoryles présentent une bonne capacité d'extraction de tous les actinides (entre 96 et 99%). Un procédé d'extraction a d'ailleurs été développé avec les ligands **72** dérivés de l'oxyde de dppm⁵⁵ (Schéma 11).



Note de principe :

La technique d'extraction SLM (membrane liquide supportée) repose sur deux phases aqueuses. Une première phase d'acide nitrique contient les éléments radioactifs (nitrate de sodium, actinides et produits de fission tels que strontium et césium), et une seconde reçoit les actinides. Elles sont séparées par une phase organique imprégnée sur un support microporeux, et comportant l'agent extractant.

Ce procédé de transport des ions repose sur la différence de concentration des ions nitrates entre les deux phases aqueuses. Si l'agent d'extraction est sélectif envers les cations, il est alors possible de transporter des actinides complexés par l'oxyde de diphosphine **72** en fonction du gradient de concentration. La migration est contrôlée par la mesure de la radioactivité dans les deux solutions.

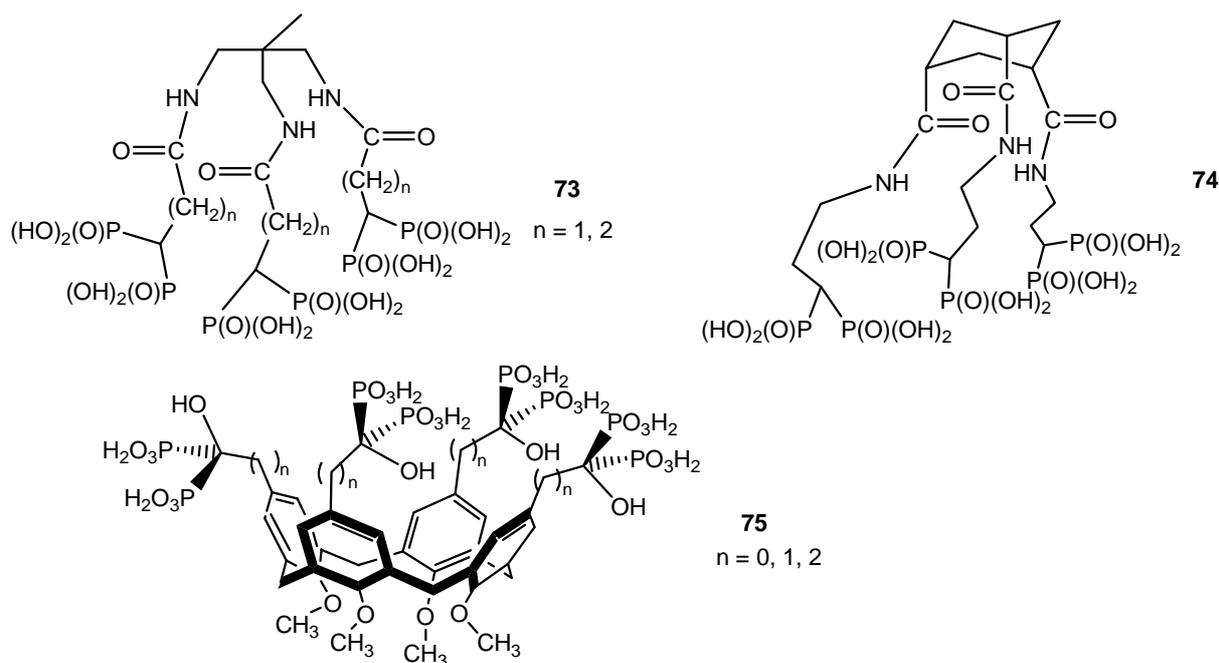
Schéma 11

De nombreux travaux ont été décrits par R. Burgada par utilisation de bisphosphonate à pont méthano pour la décorporation *in vivo* des actinides.^{56,57} Différents ligands bisphosphonates de types $[(OH)_2P(O)]_2CH_2$ ont ainsi été développés à partir de dérivés amino tripodants tels **73** et **74**. Afin d'augmenter la pré-organisation de ligands hexadentates, des bisphosphonates ont également été greffés sur la partie supérieure de calix[4]arène **75**, ce qui donne une structure plus rigide. Dans ce dernier cas, les résultats préliminaires *in vivo* montrent que le ligand **75** n'est pas toxique jusqu'à la concentration molaire.

⁵⁵ Cristau, H.J.; Virieux, D.; Dozol, J.F.; Rouquette, H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *241*, 543-547.

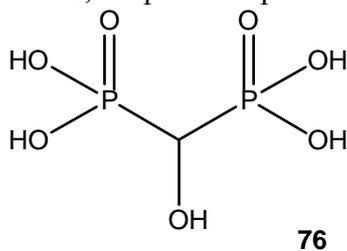
⁵⁶ a) Burgada, R.; Bailly, T.; Lecouvey, M. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 35-39. b) Ding, H.; Xu, G.; Wang, J.; Zhang, Y.; Wu, X.; Xie, Y. *Heteroatom Chemistry* **2004**, *15*, 549-555.

⁵⁷ a) Burgada, R.; Bailly, T.; Prangé, T.; Lecouvey, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2315-2319. b) Migianu-Griffoni, E.; Mbemba, C.; Burgada, R.; Lecerclé, D.; Taran, F.; Lecouvey, M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1517-1523.



Les bisphosphonates de méthyle peuvent également être fonctionnalisés sur le pont carboné. Xu⁵⁸ a ainsi greffé des bisphosphonates sur des nanoparticules d'oxyde de fer dans un procédé d'extraction de l'ion uranyle. Par simple application d'un champ magnétique, cette technique permet d'extraire 69% et 99% d'ion uranyle respectivement contenus dans du sang et de l'eau contaminés.

Les phosphonates montrent également une grande affinité pour les alcalino-terreux. Les composés de type $[(OH)_2P(O)]_2CH_2$ sont donc employés pour se complexer au calcium des tissus osseux. Le diphosphonate-hydroxyméthylène **76** est aussi utilisé pour le radiotraçage par scintigraphies osseuses,⁵⁹ après complexation avec le Technicium (⁹⁹Tc).



Grâce à leur affinité pour le calcium, plusieurs principes actifs contenant des groupements bisphosphonates $[(OH)_2P(O)]_2CH_2$,^{60,61} tels que des composés comme

⁵⁸ Wang, L.; Yang, Z.; Gao, J.; Xu, K.; Gu, H.; Zhang, B.; Zhang, X.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13358-13359.

⁵⁹a) Gaekeler, W.F.; Edwards, B.; Volkert, W.A.; Holmes, R.A.; Simon, J.; Wilson, D. *J. Nucl. Med.* **1987**, *28*, 495-504. b) Beven, J.A. *Eur. Pat. Appl.* **1980**, EP 0007676A1. c) Wang, L.; Gu, Q.; Xu, Y.; Li, S.; Gui, J.; Yang, J.; Yao, Q.; Ji, Y. *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* **2008**, *35*, 23-28.

⁶⁰ Benedict, J.J.; Johnson, K.Y. *Eur. Pat. Appl.* **1986**, AN 1987 : 18815.

⁶¹a) Niemi, R.; Turhanen, P.; Vepsäläinen, J.; Taipale, H.; Järvinen, T. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2000**, *11*, 173-180. b) Weigele, M.; Dalgarno, D.; Luke, G.P.; Sawyer, T.K.; Bohacek, R.; Shakespeare, W.C.; Sundaramoorthi, R.; Wang, Y.; Metcalf, C.A.III; Vu, C.B.; Kawahata, N.H. *PCT Int. Appl.* **2001**, WO 01/44258A1. c) Vu, C.B.; Kuke, G.P.; Kawahata, N.; Shakespeare, W.C.; Wang, Y.; Sundaramoorthi, R.; Metcalf, C.A.III; Keenan, T.P.; Pradeepan, S.; Cropuz, E.; Merry, T.; Bohacek, R.S.; Dalgarno, D.C.; Narula, S.S.; van Schravendijk, M.R.; Ram, M.K.; Adams, S.; Liou, S.; Keats, J.A.; Violette, S.M.; Guan, W.; Weigele, M.; Sawyer, T.K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3071-3074. d) Delorme, D.; Tom, H.; Kang, T.; Tanaka, K.; Lafontaine, Y.; Dietrich, E.; Rafi Far, A. *PCT Int. Appl* **2007**, WO 2007 017762A2.

Une variante de cette stratégie de synthèse consiste à faire réagir deux équivalents de phosphore **83** avec un chlorure d'acyle, pour donner des dérivés dioxyde de phosphines hydroxylés sur le pont, tels que **84**⁶⁶ (Schéma 13).

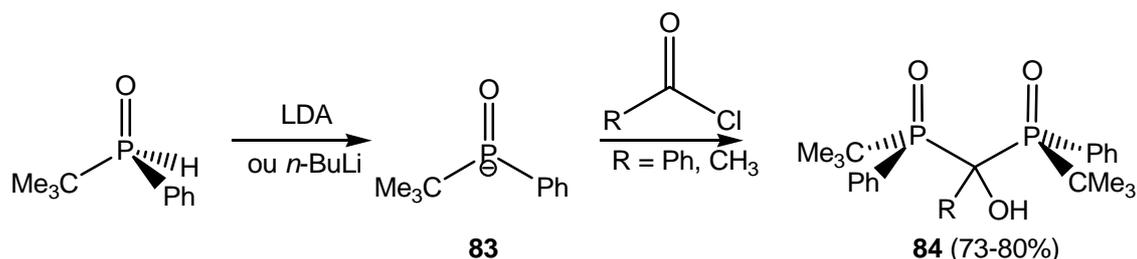


Schéma 13

Une seconde approche consiste à faire réagir l'anion en position α d'un oxyde de phosphine **85** avec des chlorophosphines ou chlorure de phosphoryles pour donner des dérivés de dppm(O) symétriques (**86**, **87a**) ou dissymétriques (**87b**) (Schéma 14).^{61b,64b,67}

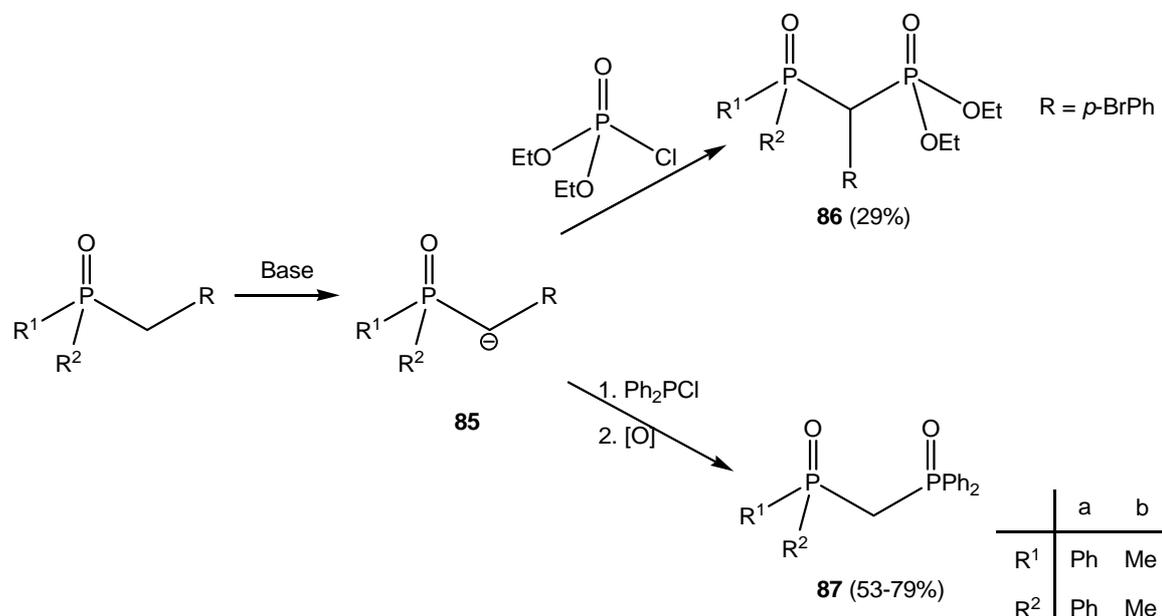


Schéma 14

Récemment, une synthèse d'oxydes de dppm modifiés au niveau du pont méthano a été décrite à partir d'oxydes de phosphines α chlorés **88**. Le principe de cette synthèse repose sur la réaction d'un organoborane **90** avec l'anion **89** formé en position α , qui conduit après transfert d'un groupement R², puis substitution par une chlorophosphine et enfin oxydation, à l'oxyde de dppm **91** substitué sur le pont méthano (Schéma 15).⁶⁸

⁶⁶ Lam, W.W.L.; Haynes, R.K.; Yeung, L.L.; Chan, E.W.K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4733-4736.

⁶⁷ Grison, C.; Comoy, C.; Chatenet, D.; Coutrot, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 83-97.

⁶⁸ Antczak, M.I.; Montchamp, J.L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5909-5913.

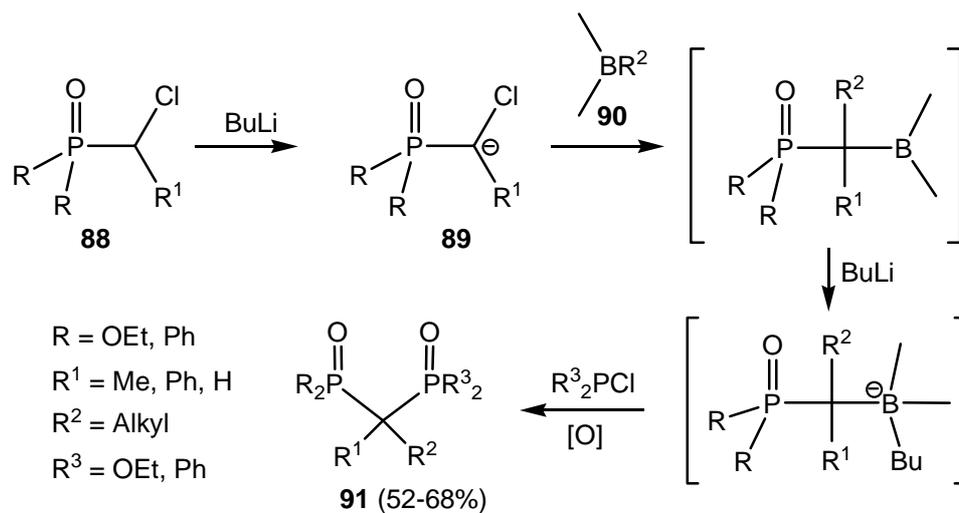


Schéma 15

5. Dérivés soufrés de DPPM

Les thiophosphines à pont méthano ont fait l'objet de très nombreux travaux. Le pont carbone peut être lui-même coordonné à un complexe de métal de transition ou bien être inclus dans un hétérocycle aliphatique tels que les α -phosphinophospholes ou phosphinines.

5.1. Dithiophosphinométhane dppm(S)

Les dithiophosphines dérivées de la dppm donnent des propriétés de coordination qui peuvent être mono ou bidentate, pontante ou chélatante^{69,70} (schéma 16).

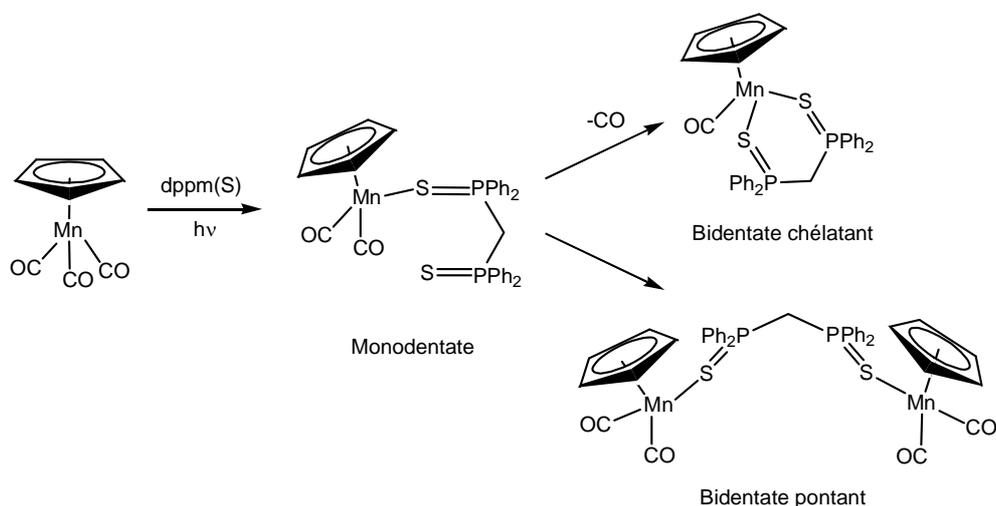
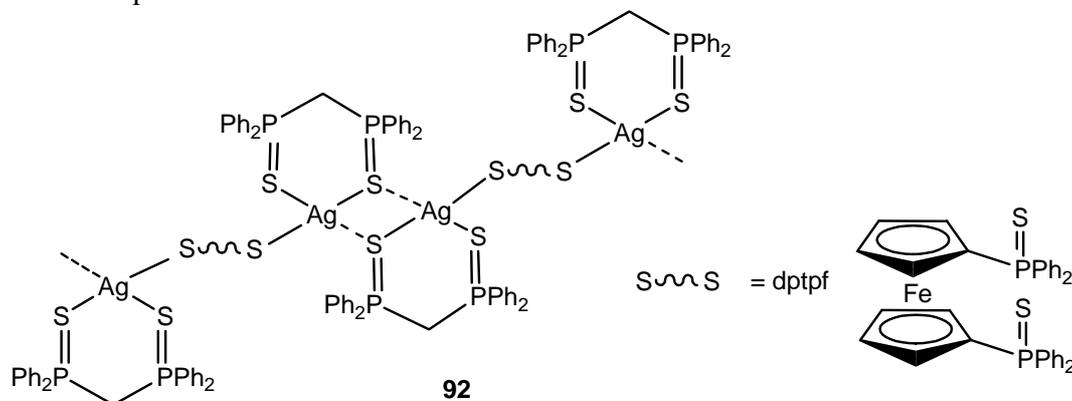


Schéma 16

⁶⁹ a) Irişli, S.; Yanar, S. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1333-1336. b) Alvarez, B.; Fernández, E.D.; Gimeno, M.C.; Jones, P.G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2029-2035. c) Laguna, A.; Luguna, M.; Rojo, A.; Fraile, M.N. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 269-276.

⁷⁰ a) Fernández, E.J.; Laguna, A.; Olmos, M.E. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1630-1667. b) Subasi, E.; Senturk, O.S.; Ugur, F. *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 649-652. c) Carmalt, C.J.; Norman, N.C.; Farrugia, L.J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 1405-1413.

La dithiophosphinométhane dppm(S) a été également utilisée pour préparer des polymères de coordination de l'argent tels que **92**,⁷¹ dans lequel la dithiophosphine dptpf adopte une structure pontante entre les centres métalliques. L'intérêt de ce polymère réside dans la distance de liaison en pont entre les atomes de soufre des thiophosphines et des centres métalliques.



Dans le cas du complexe d'iridium **93**⁷² la dppm(S) peut être déprotonée au niveau du pont méthano pour conduire au complexe cationique **94** porteur d'un ligand chalcogène tridentate S,C,S. Ce composé s'avère particulièrement stable et redonne le complexe **93** par acidolyse avec HCl (Schéma 17).

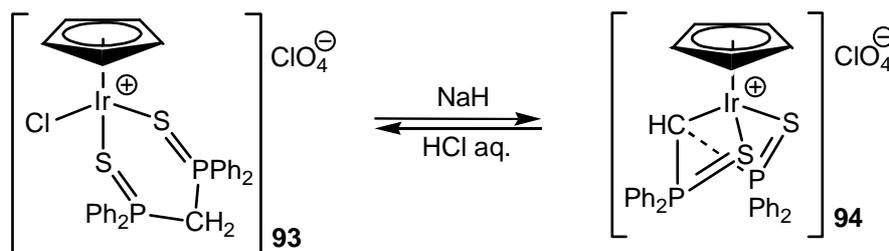


Schéma 17

Les groupements thiophosphino ont un effet stabilisant sur un carbanion porté par le pont méthano. Ainsi Le Floch⁷³ a préparé et isolé le dianion géminé de la dithiophosphinométhane **95**, dont la réaction avec l'hexachloroéthane conduit à un dérivé **96** de type carbénoïde qui est stable à l'état solide et en solution jusqu'à 60°C. La structure cristallographique a révélé que le cation lithié est stabilisé dans un cycle à 6 chaînons avec les deux groupements thiophosphino (Schéma 18).

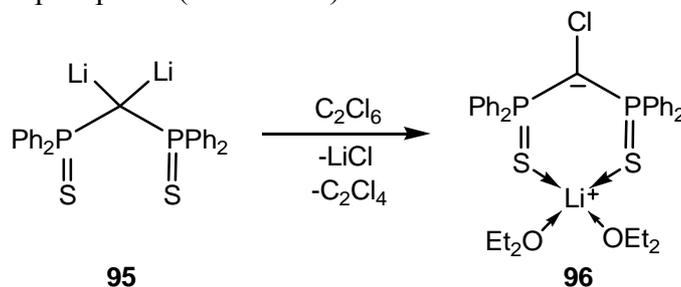


Schéma 18

⁷¹ Gimeno, M.C.; Jones, P.G.; Laguna, A.; Sarroca, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1277-1280.

⁷² Valderrama, M.; Contreras, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 7-15.

⁷³ a) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, 25, 4965-4976. b) Cantat, T.; Jacques, X.; Ricard, L.; Le Goff, X.F.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5947-5950.

Dans le cas où la dppm est monosoufrée, le ligand hybride P,S correspondant permet de complexer le palladium (II) pour donner des catalyseurs de copolymérisation de l'éthylène et du CO⁷⁴ (Schéma 19). Les complexes cationiques **98a,b** obtenus donnent respectivement des TON de 1861 et 875 qui montre que l'activité du catalyseur est meilleure lorsque le complexe formé est de 5 chaînons avec la monothiophosphine dppm **98a**.

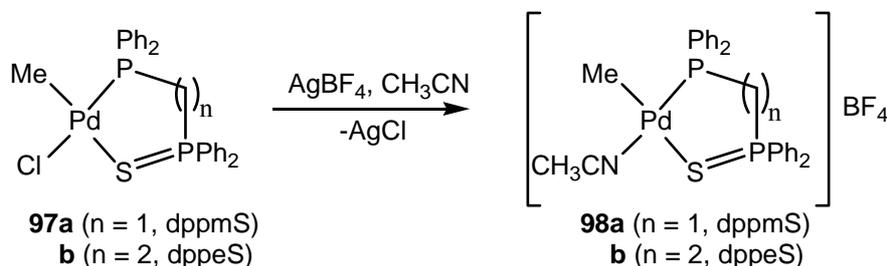


Schéma 19

5.2. Les phosphinophospholes

Les phosphinophospholes sont des diphosphines à pont « méthano », mais pour lesquels un des phosphores fait parti du cycle à cinq chaînons. Les ligands phosphinophosphole,⁷⁵ soufrés ou non peuvent avoir des structures mono, di ou tricycliques (Schéma 20). Leur préparation se fait principalement à partir du diphénylzirconocène **99**. Après chauffage et départ de benzène, l'intermédiaire **100** réagit avec le phosphole **101** ou l'alcyne phosphoré **102** pour donner après piégeage avec une mono ou dichlorophosphine, les phosphinophospholes correspondants **105**, **106** ou **107**.

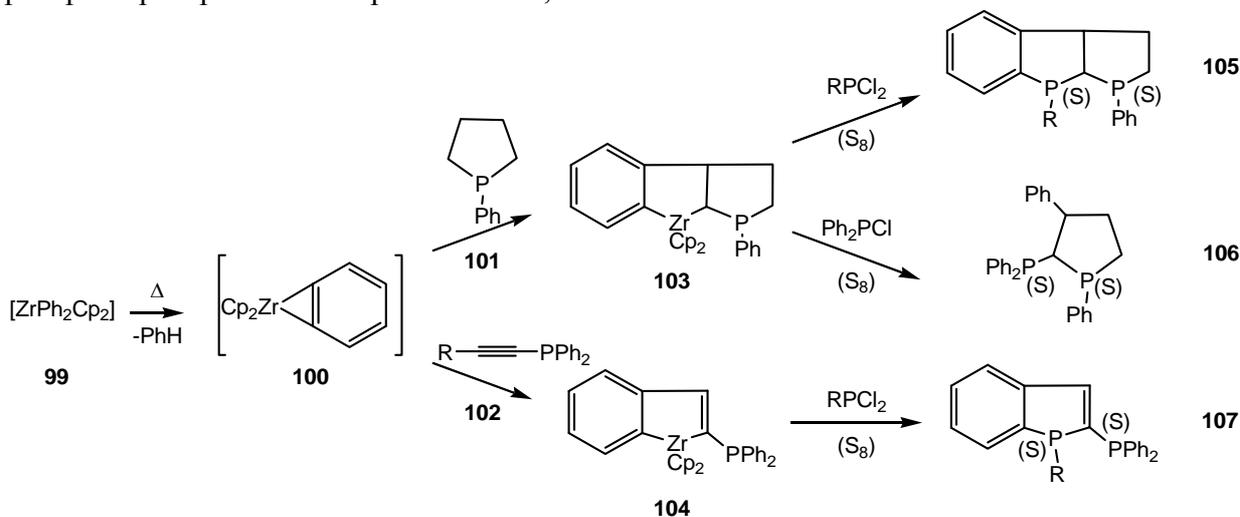


Schéma 20

Les phosphinophospholes préparés sont stabilisés ensuite sous forme dithiophosphinophosphole.^{76,77}

⁷⁴ Suranna, G.P.; Mastrorilli, P.; Nobil, C.F.; Keim, W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 151-156.

⁷⁵ a) Clochard, M.; Duffy, M.P.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 567-570. b) Duan, Z.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 450-453. c) Zablocka, M.; Igau, A.; Cenac, N.; Donnadieu, B.; Dahan, F.; Majoral, J.P.; Pietrusiewicz, M.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8083-8089.

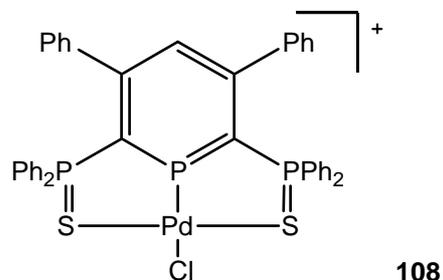
⁷⁶ Zablocka, M.; Cénac, N.; Igau, A.; Donnadieu, B.; Majoral, J.P.; Skowronska, A.; Meunier, P.

Organometallics **1996**, *15*, 5436-5438.

⁷⁷ a) Miquel, Y.; Igau, A.; Donnadieu, B.; Majoral, J.P.; Dupuis, L.; Pirio, N.; Meunier, P. *Chem. Commun.* **1997**, 279-280. b) Zablocka, M.; Igau, A.; Donnadieu, B.; Majoral, J.P.; Skowronska, A.; Meunier, P. *Chem. Commun.* **1997**, 1239-1240.

5.3. Les phosphinophosphinines

Les phosphinines sont des hétérocycles aromatiques à six chaînons, dans lesquels un des sommets est occupé par un atome de phosphore. La phosphination en position ortho conduit à des ligands diphosphine ayant un pont monocarboné. De nombreux travaux font état de l'utilisation de complexes de dithiophosphinophosphinine tel que **108** avec le palladium en catalyse d'allylation d'aldéhydes.⁷⁸



La synthèse de phosphinophosphinines est réalisée selon deux stratégies. Dans le premier cas, le groupement phosphoré est introduit en position ortho par une substitution nucléophile du dérivé 2-bromophosphinine **109**.⁷⁹ La substitution de la dibromophosphinophosphinine **110** par un organométallique conduit alors à la phosphinophosphinine **111** (Schéma 21).

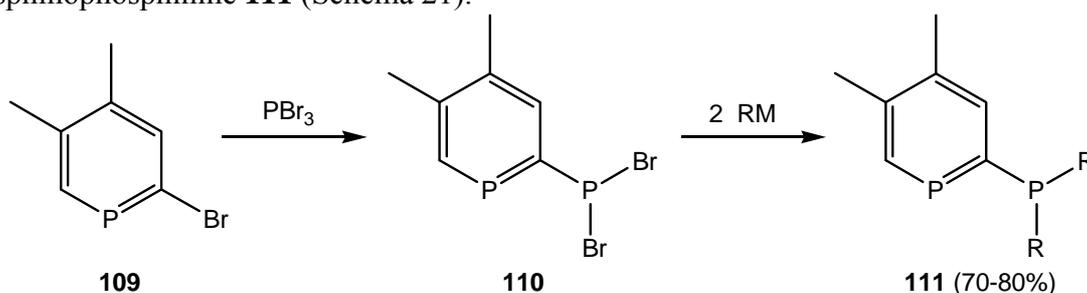


Schéma 21

La seconde stratégie utilise une méthode de synthèse de phosphinine à partir de la diazophosphine **113**.⁸⁰ Cet hétérocycle, qui est préparé par condensation de PCl_3 avec un diazotitanacyclohexadiène **112**, réagit avec l'alcyne phosphine **114** pour donner une phosphinoazaphosphinine **115** (Schéma 22). La réaction de l'azaphosphine **115** avec un second équivalent d'alcyne **114** conduit finalement à la diphosphinophosphinine **116**.

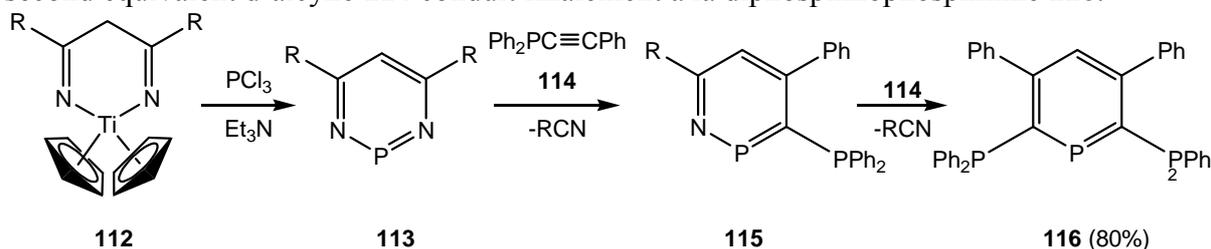


Schéma 22

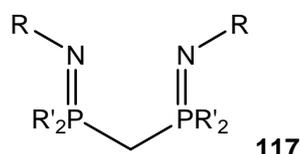
⁷⁸ Blug, M.; Doux, M.; Le Goff, X.; Maître, P.; Ribot, F.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 2020-2027.

⁷⁹ Waschbüsch, K.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 1597-1603.

⁸⁰ a) Avarvari, N.; Le Floch, P.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979. b) Avarvari, N.; Le Floch, P.; Ricard, L.; Mathey, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.

La sulfuration du ligand **116** conduit au ligand dithiophosphinophosphinine qui a été utilisé pour préparer le complexe de palladium **108**, catalyseur de copolymérisation. De façon très intéressante, il semble que dans ce cas l'atome de phosphore enrichi électroniquement le noyau phosphinine du ligand.

6. Les diphosphiniminométhanes



De façon analogue aux dppm oxydées ou sulfurées, les ligands diphosphiniminométhanes dppm(N) **117** présentent de nombreux modes de coordination (η^1 , η^2 , η^3).⁸¹ K.J. Caulton⁸² a montré que le complexe η^2 -ruthénium **118** pouvait conduire au dérivé bicyclique η^3 -**119** (Schéma 23).

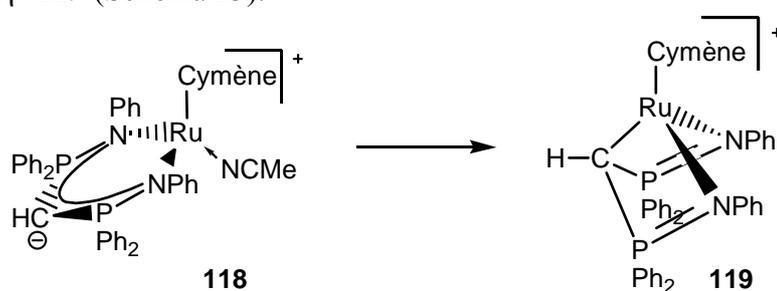


Schéma 23

De manière analogue que pour les ligands dithiophosphinométhane dppm(S), il est possible de déprotoner le pont méthano pour donner les dérivés mono ou dilithié correspondants, appelés respectivement méthanide et méthaniide⁸³ (schéma 24).

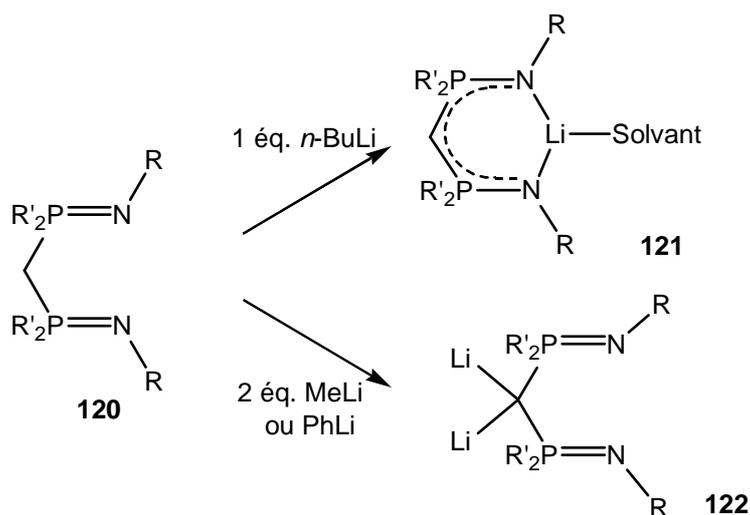


Schéma 24

⁸¹ Al-Benna, S.; Sarsfield, M.J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D.L.; Maddox, P.J.; Brès, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247-4257.

⁸² a) Bibal, C.; Smurnyy, Y.D.; Pink, M.; Caulton, K.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8944-8945. b) Bibal, C.; Pink, M.; Smurnyy, Y.D.; Tomaszewski, J.; Caulton, K.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2312-2313.

⁸³ Panda, T.K.; Roesky, P.W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2782-2804.

Les groupements phosphinimines favorisent non seulement la déprotonation du pont méthano, mais aussi l'orthométtallation des groupements phényl portés par les atomes de phosphore comme cela est montré dans le cas de la formation du platincyde **124**^{83,84} (Schéma 25).

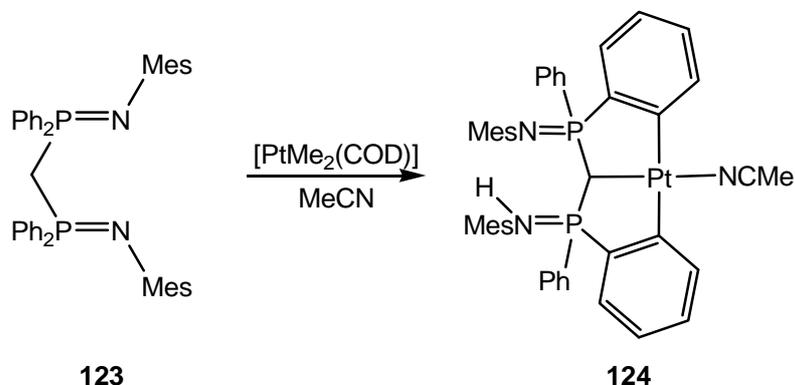
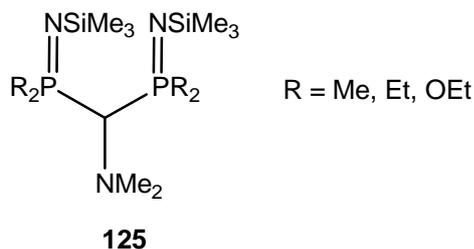


Schéma 25

6.1. Applications des ligands diphosphinimides

Tout comme les dérivés oxydés, les diphosphinimides à pont méthano présentent de très bonnes affinités complexantes pour les alcalino-terreux^{83,85} et les lanthanides.⁸⁶ Ainsi, le ligand **125** a été utilisé pour réaliser le marquage isotopique de peptides par le Technicium 99 et appliqué en imagerie médicale.



Les différentes déprotonations possibles du pont méthano ont été mises à profit pour former de nouveaux catalyseurs type acide de Lewis. Ainsi, le complexe de zinc **126** présente une bonne activité catalytique pour la catalyse de polymérisation de type ROP (Ring Opening Polymerisation).⁸⁷ D'autre part, les diphosphiniminométhanides ou méthaniides peuvent être utilisées pour préparer des complexes mono **127** ou bimétallique **128** d'aluminium actifs en catalyse de polymérisation de l'éthylène.⁸⁸ Le complexe homo-bimétallique **128** formé avec le pont méthaniide donne dans ce cas les meilleurs résultats en polymérisation puisque 2,9 kg de polymères sont formés par millimole d'aluminium et par heure.

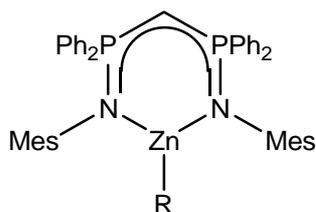
⁸⁴ Hill, M.S.; Hitchcock, P.B. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1245-1250.

⁸⁵ a) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676-14684. b) Ahmed, S.A.; Hill, M.S.; Hitchcock, P.B. *Organometallics* **2006**, *25*, 394-402.

⁸⁶ Okarvi, S.M.; Angelov, C.M.; Akram, I.; Cavell, R.G.; McEwan, A.J.B.; Suresh, M.R. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1997**, *39*, 833-851.

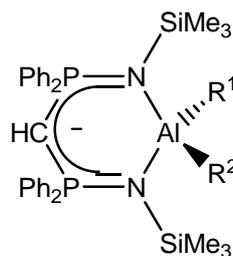
⁸⁷ Hill, M.S.; Hitchcock, P.B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4694-4702.

⁸⁸ Cavell, R.G.; Aparna, K.; Kkamalesh Babu, R.P.; Wang, Q. *J. Mol. Cat. A* **2002**, *189*, 137-143.



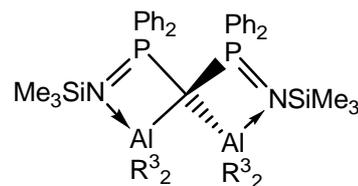
126

R = Me, N(TMS)₂, OCPH₃



127

R¹ = R² = Me, Et, Cl



128

R³ = Me, *i*Bu

Des complexes de lanthanides et du ligand diphosphiminométhamide **129**, ont également montré des propriétés catalytiques dans la réaction d'hydroamination intramoléculaire et d'hydrosilylation du composé alcynylamine **130**⁸⁹ (schéma 26).

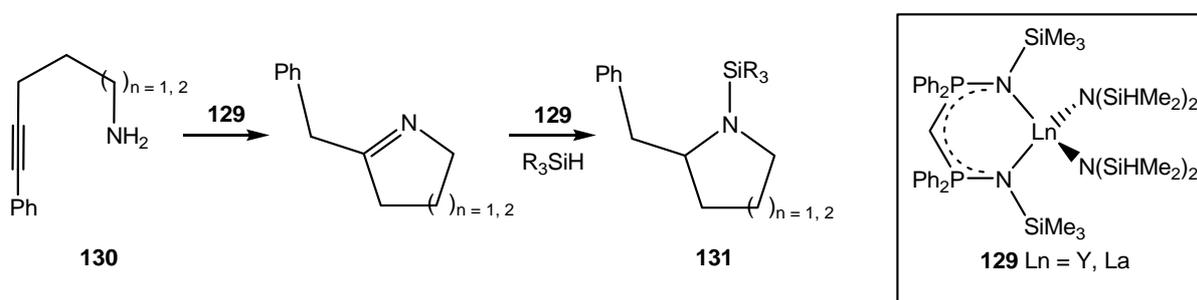
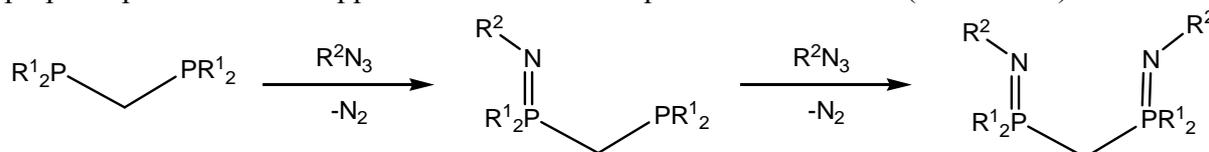


Schéma 26

Si l'activation de l'amination par le complexe **129** est moyenne, l'hydrosilylation est en revanche quantitative et conduit régiosélectivement au produit **131**.

6.2. Préparation des ligands phosphiniminométhanes

Les ligands mono ou diphosphiniminométhane symétriques ou non peuvent être préparés par réaction de dppm avec un ou deux équivalents d'azoture (Schéma 27).^{83,87}



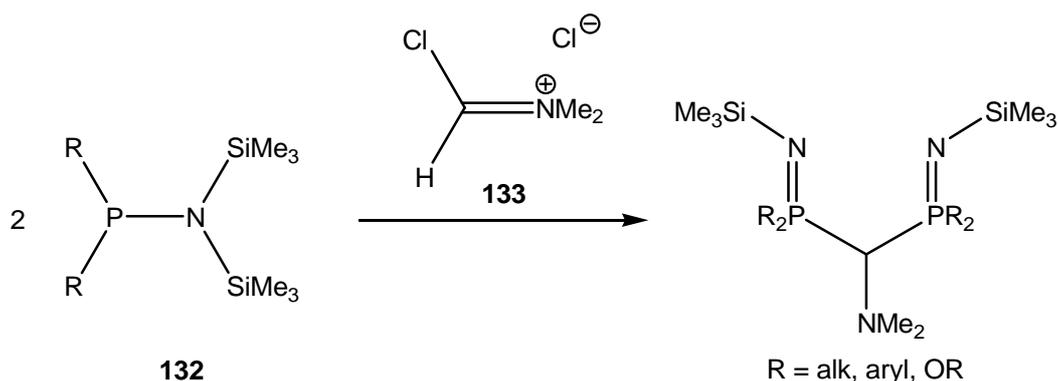
R¹ = Ph, Cy

R² = TMS, Ar

Schéma 27

Une seconde méthode consiste à faire réagir deux équivalents d'aminophosphine silylée **132** avec un sel d'iminium **133**⁸⁶ préparé par réaction du DMF avec le réactif de Vilsmeier POCl₃ (Schéma 28).

⁸⁹ a) Rastätter, M.; Zullys, A.; Roesky, P.W. *Chem. Commun.* **2006**, 874-876. b) Rastätter, M.; Zullys, A.; Roesky, P.W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606-3616.

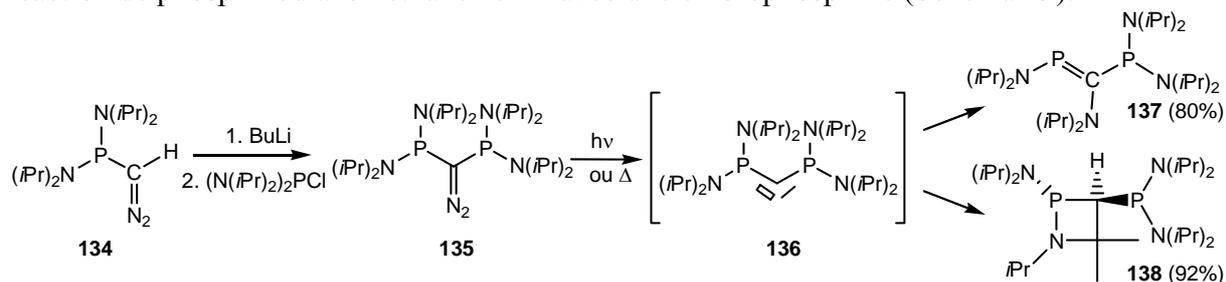


7. Les carbènes phosphorés P,C,P

Les carbènes phosphorés sont des composés divalents du carbone, porteur d'une lacune électronique et d'une paire non liante, et lié à deux atomes de phosphore.

7.1. Diphosphinocarbènes acycliques

Les premiers exemples de carbènes phosphorés décrits ont été obtenus par décomposition photochimique ou thermique de bisphosphinodiazométhane **135**,⁹⁰ préparé par réaction de phosphinodiazométhane **134**⁹¹ avec une chlorophosphine (Schéma 29).



Ces carbènes sont réactifs et donnent lieu à des réarrangements intramoléculaires qui conduisent à des dérivés phosphanyl phosphénane ou diphosphinométhane, tels que **137** et **138**.⁹²

7.2. Carbènes phosphorés cycliques⁹³

Les carbènes phosphorés cycliques (PHCs) tels que **139** sont analogues aux amidazolylidènes **140** (NHCs), très utilisés en chimie de coordination et en catalyse de réaction comme la métathèse des oléfines.^{92b,94}

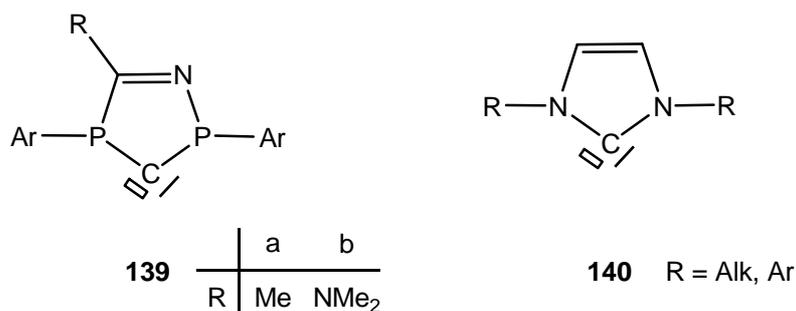
⁹⁰ Menu, M.J.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Bonnet, J.J.; Bertrand, G.; Baceiredo, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 201-206.

⁹¹ Baceiredo, A.; Bertrand, G.; Sivard, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4781-4783.

⁹² a) Baceiredo, A.; Igau, A.; Bertrand, G.; Menu, M.J.; Dartiguenave, Y.; Bonnet, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7868-7869. b) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gannai, F.P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91.

⁹³ Masuda, J.D.; Martin, D.; Lyon-Saunier, C.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 178-187.

⁹⁴ Hahn, F.E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1348-1352.



Toutefois, si le carbène **139a** (R = Me) est relativement stable à l'air et à l'état solide, il se décompose en solution pour donner le diphosphaallène **141** et un nitrile par rétrocycloaddition (Schéma 30).

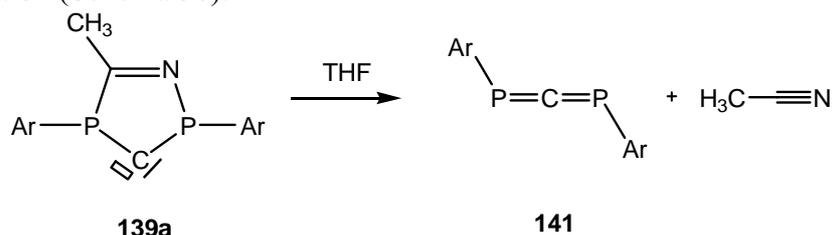


Schéma 30

Bien que sensible à l'humidité, le carbène **139b** (R = NMe₂) protoné s'avère plus stable que son analogue **139a** (R = Me) du fait d'un effet mésomère donneur du groupement diméthylamino (Schéma 31).

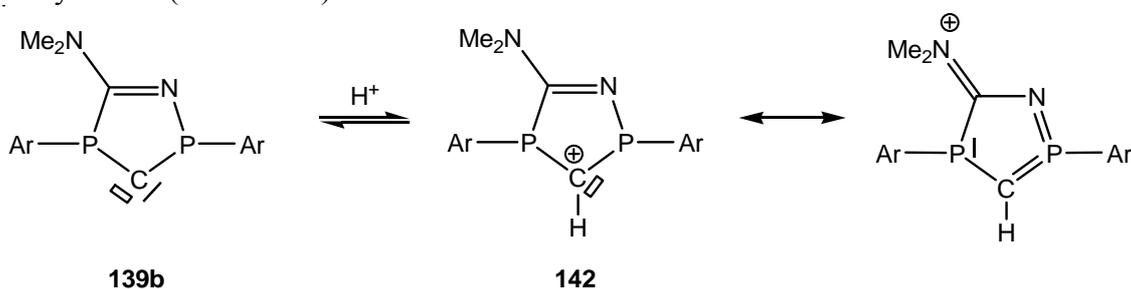


Schéma 31

La préparation des carbènes phosphorés cycliques tels que **139a, b** est obtenue par addition dipolaire 1,3 d'un nitrile avec le phosphonium **144** dérivé du phosphoalcène **143**. La déprotonation du sel **145** obtenu conduit alors au ligand diphosphinocarbène **139** (Schéma 32).⁹⁵

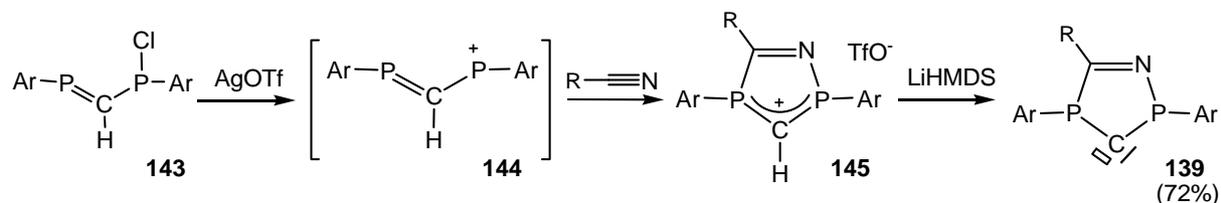


Schéma 32

⁹⁵ Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700-1703.

Dans le cas d'autres dipolarophiles tels que cétones, imines, alcynes, alcènes, la cycloaddition n'a pas lieu (Schéma 33).⁹³ Le dérivé phosphonium **146** conduit alors à des phosphinidène phosphonium à pont monocarboné **147-149**, mais qui n'ont plus les caractéristiques de ligands carbénoïdes.

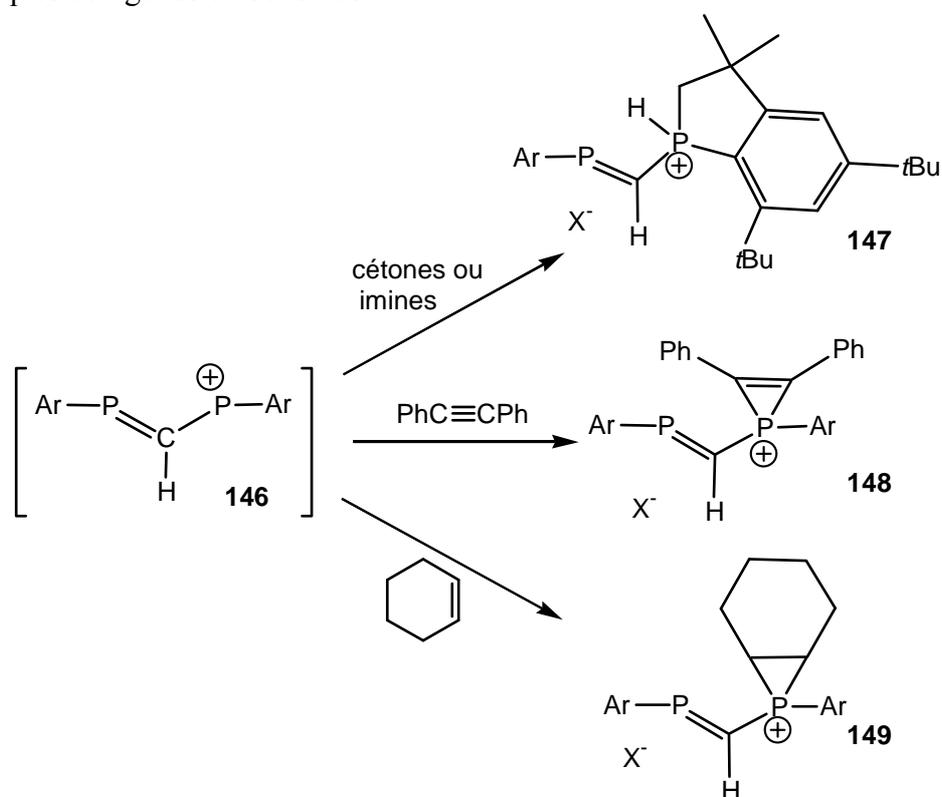


Schéma 33

L'étude comparée des ligands carbènes phosphorés et azotés, utilisés comme organocatalyseurs dans la réaction de dimérisation du benzaldéhyde, montre que le carbène phosphoré **139a** se décompose en oxyde de phosphine **150** (Schéma 34).⁹⁶

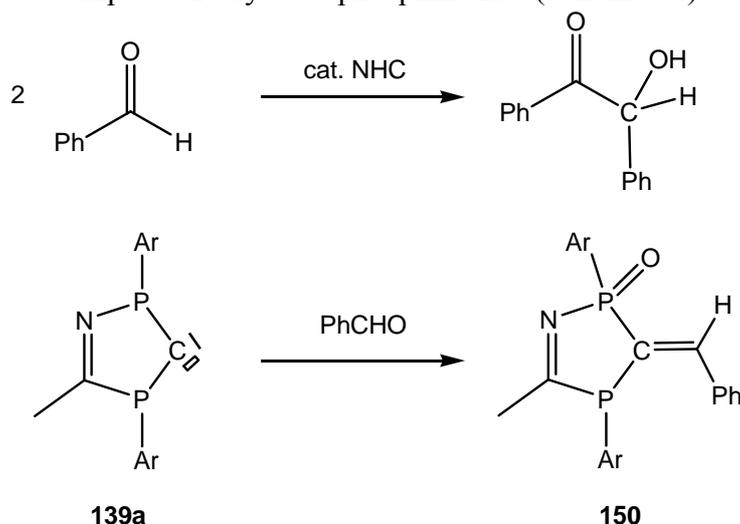


Schéma 34

⁹⁶a) Ender, D.; Balensiefer, T. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541. b) Burstein, C.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6205-6208. c) Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.

Les carbènes phosphorés ont été utilisés en chimie de coordination pour préparer des complexes de rhodium et de ruthénium utilisés comme catalyseurs dans la réaction de métathèse.^{95,97} La modélisation à l'aide de calculs théoriques indique ainsi que ce type de ligand est approprié pour réaliser la complexation de métaux tels que le cuivre, l'argent ou l'or.⁹⁸

8. Les ligands diphosphinométhanés chiraux

Jusqu'à présent les seuls ligands dppm chiraux décrits sont porteurs de la chiralité sur les atomes de phosphore. Les miniPHOS²¹ **29** sont des ligands de symétrie C_2 représentatifs de cette famille de ligands chiraux. Ils permettent d'obtenir d'excellentes inductions asymétriques en catalyses d'hydrogénation,^{21,99} d'hydrosilylation^{21,100} et d'addition de Michaël,^{21,101} par des complexes de métaux de transition (Schéma 35).

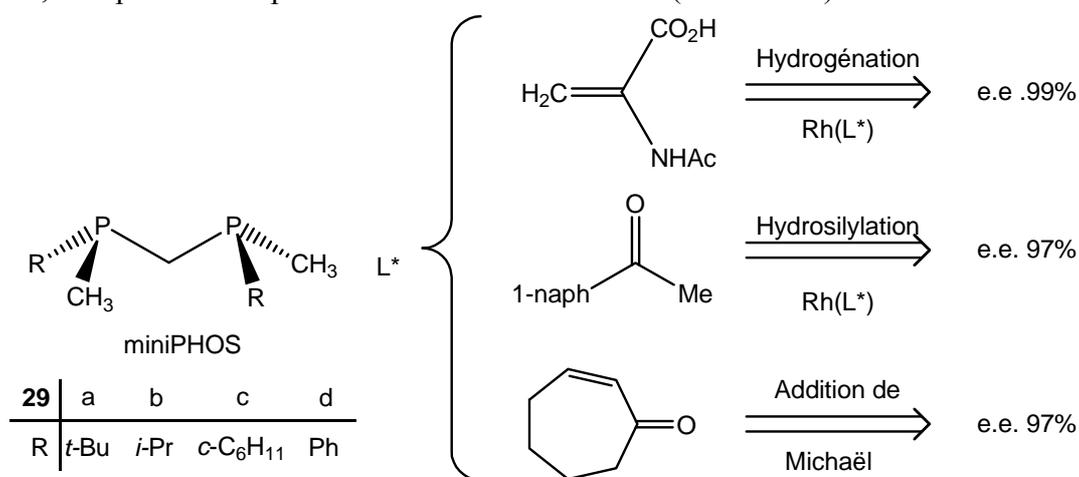


Schéma 35

La MiniPHOS **29a** a récemment été utilisée pour la préparation du complexe bimétallique de palladium **152**, présentant une liaison métal-métal. Les complexes cationiques se sont révélés d'excellents catalyseurs chiraux pour la préparation de l'amine **153** par réaction de diméthylzinc sur l'hétérocycle **151** (Schéma 36).¹⁰²

⁹⁷ a) Schoeller, W.W.; Schroeder, D.; Rozhenko, A.B. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6079-6088. b) Jacobsen, H. *Dalton Trans.* **2006**, 2214-2224.

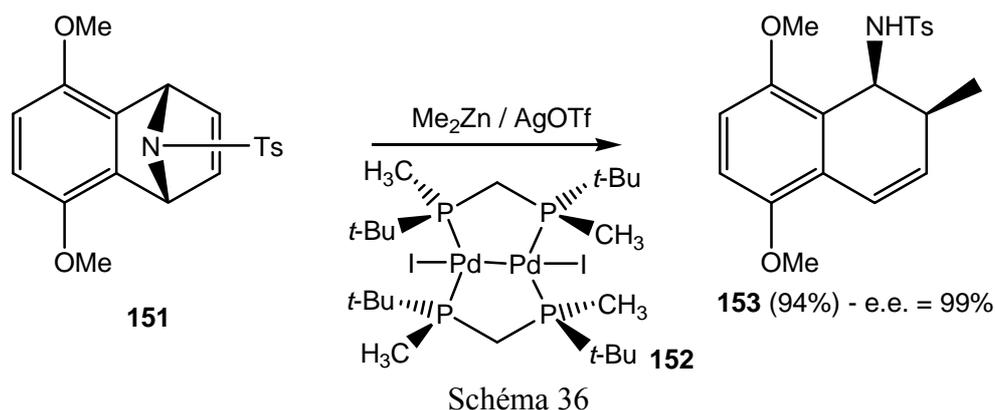
⁹⁸ Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6068-6078.

⁹⁹ a) Gridnev, I.D.; Yasutake, M.; Imamoto, T.; Beletskaya, I.P. *PNAS* **2004**, *101*, 5383-5390. b) Yasutake, M.; Gridnev, I.D.; Higashi, N.; Imamoto, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1701-1704. c) Gridnev, I.D.; Yasutake, M.; Higashi, N.; Imamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268-5276. d) Gridnev, I.D.; Yamanoi, Y.; Higashi, N.; Tsuruta, H.; Yasutake, M.; Imamoto, T. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 118-136.

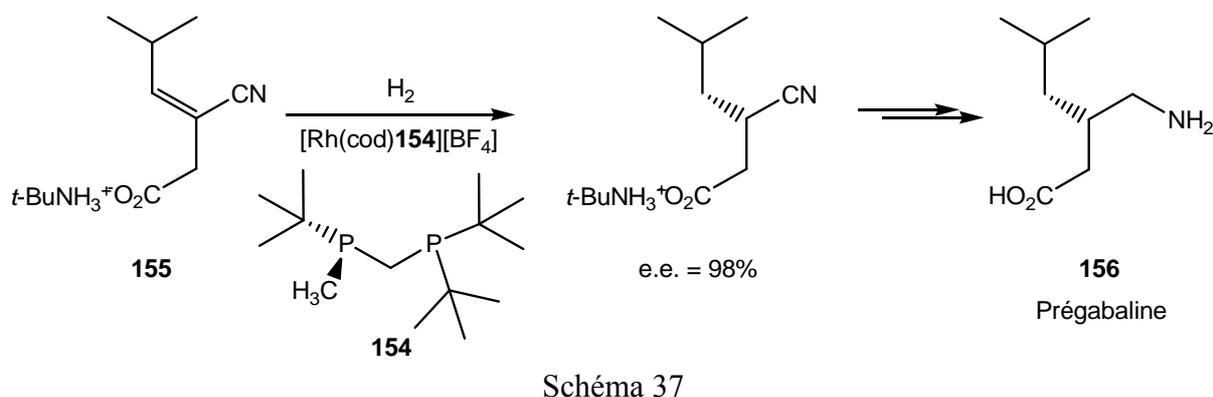
¹⁰⁰ Imamoto, T.; Itoh, T.; Yamanoi, Y.; Narui, R.; Yoshida, K. *Tetrahedron : Asymmetry* **2006**, *17*, 560-565.

¹⁰¹ Taira, S.; Crépy, K.V.L.; Imamoto, T. *Chirality* **2002**, *14*, 386-392.

¹⁰² Ougra, T.; Yoshida, K.; Yanagisawa, A.; Imamoto, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2245-2248.

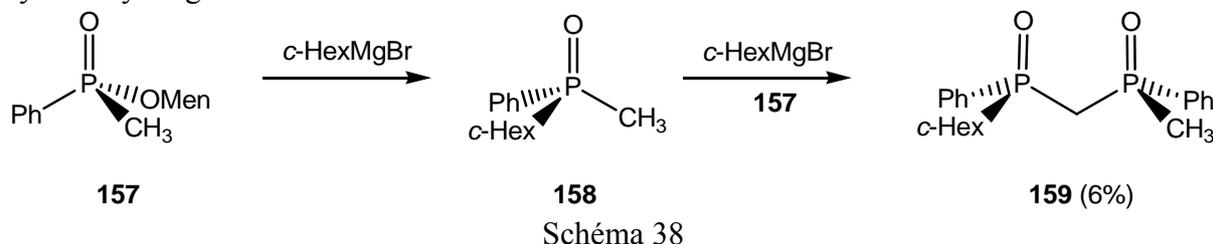


Un autre exemple de dppm chirale est donnée par la ChickenfootPHOS **154**¹⁰³ qui a, par contre, une structure dissymétrique due à la présence d'un seul centre phosphoré stéréogénique. Ce ligand fait l'objet d'une application au stade industriel pour la synthèse de la Prégabaline **156** qui est un antiépileptique et anxiolytique (Schéma 37). L'étape clé de cette synthèse repose sur l'hydrogénation asymétrique du substrat acrylonitrile **155** par un complexe de rhodium et de ChickenFootPHOS **154** (Schéma 37).



8.1. Synthèses stéréosélectives de dppm *P*-stéréogéniques

Historiquement, le premier exemple de synthèse stéréosélective d'une dppm *P*-stéréogénique a été décrit par K. Mislow en série oxyde de phosphine (Schéma 38). En effet, la formation du dioxyde de diphosphine **159** à pont méthano a été observée comme produit secondaire dans la réaction du phosphonate de méthyle **157** avec le bromure cyclohexylmagnésium.¹⁰⁴



¹⁰³ a) Gridnev, I.D.; Imamoto, T.; Hoge, G.; Kouchi, M.; Takahashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2560-2572. b) Wu, H.P.; Hoge, G. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3645-3647. c) Hoge, G.; Wu, H.P.; Kissel, W.S.; Pflum, D.A.; Greene, D.J.; Bao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5966-5967.
¹⁰⁴ Korpium, O.; Lewis, R.A.; Chickos, J.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4842-4846.

La formation de la dppm(O) **159** s'explique par une déprotonation du groupement méthyl de l'oxyde de phosphine **158** pour donner un anion en position α qui substitue ensuite le phosphonate **157** pour donner le pont méthano par création de la liaison P-C. Selon une stratégie analogue, les miniPHOS²¹ sont préparées en série complexée au borane, à partir de diméthylphosphine borane **160**. Le principe de leur synthèse repose sur la déprotonation régio- et stéréosélective d'une diméthylphosphine borane **160** en présence de spartéine, qui est ensuite piégée par une dichlorophosphine pour donner une chlorophosphine intermédiaire **161** (Schéma 39).

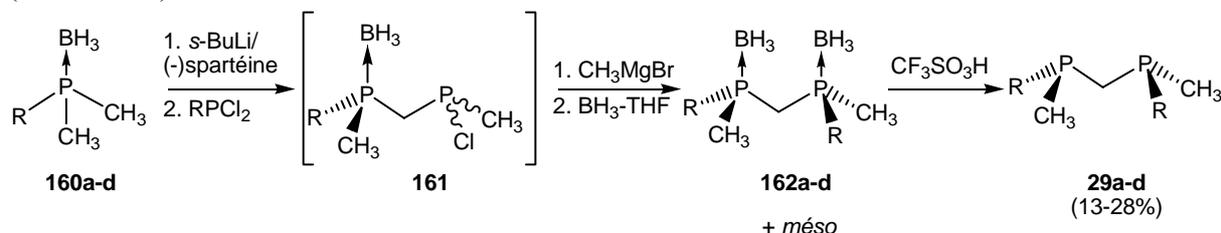


Schéma 39

Après réaction avec le bromure de méthylmagnésium, puis complexation, la diphosphine diborane (*S,S*)-**162** est obtenue diastéréosélectivement, après séparation de l'isomère *méso*. Selon les substituants, les diphosphines diborane sont obtenues diastéréosélectivement pures avec des rendements de 13 à 28%. Les diphosphines libres **29** sont ensuite obtenues quantitativement par réaction du borane avec de l'acide trifluorométhane sulfonique (Schéma 39). Cependant comme seul la (-)-spartéine est disponible commercialement, cette méthode permet d'accéder uniquement à l'énantiomère (*S,S*). L'antipode (*R,R*) est par contre préparé à partir de diméthylthiophosphine **163**¹⁰⁵ (Schéma 40).

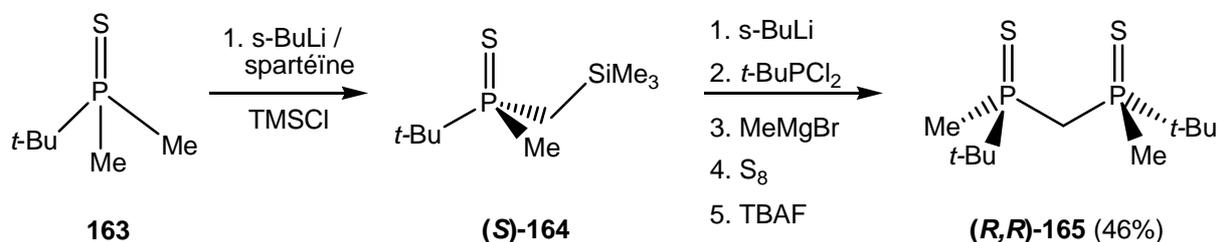


Schéma 40

Après déprotonation sélective de la diméthylphosphine borane **163** en présence de spartéine, puis piégeage par le TMSCl, la thiophosphine silylée **164** est utilisée pour donner la dithiophosphine (*R,R*) **165** à pont méthano par une suite de réactions rapportées sur le Schéma 40.

La synthèse de ChickenfootPHOS **154**^{103c} est réalisée en série phosphine borane mais racémique. Ainsi après déprotonation de la diméthylphosphine **166**, et condensation de chlorodi-*t*-butylphosphine, le complexe diborane **167** est dédoublé par chromatographie sur colonne chirale. La décomplexation par le DABCO permet d'obtenir finalement les énantiomères de la ChickenfootPHOS (Schéma 41).

¹⁰⁵ Gammon, J.J.; O'Brien, P.; Kelly, B. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5022-5025.

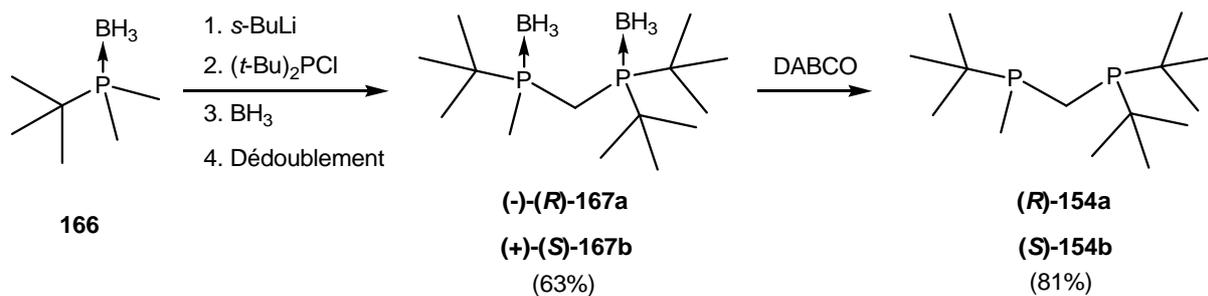


Schéma 41

Une dernière méthode de synthèse de dppm chirale très simple, mais en série racémique, consiste à faire réagir deux équivalents d'un phosphore **169** avec le dichlorométhane (Schéma 42).^{46a} Préalablement, le phosphore **169** est préparé par coupure sélective d'un phényl par action du lithium sur la phosphine **168** (Schéma 42).

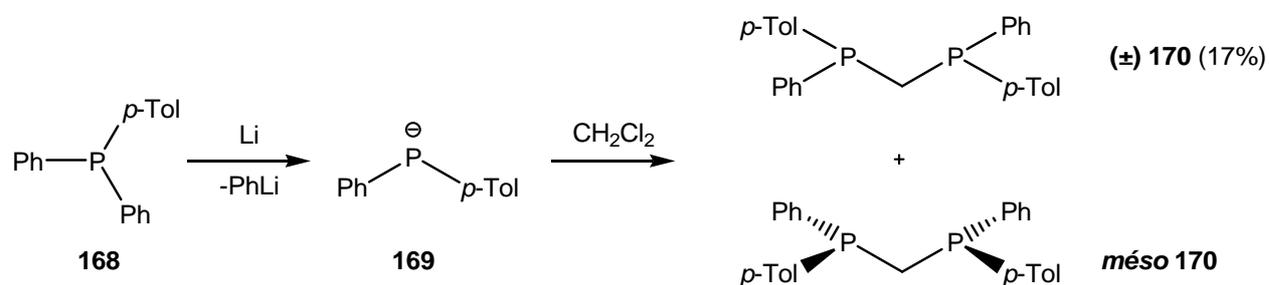


Schéma 42

Finalement, on s'aperçoit que peu de méthodes de synthèse réellement stéréosélective de dppm chirales ont été jusqu'à présent décrites, ce qui a constitué le point de départ de ce travail.

Objectifs et Stratégies

1. Objectifs

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que les ligands de motif P-C-P sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'environnement, la catalyse ou la chimie thérapeutique grâce à une chimie de coordination propre à ces composés.

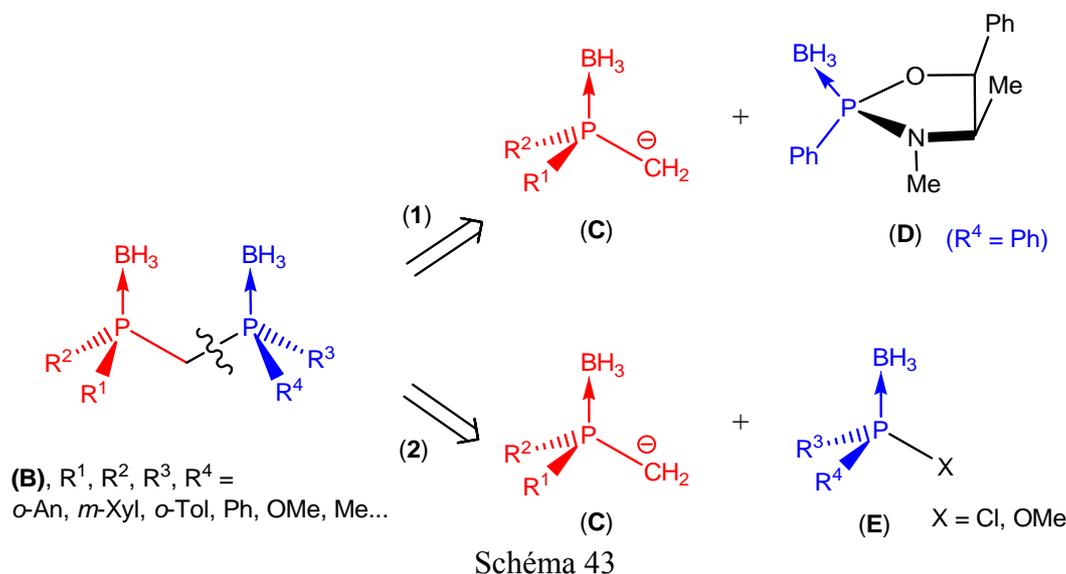
Actuellement, deux méthodes de préparation de diphosphines *P*-stéréogéniques à pont méthano énantiopures sont utilisés : soit par dédoublement par colonne chromatographique préparative chirale (Hoge, Schéma 41), soit par synthèse stéréosélective réalisée en présence de (-)-spartéine (Imamoto, Schéma 39), suivie d'une recrystallisation.

Cependant, ces méthodes présentent des limitations, car elles utilisent essentiellement la *t*-butylméthylphosphine borane comme produit de départ. De plus, le dédoublement par colonne chromatographique préparative chirale utilisé par Hoge est onéreux et peu accessible. Enfin, la méthode utilisée par Imamoto ne donne accès qu'à un seul antipode de la diphosphine, puisque la (+)-spartéine n'est pas disponible commercialement.

Au laboratoire, des travaux antérieurs ont permis de mettre au point une méthode de synthèse asymétrique particulièrement efficace de monophosphines tertiaires complexées au borane.¹⁰⁶ L'objectif de ce travail consistait à mettre au point une nouvelle synthèse de diphosphines chirales à pont méthano, pour la préparation de clusters chiraux et l'étude de leurs propriétés en catalyse asymétrique.

2. Stratégies de synthèse envisagées

La synthèse stéréosélective de dppm *P*-stéréogénique (**B**) a été envisagée en série complexe borane par création d'une liaison P-C au niveau du pont méthano (Schéma 43).



¹⁰⁶a) Jugé, S.; Genêt, J.P. *US Patent* 5 043 465 **1989**. b) Jugé, S.; Stephan, M.; Achi, S.; Genêt, J.P. *Phosphorus and Sulfur* **1990**, 49, 267. c) Jugé, S.; Stephan, M.; Laffite, J.A.; Genêt, J.P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6357. d) Bauduin, C.; Moulin, D.; Kaloun, E.B.; Darcel, C.; Jugé, S. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4293-4301. e) Jugé, S.; Darcel, C.; Uziel, J. In *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis*, Börner A., Ed., Wiley-VCH : Weinheim **2008**, 1211-1233. f) Kaloun, E.B.; Merdès, R.; Genêt, J.P.; Uziel, J.; Jugé, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 455-463.

Le principe consiste à faire réagir l'anion en position α d'une méthylphosphine borane (**C**), sur un électrophile phosphoré *P*-stéréogénique, tels que l'oxazaphospholidine borane (**D**) ou le phosphinite (**E**). Tous les synthons nucléophiles et électrophiles *P*-stéréogéniques seront préparés en utilisant la méthode éphédrine développée au laboratoire.

Ce mémoire comporte 4 chapitres :

- Le premier est consacré à la mise au point de la synthèse stéréosélective de diphosphines borane *P*-stéréogéniques à pont méthano.
- Le second chapitre porte sur la préparation du premier cluster de palladium chiral, les études électrochimiques et de sa réactivité.
- Le troisième chapitre concerne l'application des ligands dppm chiraux en catalyse asymétrique d'hydrogénation, et d'allylation pour la formation de liaison C-H et C-C.
- Enfin, le dernier chapitre traite de la préparation de polymères de coordination chiraux et leur caractérisation par photophysique.

Chapitre 1 :
Synthèses stéréosélectives des diphosphines à pont
méthano

1. Synthèse des synthons phosphorés électrophiles et nucléophiles P-stéréogéniques

La synthèse stéréosélective du méthylphosphine borane **176** a été faite selon la méthode mise au point au laboratoire et qui utilise l'éphédrine comme inducteur asymétrique. Celle-ci repose d'une part sur la formation diastéréosélective d'un complexe d'oxazaphospholidine borane **173** à partir de l'éphédrine **172**, et d'autre part sur l'ouverture régiosélective de l'hétérocycle au niveau de la liaison P-O, par réaction avec un organolithien R^1Li (Schéma 44). L'aminophosphine borane **174** obtenue est ensuite transformée en phosphinite **175a**, ou en chlorophosphine borane **175b**, respectivement par méthanolyse ou acidolyse avec HCl, et dont la réaction avec le métyllithien permet d'obtenir la méthylphosphine borane **176**.

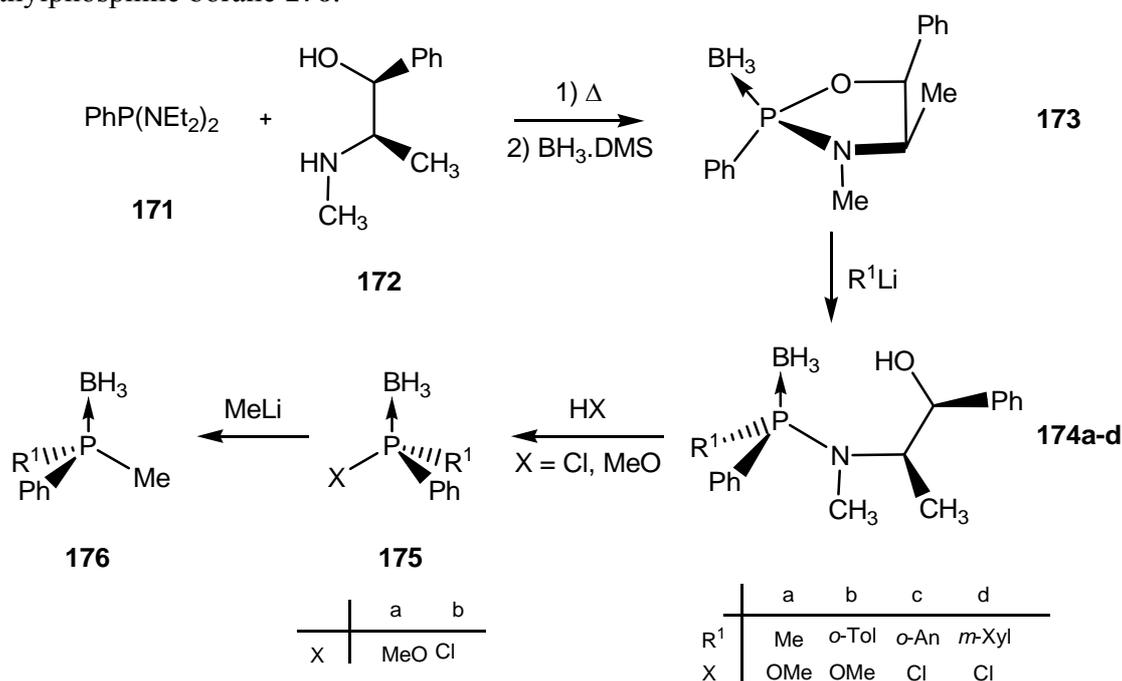


Schéma 44

Cette méthode est très intéressante car la réactivité et la stabilité des complexes de borane sont très bonnes, ce qui permet une purification aisée et un stockage des produits finaux ou des intermédiaires sans précautions particulières. De plus l'éphédrine peut être récupérée et recyclée pour la préparation du complexe de départ. Un autre intérêt de cette synthèse réside dans la possibilité de préparer les deux énantiomères d'une mono ou diphosphine, soit par utilisation de la (+)- ou la (-)-éphédrine, soit à partir du même complexe de départ **173**, en changeant l'ordre d'introduction des substituants R^1 et Me, lors des deuxième et quatrième étapes.

2. Première méthode : par réaction du complexe d'oxazaphospholidine borane

La première méthode de synthèse de dppm P-stéréogéniques étudiée, consistait à appliquer la méthode « éphédrine » en condensant le carbanion en α d'une méthylphosphine borane **177** ou d'un dérivé sur l'oxazaphospholidine borane **173** (Schéma 45).

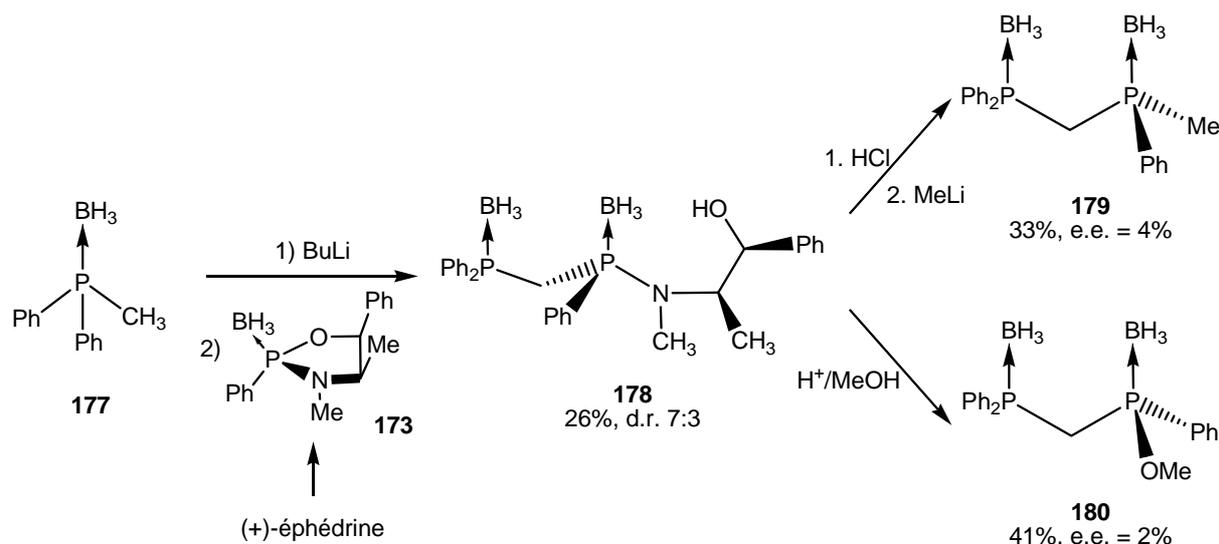


Schéma 45

L'aminophosphine borane **178** est ainsi obtenue avec 26% de rendement par coupure régiosélective de l'hétérocycle au niveau de la liaison P-O (Schéma 45). Curieusement, alors que cette réaction avec des organolithiens est connue pour être hautement diastérosélective, la formation de deux épimères **178** dans le rapport 7:3 est alors observée. L'analyse par RMN-¹H du composé **178**, comparée aux spectres d'aminophosphines obtenus précédemment au laboratoire avec d'autres organolithiens, ne permet pas d'attribuer avec certitude la configuration (*R*_p) de l'épimère majoritaire. Néanmoins, cela semble probable, et l'aminophosphine **178** serait donc obtenue dans ce cas majoritairement avec une rétention de configuration au niveau du centre phosphoré, selon un mécanisme décrit sur le Schéma 46a. Comme il a été montré que le *t*-BuLi donnait lieu à une ouverture diastérosélective du complexe d'oxazaphospholidine borane **173**,^{106d} il est peu probable que la perte de diastérosélectivité observée dans ce cas soit due à des raisons stériques. Celle-ci doit s'expliquer plutôt par une différence de nucléophilie du carbanion phosphino borane, qui conduirait de façon non sélective à une autre direction d'attaque nucléophile, en *anti* de la liaison P-BH₃. Dans ce cas, cela expliquerait l'inversion de configuration au niveau de l'atome de phosphore (Schéma 46b).

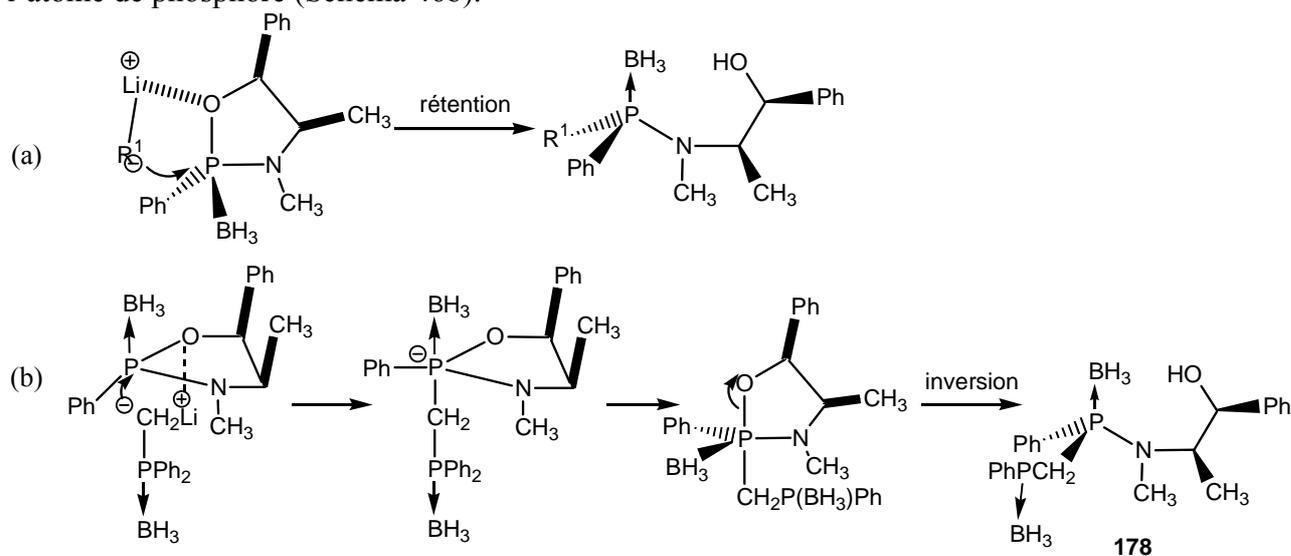


Schéma 46

L'acidolyse par HCl de l'aminophosphine **178** (mélange d'épimères) conduit à la formation de la chlorophosphine borane correspondante par coupure de la liaison P-N. Après filtration de chlorhydrate d'éphédrine, puis réaction avec le méthyllithium, la diphosphine **179** est obtenue racémique avec 33% de rendement (Schéma 45). Par conséquent, il ressort que cette voie de synthèse est peu stéréosélective pour l'obtention de diphosphines à pont méthano *P*-stéréogéniques.

Dans le cas où l'aminophosphine borane **178** réagit avec le méthanol dans des conditions acides, le phosphinite de méthyle **180** est obtenu avec 41% de rendement et quasiment racémique (Schéma 45). La structure par diffraction des rayons X du racémate de **180**, est représentée sur la Figure 2.

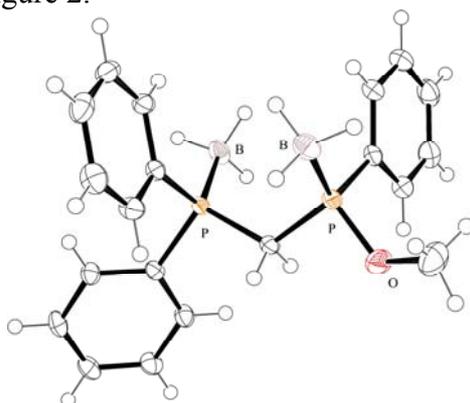


Figure 2 - Vue ORTEP d'un des deux énantiomères de la phosphine-phosphinite diborane **180**

On observe que la phosphine phosphinite diborane **180** se présente en conformation décalée avec les deux groupements borane pointant dans des directions opposées, tandis que les liaisons OCH₃ et PBH₃ de la partie phosphinite sont presque dans le même plan.

Cette stratégie de synthèse a également été étudiée en utilisant un anion en position α de la méthyl phosphine **181**. Après réaction, le complexe d'oxazaphospholidine borane **173** donne le produit d'ouverture **182** avec 72% de rendement, là aussi avec un rapport diastéréoisomérique de 7:3, déterminé par analyse RMN¹H. De la même façon que pour **179** et **180** (Schéma 45), les composés **183** et **184** sont obtenus respectivement après acidolyse avec HCl, ou méthanolyse, et avec des rendements de 46 et 51%. L'excès énantiomérique de la phosphine phosphinite borane **184** a été déterminé à 17% e.e. Toutefois, cette méthode semble plus efficace que la précédente, on constate que les composés diphosphino méthane sont obtenus avec une faible pureté énantiomérique (Schéma 47).

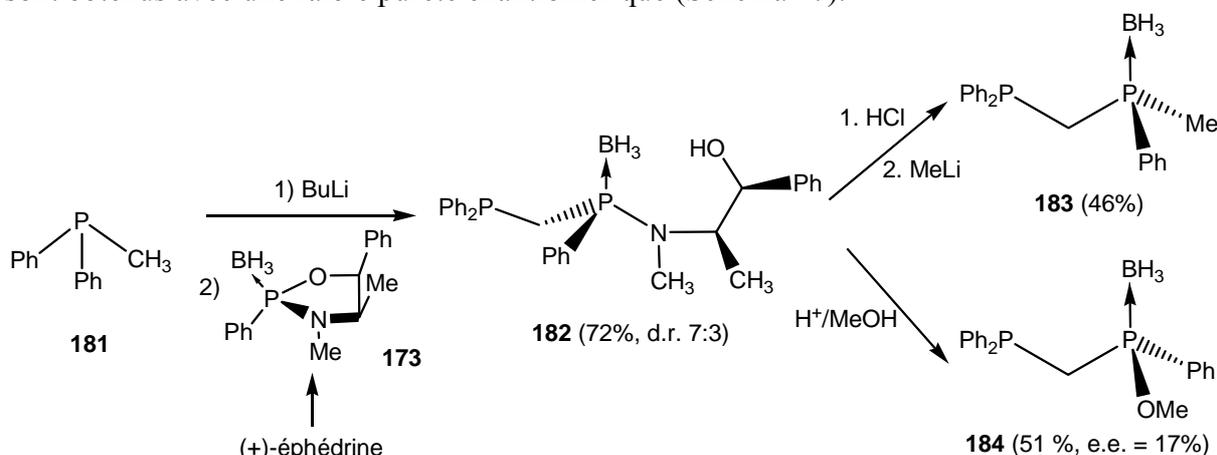
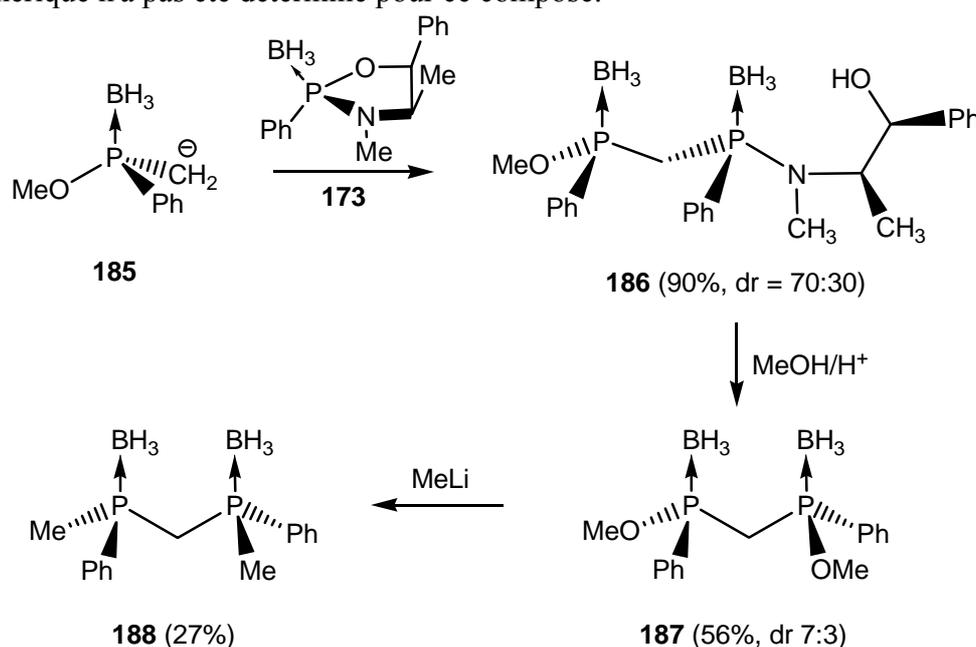
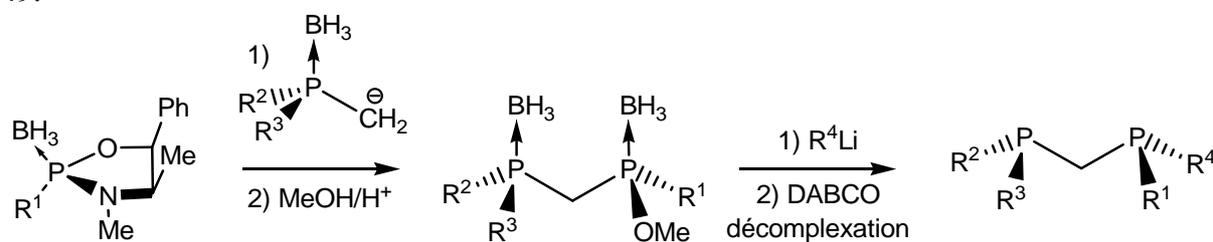


Schéma 47

Cette stratégie a été appliquée pour préparer le diphosphinite à pont méthano **187**. Ainsi, l'anion de la méthylphosphinite **185** réagit avec le complexe d'oxazaphospholidine borane **173** dérivé de la (+)-éphédrine pour donner le produit d'ouverture **186** avec 90% de rendement, là encore sous forme d'un mélange d'épimères dans le rapport 7:3. Pour les mêmes raisons que précédemment, l'analyse des spectres RMN-¹H ne permet pas d'attribuer avec certitude la configuration de l'isomère majoritaire de l'aminophosphine **186**, qui doit être obtenue néanmoins avec rétention de configuration majoritaire au niveau du centre phosphoré (Schéma 48). Après méthanolyse acide, le diphosphinite **187** est obtenu avec un faible rendement de 56%. L'analyse par RMN-¹H indique un rapport diastéréoisomérique de 7:3 qui prouve qu'il n'y a pas d'épimérisation à ce stade. Le diphosphinite **187** réagit alors avec du méthyllithium pour donner la diphosphine diborane **188** avec 27% de rendement ; l'excès énantiomérique n'a pas été déterminé pour ce composé.



Bien que la stéréosélectivité de la réaction de carbanions en α de phosphine borane avec l'oxazaphospholidine **173** reste à améliorer, cette stratégie de synthèse présente beaucoup d'intérêt pour synthétiser des ligands diphosphinométhanés chiraux symétriques ou dissymétriques à partir du synthon à pont méthano **F** tel que cela est représenté sur le Schéma 49.



3. Seconde méthode : par réaction de phosphinite ou chlorophosphine borane

La seconde méthode étudiée consistait à faire réagir un carbanion en position α de méthylphosphinite ou phosphine borane avec un phosphinite ou une chlorophosphine borane (stratégie (2), Schéma 43 page 41).

3.1. par réaction de phosphinite borane

L'attaque nucléophile du carbanion **185** avec le phosphinite borane **189** donne ainsi la phosphine phosphinite diborane **190** avec 38% de rendement, par substitution du groupement méthoxy. Sachant que la réaction de substitution se produit avec inversion au niveau du centre phosphoré^{106c,f} et que l'analyse RMN-¹H ne montre pas la formation d'épimères, la phosphine phosphinite diborane **190** est donc obtenue stéréospécifiquement par cette voie (Schéma 50).

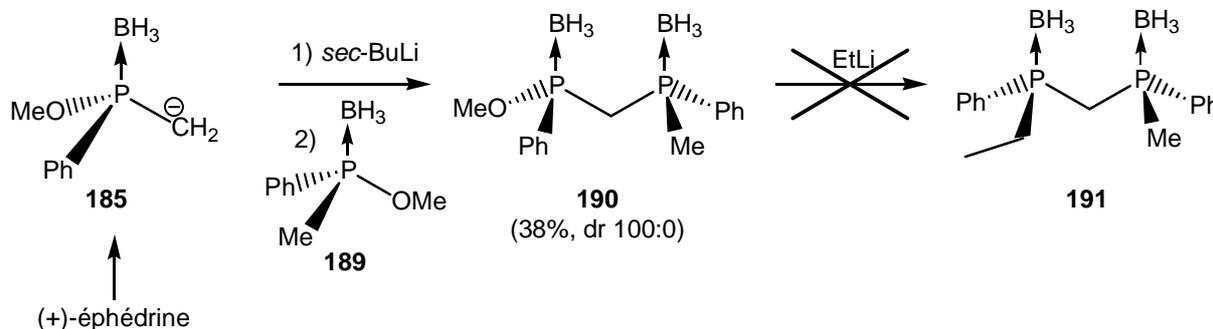


Schéma 50

Contrairement au diphosphinite **187** (Schéma 48), la réaction du phosphine phosphinite diborane avec l'éthyllithien n'a pas permis d'obtenir la diphosphine borane **191** correspondante par substitution du groupement méthoxy (Schéma 50). Ce manque de réactivité peut s'expliquer par la déprotonation du phosphinite phosphine borane **190** non seulement au niveau du pont méthano mais aussi sur le groupement méthyl, ce qui doit défavoriser l'attaque nucléophile de l'éthyllithium.

Cette méthode a été appliquée pour préparer la bis[(phényl-*o*-tolyl)phosphino]méthane **194** avec 70% de rendement par réaction du carbanion dérivé de la phosphine borane **193** avec le phosphinite **192** (Schéma 51).

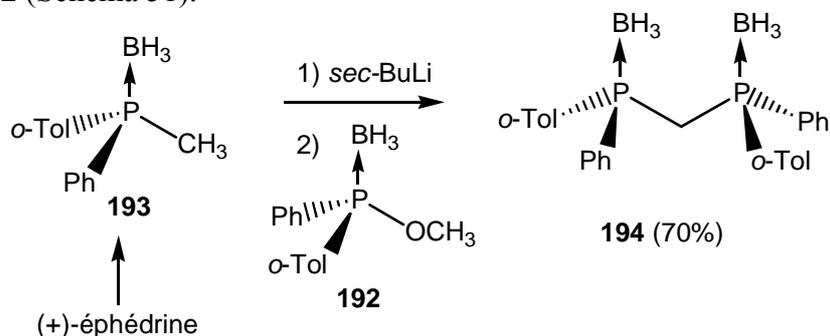


Schéma 51

Les analyses spectroscopiques et chromatographiques ne montrent pas de racémisation ni la formation du stéréoisomère *méso*.

3.2. par réaction de chlorophosphine borane

Dans ce cas, il s'agit de faire réagir un carbanion de méthylphosphine avec une chlorophosphine borane (Schéma 52). Ainsi, lorsque l'anion préparé à partir de méthyldiphénylphosphine réagit avec la chlorophosphine borane **195**, la diphosphine diborane **197** est obtenue après complexation avec 18% de rendement. L'analyse par diffraction des rayons X de **197** représenté sur la Figure 3 indique que la diphosphine diborane obtenue s'est racémisée au cours de cette réaction. En revanche, lorsque l'anion de méthylphosphine borane **177** réagit avec la chlorophosphine borane **195**, la diphosphine diborane **198** est obtenue avec 47% de rendement. L'analyse par HPLC sur colonne chirale par comparaison avec un échantillon racémique permet de prouver que dans ce cas la réaction est stéréospécifique puisque le produit **198** est obtenu avec 99% e.e.

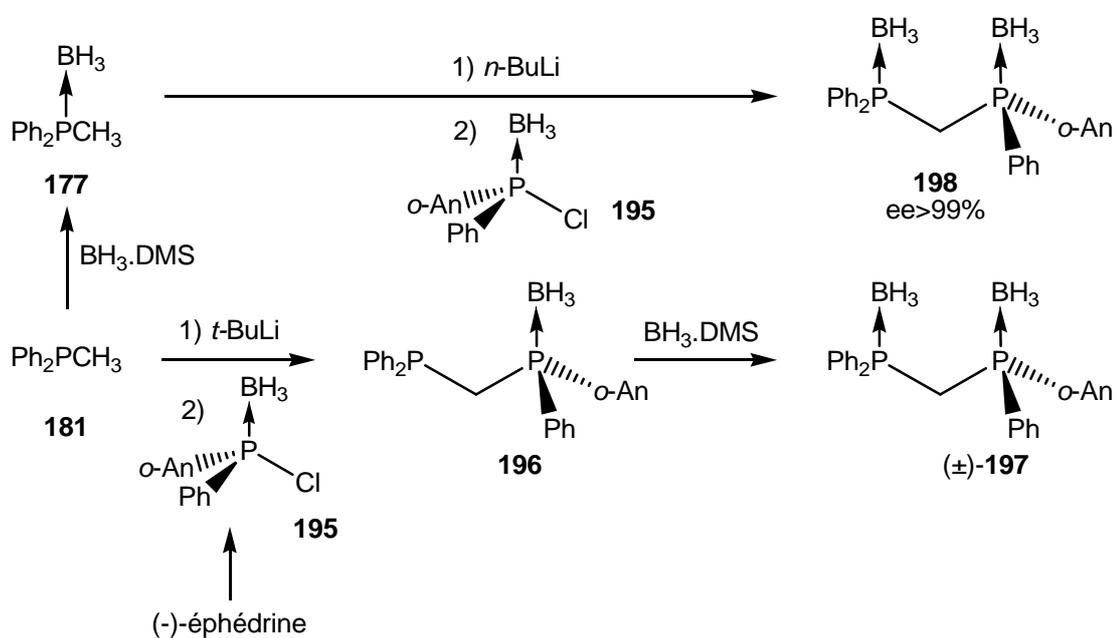


Schéma 52

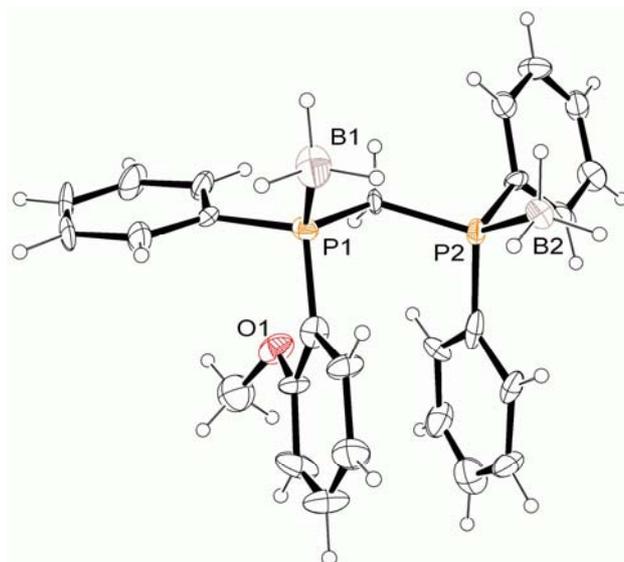


Figure 3 - Vue ORTEP d'un des deux énantiomères de la diphosphine diborane **(S)-197**

De toute évidence, cette différence de stéréosélectivité s'explique par la complexation de la phosphine par le borane. Dans le premier cas, l'anion de la diphenylméthylphosphine doit permettre une complexation compétitive du lithien dans l'état de transition avec le phosphore et l'oxygène du groupement méthoxy de l'anisole. Dans le second cas, l'anion de la phosphine borane **177** doit être plus encombré et moins chélatant et de ce fait plus stéréosélectif vis-à-vis de l'attaque nucléophile en anti de la liaison P-Cl.

La synthèse de diphosphines *P*-stéréogéniques à pont méthano telle que **202** a donc été mise au point en utilisant cette méthode (Schéma 53). Ainsi la chlorophosphine **199** préparée à partir de la (+)-éphédrine (Schéma 44) est utilisée pour préparer la méthylphosphine borane **200** par réaction avec le méthyllithium.

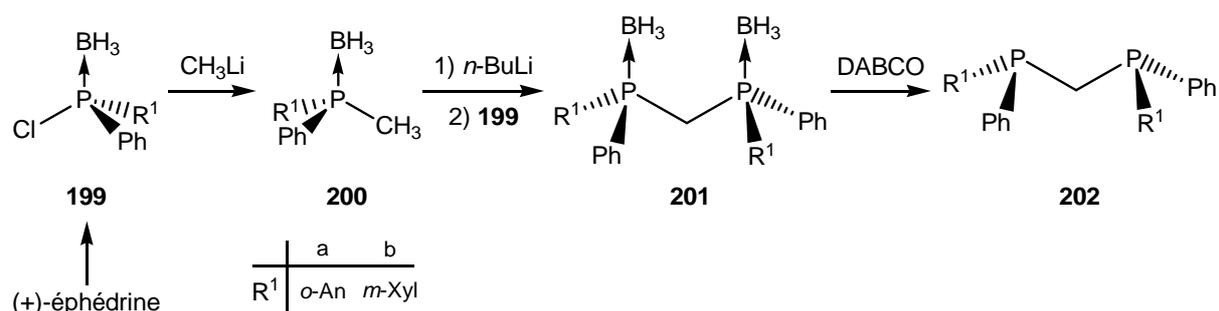


Schéma 53

Deux méthylphosphines ont été préparées avec des groupements *o*-anisyl et *m*-xylyl. La condensation de l'anion dérivé de l'*o*-anisylméthylphosphine **200a** par déprotonation avec du *n*-butyllithium, avec l'*o*-anisylchlorophosphine borane **199a** entraîne la formation de diphosphine diborane **201a** avec 76 % de rendement (Tableau 3, entrée 1). La pureté énantiomérique de 99 % a été déterminée par HPLC sur colonne chirale par comparaison avec des échantillons de diphosphine diborane **201a** racémique ainsi que du composé *méso* correspondant.

De façon un peu surprenante, la réactivité et la stéréosélectivité dépendent de la base utilisée puisque dans le cas du *t*-BuLi, dans des conditions similaires, le rendement et la stéréosélectivité baissent respectivement à 48 % et 40 % e.e. Lorsque la synthèse est réalisée en utilisant l'anion dérivé de la méthyl-*m*-xylylphosphine borane **200b** et la phényl-*m*-xylylchlorophosphine **199b**, la bis(phényl-*m*-xylylphosphino)méthane diborane **201b** est obtenue stéréospécifiquement avec 80% de rendement (Tableau 3, entrée 3). D'une façon analogue, les diphosphines à pont méthano de configuration absolue *S,S* ont été préparées avec des rendements de 74 et 79 % à partir de (-)-éphédrine. L'analyse par diffraction des rayons X des diphosphines diborane **201a** et **201b** préparées à partir de la (+)-éphédrine, a permis d'attribuer la configuration absolue *R,R* au niveau des atomes de phosphore (Figures 4 et 5). On note que la structure de la bis(*o*-anisylphénylphosphino)méthane diborane **201a** présente une conformation décalée avec les deux groupements boranes pointant dans des directions opposés, tandis que les méthoxy sont placés en position *anti* des liaisons P-B. Par contre, dans le cas de la structure bis(phényl-*m*-xylylphosphino)méthane diborane **201b**, celle-ci présente les deux groupements phosphines borane pointant dans la même direction, ce qui est rarement observé pour ce type de composé, avec un phényl parallèle à l'un des groupements *m*-xylyl.

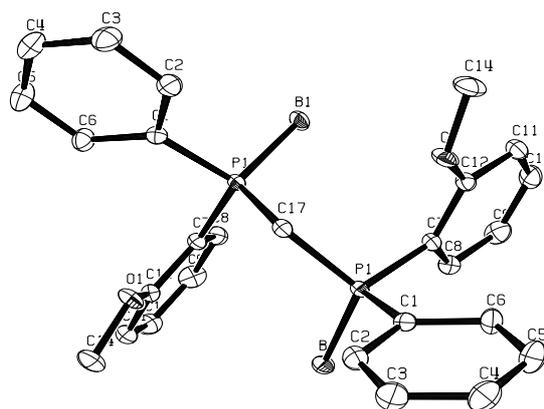


Figure 4 - Vue ORTEP de la diphosphine diborane **201a**

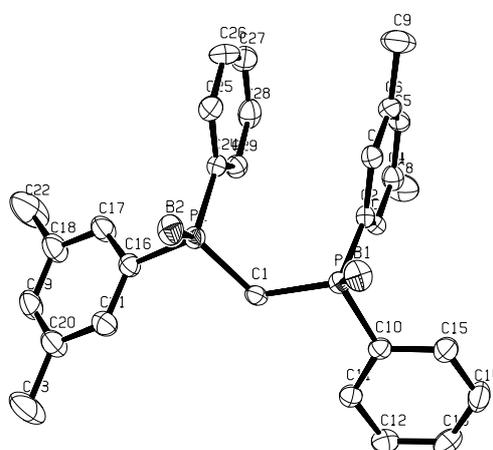


Figure 5 - Vue ORTEP de la diphosphine diborane **201b**

Les ligands diphosphine à pont méthano **202** ont été obtenus quantitativement énantio-purs, par décomplexation de leur complexe borane **201** avec le DABCO, dans le toluène à 50°C pendant 12 h (Schéma 53, Tableau 3, entrée 1-4).

Tableau 3- Synthèse des ligands *P*-stéréogéniques **202** (dppm)

Entrée	R ¹	Configuration	dppm-(BH ₃) ₂	Rdt (%) ^a	e. e. (%) ^b	dppm	Rdt (%) ^a
1	<i>o</i> -An	(<i>R,R</i>)	201a	76	>99	(<i>R,R</i>)- 202a	99
2	<i>o</i> -An	(<i>S,S</i>)	201a	74	>99	(<i>S,S</i>)- 202a	98
3	<i>m</i> -xyl	(<i>R,R</i>)	201b	80	>99	(<i>R,R</i>)- 202b	93
4	<i>m</i> -xyl	(<i>S,S</i>)	201b	79	>99	(<i>S,S</i>)- 202b	99

a) Rendement isolé. b) déterminés par HPLC sur colonne chirale (Chiralcel AD, hexane/*i*PrOH : 80/20, 1 mL.min⁻¹, λ = 210, 230 nm, 22°C pour **202a**) ; (Chiralcel OD-H, hexane/*i*PrOH : 98/2, 0,5 mL/min, λ = 210, 230 nm, 12°C pour **202b**).

4. Conclusion

De nouvelles méthodes de synthèse de diphosphines *P*-stéréogéniques à pont méthano ont été étudiées. Une des voies de synthèse mises au point s'est révélée hautement stéréosélective grâce à l'utilisation des chlorophosphines boranes. Celle-ci procède par substitution de la chlorophosphine borane **199a,b** par un anion généré à partir de méthylphosphines borane **200a,b**. Les produits sont obtenus avec de bons rendements et d'excellents excès énantiomériques.

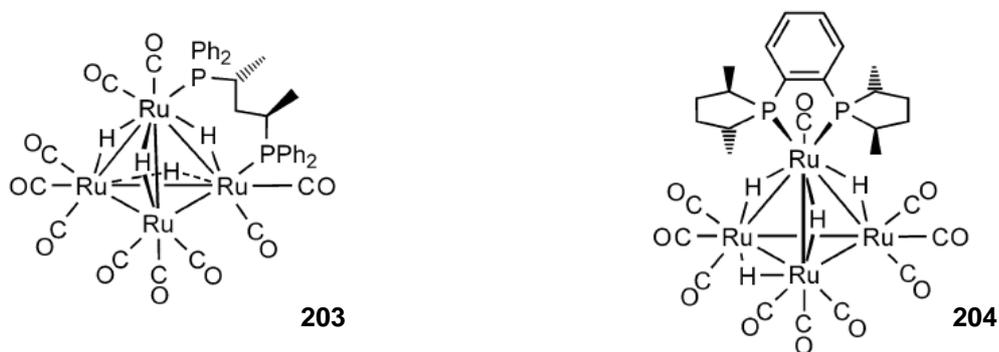
Les structures par diffraction des rayons X des diphosphines diborane, obtenues après recristallisation ont été établies. Les configurations absolues sont en accord avec une inversion de configuration au cours de la synthèse. La décomplexation par le DABCO a permis d'obtenir quantitativement les dppm *P*-stéréogéniques, qui ont été utilisées pour la préparation de catalyseurs de métaux de transition et pour la préparation du premier cluster chiral de palladium.

Chapitre 2 :
Synthèse et applications du premier cluster
chiral de palladium

1. Introduction

Durant les dernières décennies, la synthèse énantiosélective de substances chirales a fait des progrès considérables grâce à l'utilisation de réactions asymétriques catalysées par des complexes de métaux de transition.¹⁰⁷ Si de façon générale, la majorité des catalyseurs utilisés dérivent de complexes mono ou binucléaires, il est étonnant que peu de travaux portent sur l'utilisation de clusters chiraux.^{107,108} Pourtant les clusters sont connus pour être de très bon catalyseurs d'hydrogénation, de carbonylation ou de cyclopropanation.^{109,110a,111} En effet, il a été montré dans plusieurs études qu'une fragmentation du cluster se produisait pendant un cycle catalytique pour donner finalement des espèces mononucléaires responsables de l'activité catalytique.^{110,112} Par conséquent, la catalyse asymétrique par des clusters chiraux reste à découvrir, principalement pour la mise au point d'activations par des complexes de métaux de transition courants ou pour la découverte de nouvelles stéréo-, régio ou chimiosélectivités.

Les synthèses stéréosélectives de clusters qui sont décrites utilisent des ligands chiraux carbonés, azotés, oxygénés, soufrés ou phosphorés.¹¹⁰⁻¹²¹ Ces complexes sont généralement préparés par échange de ligands à partir du cluster carbonyle correspondant. Par exemple, le cluster $H_4Ru_4(CO)_{12}$ réagit avec la 2,4-bis(diphényl-phosphino)pentane (BDPP) ou la [(-)-1,2-bis((2*R*,5*R*)-2,5-diméthylphospholano)benzène] (DUPHOS) pour donner respectivement les complexes $H_4Ru_4(CO)_{10}(BDPP)$ **203** ou le $H_4Ru_4(CO)_{10}(DUPHOS)$ **204**.^{110a,120} Pour ces deux clusters, les diphosphines se complexent différemment, soit en pontage entre les centres métalliques comme dans le cas de **203**, soit par chélation d'un atome de ruthénium comme dans le cas de **204**.



¹⁰⁷a) Ojima, I. *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. b) Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer, New York, **2004**. c) Blaser, H. U.; Spindler, F.; Studler, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *221*, 119-143. d) Blaser, H. U.; Schmidt, E. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

¹⁰⁸ Amouri, H.; Gruselle, M. in D. Woollins, D. Atwood, R. H. Crabtree, and G. Meyer (eds.), *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

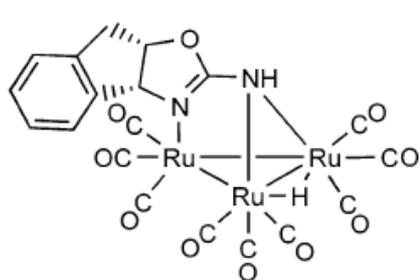
¹⁰⁹ Puddephatt, R.J.; Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R. (eds.) *Metal Clusters in Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

¹¹⁰ a) Homanen, P.; Persson, R.; Haukka, M.; Pakkanen, T.A.; Nordlander, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 5568-5574. b) Muller, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2748-2764. c) Süß-Fink, G.; Jungbluth, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 185-190. d) Clark, D.T.; Sutin, K.A.; McGlinchey, M. *Organometallics* **1989**, *8*, 155-161. e) Koshevoy, I.O.; Tunik, S.P.; Poë, A.J.; Lough, A.; Pursiainen, J.; Pirilä, P. *Organometallics* **2004**, *23*, 2641-2650. f) Potemkin, V.A.; Maksakov, V.A.; Korenev, V.S. *J. Struct. Chem.* **2007**, *48*, 225-230. g) Andreev, I.A.; Grachova, E.V.; Tunik, S.P.; Oparina, L.A.; Sukhov, B.G.; Malysheva, S.F.; Kinoshita, I.; Nishioka, T. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, *56*, 1343-1350.

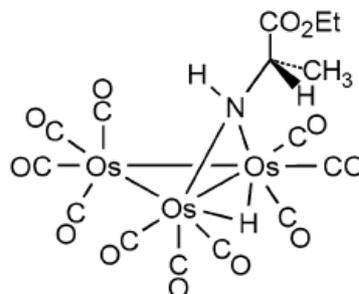
¹¹¹ Preetz, A.; Baumann, W.; Drexler, H.-J.; Fischer, C.; Sun, J.; Spannenberg, A.; Zimmer, O.; Hell, W.; Heller, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982.

¹¹² Yamagata, T.; Tani, K.; Tatsuno, Y.; Saito, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 466-467.

Dans le cas des ligands azotés, il a été montré par del Rio que le ligand H₂aminos ((+)-2-aminoindanyl-(4*R*,5*S*)-2-oxazoline) se complexait à Ru₃(CO)₁₂ pour former le cluster chiral Ru₃(μ-H)(μ³-κ²-Haminos)(CO)₉, **205**. La formation de ce complexe s'explique par une addition oxydante de l'amine qui conduit à un pontage du ligand sur les 3 atomes de ruthénium.¹¹³ Un autre exemple intéressant est illustré par le cluster d'osmium **206** qui présente l'atome d'azote d'un aminoester coordonné à 2 atomes d'osmium.¹¹⁴

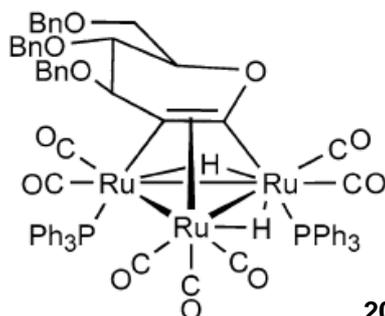


205

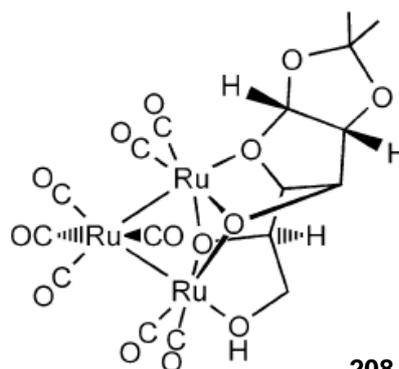


206

Quelques exemples de clusters chiraux porteurs de ligands carbonés ou oxygénés ont également été décrits. Ainsi les clusters **207** et **208** résultent respectivement de la réaction de Ru₃(CO)₁₂ avec un dérivé tribenzylglucal³⁵, ou 1,2-*o*-isopropylidene- α -D-glucufuranose.¹¹⁵ Le premier cluster est obtenu par addition oxydante de Ru₃(CO)₁₂ sur le dérivé carbohydrate. Dans le deuxième cas, le cluster précurseur (Ru₃(CO)₁₂) subit une rupture de la liaison Ru-Ru pour former deux ponts Ru-O-Ru et deux liaisons σ Ru-O.



207



208

Plusieurs exemples de clusters chiraux porteurs de ligands soufrés sont décrits dans la littérature. Les clusters **209a,b** et **210** présentent ainsi des modes de coordination faisant apparaître des liaisons métal-soufre.¹¹⁶ Les clusters **209a** et **209b** sont préparés sous forme d'un mélange de diastéréoisomères inséparables par réaction des précurseurs M₃(CO)₁₀(MeCN)₂ correspondants (M = Ru ou Os), avec le chlorure de levamisolium. La coupure d'une liaison C-S est observée au cours de l'addition oxydante du levamisolium sur le cluster M₃ pour donner une complexation du ligand par un soufre pontant et le bras carboné imidazolinyldène. La présence d'un ligand soufré pontant se rencontre également dans le complexe chiral **210**,¹¹⁷ qui est préparé par réaction de Rh₆(CO)₁₅(MeCN) avec le ligand

¹¹³ Cabeza, J. A.; da Silva, I.; del Rio, I.; Gossage, R. A.; Miguel, D.; Suarez, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2450-2455.

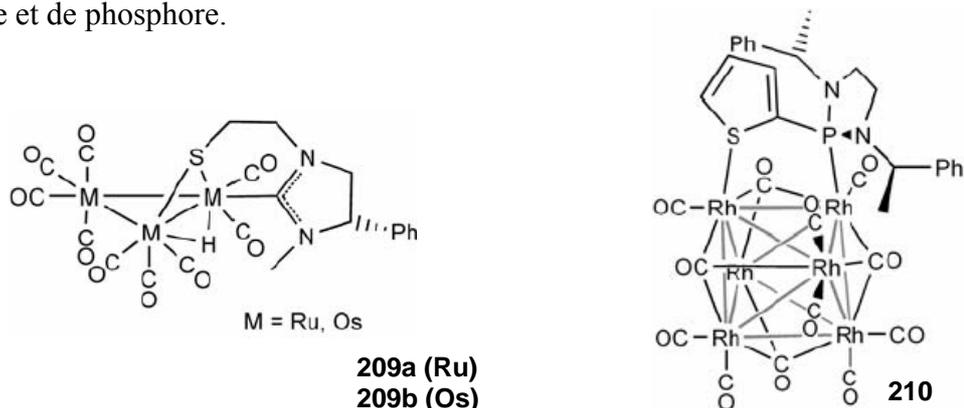
¹¹⁴ Potemkin, V. A.; Maksakov, V. A.; Kirin, V. P. *J. Struct. Chem.* **2003**, *44*, 741-747.

¹¹⁵ Bhaduri, S.; Sapre, N.; Khwaja, H.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C12-C15.

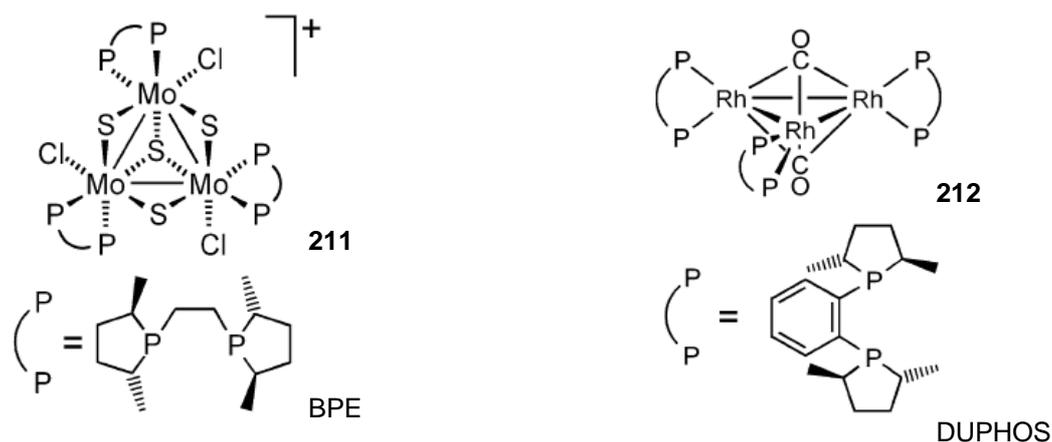
¹¹⁶ Cabeza, J. A.; da Silva, I.; del Rio, I.; Sanchez-Vega, M. G. *Dalton Trans.* **2006**, 3966-3971.

¹¹⁷ Tomashevskaya, M.M.; Tunik, S.P.; Podkorytov, I.S.; Heaton, B.T.; Iggo, J.A.; Haukka, M.; Pakkanen, T.A.; Pirila, P.L.; Pursiainen, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2911-2923.

(*R,R*-PHAZAN). Dans ce cas le ligand complexe deux atomes de rhodium par les atomes de soufre et de phosphore.



Jusqu'à présent, quelques clusters chiraux de symétrie C_3 ^{112,113,118} ou porteurs de ligands phosphorés *P*-stéréogéniques^{112,120-122} ont été décrits. En ce qui concerne les clusters de symétrie C_3 , on peut citer les travaux de Llusar¹¹⁸ ou de Heller¹¹¹ sur des dérivés du molybdène ou du rhodium. Ainsi la réaction de $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ avec le (*R,R*)-Me-BPE (BPE = (+)-1,2-bis[(2*R*,5*R*)-2,5-(diméthylphospholan-1-yl)]éthane) conduit au cluster [*(P)*-**211**]⁺, tandis que dans le cas du rhodium, **212** est obtenu par assemblage de trois complexes mononucléaire identiques de DUPHOS en présence de triéthylamine.



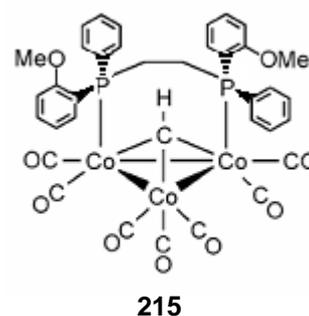
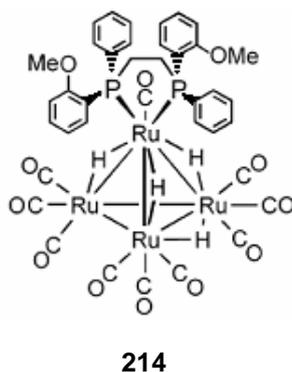
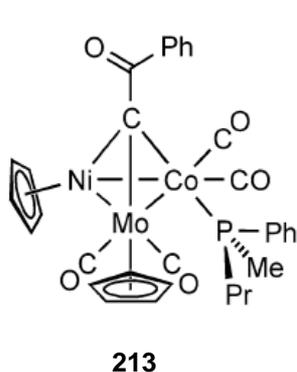
Dans un travail de pionnier, Vahrenkamp a décrit la préparation de plusieurs clusters chiraux, notamment trinuéaire de cobalt-nickel-molybdène **213** porteur d'une (*S*)-(+)-méthylphényl-*n*-propylphosphine.^{119a} Ce cluster **213** est particulièrement intéressant car il présente une chiralité portée par 5 atomes différents. Les diphosphines *P*-stéréogéniques ont également été utilisées pour la préparation des clusters chiraux tels que **214**, **215**. Dans le cas du cluster **214**, celui-ci est préparé par décarboxylation de $H_4Ru_4(CO)_{12}$ en présence de DIPAMP.¹²⁰ De façon analogue au cluster **204** décrit précédemment, la DIPAMP complexe un seul atome de ruthénium. En revanche, pour le cluster $Co_3(\mu^3-CH)(CO)_7(DIPAMP)$ **215** qui est synthétisé par échange de ligand entre $Co_3(\mu^3-CH)(CO)_9$ et la DIPAMP, on peut voir que la diphosphine pontre cette fois deux atomes de cobalt.¹²¹

¹¹⁸ Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S.-E.; Pérez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486-1492.

¹¹⁹ a) Blumhofer, R.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 683-698. b) Collin, J.; Jossart, C.; Balavoine, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 203-208.

¹²⁰ Moberg, V.; Homanen, P.; Selva, S.; Persson, R.; Haukka, M.; Pakkanen, T.A.; Monari, M.; Nordlander, E. *Dalton Trans.* **2006**, 279-288.

¹²¹ Moberg, V.; Mottalib, M.A.; Sauer, D.; Poplavskaya, Y.; Craig, D.C.; Colbran, S.B.; Deeming, A.J.; Nordlander, E. *Dalton Trans.* **2008**, 2442-2453.



2. Cluster chiral de palladium (II) $[\text{Pd}_3(202\text{a})_3(\text{CO})](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 216

La préparation de clusters porteurs d'atomes de phosphores *P*-stéréogéniques présente beaucoup d'intérêt car cela permet d'obtenir des architectures mieux contrôlées stériquement et électroniquement, à proximité du cœur métallique. Ainsi, dans le cas des clusters chiraux de symétrie C_3 , chaque atome métallique a le même environnement, ce qui est un avantage pour une simplification des interactions avec un substrat prochiral. Le cluster $[\text{Pd}_3(\mu\text{-dppm})_3(\text{CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ a été décrit pour la première fois par Puddephatt en 1983.⁴¹ Si la chimie de ce cluster et de son analogue de platine¹²² a été largement décrite par cet auteur, la photophysique et l'étude des interactions hôte-invité ont fait l'objet des travaux en particulier de P. Harvey et Y. Mugnier.^{40,123} Il a ainsi été montré par électrocatalyse en présence du cluster de palladium $[\text{Pd}_3(\mu\text{-dppm})_3(\text{CO})]^{2+}$ qu'il était possible d'activer les liaisons carbone-halogène⁴⁰ ou palladium-halogène¹²⁴ et que, selon le potentiel appliqué, il est possible de former des radicaux, des carbocations^{42a,b} ou des acyliums.¹²⁵ Selon le cas, ces espèces intermédiaires permettent d'accéder à des esters dissymétriques $\text{RCO}_2\text{R}'$ ou des chlorures d'acyle.

Des clusters de palladium Pd_3 ont été préparés avec des diphosphines à pont méthano différentes de la dppm. Ainsi l'utilisation de dmpm (bis(diméthylphosphino)méthane) a permis d'obtenir un cluster analogue présentant cette fois un ligand au centre de la cavité formée par le cœur métallique.¹²⁶ Dans un autre cas, il a été montré que la présence de substituants sur les groupements phényle de la dppm conduisait à une réduction de la cavité ouvrant sur le cœur métallique.¹²⁷

Dans toutes les études de réactivités qui ont été réalisées, hormis dans le cas d'oxydation photochimique ou électrochimique,^{128,129} le cluster a démontré une très bonne stabilité, ce qui rend ce type de structure particulièrement intéressant pour son application en catalyse.

¹²² a) Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, L77-L78. b) Ferguson, G.; Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1986**, *5*, 344-348.

¹²³ Harvey, P. D. *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 377.

¹²⁴ Mugnier, Y.; Dal Molin, S.; Cugnet, C.; Brevet, D.; Lucas, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3083-3088.

¹²⁵ Lemaître, F.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Harvey, P. D. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7537-7540.

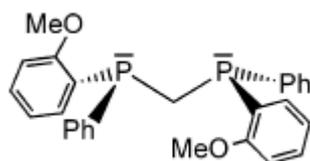
¹²⁶ Ling, S.S.M.; Hadj-Begheri, N.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K.W.; Puddephatt, R.J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 231-235.

¹²⁷ Hao, L.; Jobe, I.R.; Vittal, J.; Puddephatt, R.J. *Organometallics* **1995**, *14*, 2781-2789.

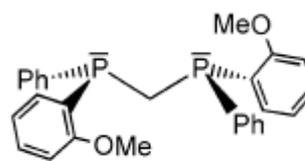
¹²⁸ Harvey, P.D.; Crozet, M.; Aye, K.T. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 123-130.

¹²⁹ a) Harvey, P.D.; Provencher, R.; Gagnon, J.; Zhang, T.; Fortin, D.; Hierso, K.; Drouin, M.; Socol, S. M. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2268-2278. b) Brevet, D.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 5-12.

Dans la continuité des travaux antérieurs des laboratoires de Sherbrooke et Dijon, sur la chimie des clusters^{40,42a-b,125,126} et les ligands phosphorés *P*-stéréogéniques,^{106d,130} nous avons préparé des clusters de palladium $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3(\text{CO})]^{2+}$ en utilisant les diphosphines chirales à pont méthano telles que (*R,R*)- ou (*S,S*)-bis(*o*-anisylphénylphosphino)méthane (*R,R*)- ou (*S,S*)-**202a**.



(*R,R*)-**202a**



(*S,S*)-**202a**

Les clusters chiraux énantiomères ont été synthétisés en utilisant la méthodologie décrite par Puddephatt⁴¹ par réaction du ligand **202a** ou **202b** avec le palladium trifluoroacétate en présence de CO, d'eau et d'acide trifluoroacétique (TFA). La structure par diffraction des rayons X du cluster préparé avec le ligand (*R,R*)-**202a** montre un contre ion trifluoroacétate (TFA^-) présent dans la cavité, en interaction avec le cœur Pd_3^{2+} . La longueur des liaisons $\text{Pd}\cdots\text{O}$ dues au carboxylate, respectivement 2,572 et 2,654 Å, indique que les deux oxygènes sont à distances équivalentes du cœur métallique. D'un autre côté, il apparaît que les ligands dppm **202a** adoptent tous la même conformation, avec les trois groupements méthylènes pointant du côté de la cavité et de la face la plus dégagée du cluster. Cette conformation conforte la symétrie C_3 du cluster et du cœur métallique tripalladié. Enfin, l'examen des groupements méthoxy de l'anisyl fait apparaître les oxygènes dans le plan des atomes de palladium, avec les méthyles dirigés vers l'extérieur du cluster, afin de minimiser certainement les interactions stériques d'une part avec le CO et d'autre part avec le trifluoroacétate (Figure 6b). Finalement, la conformation décalée des noyaux aromatiques portés par les atomes de phosphore et la symétrie C_3 , donne un aspect quasi hélicoïdal au cluster. Parallèlement à la synthèse du cluster, il se forme un complexe de $\text{Pd}(\text{dppm})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ **217** dont la structure par rayon X est représentée Figure 7. C'est un complexe plan carré autour de deux ligands (*R,R*)-**202a** formant une structure en hélice, cette fois de symétrie C_2 .

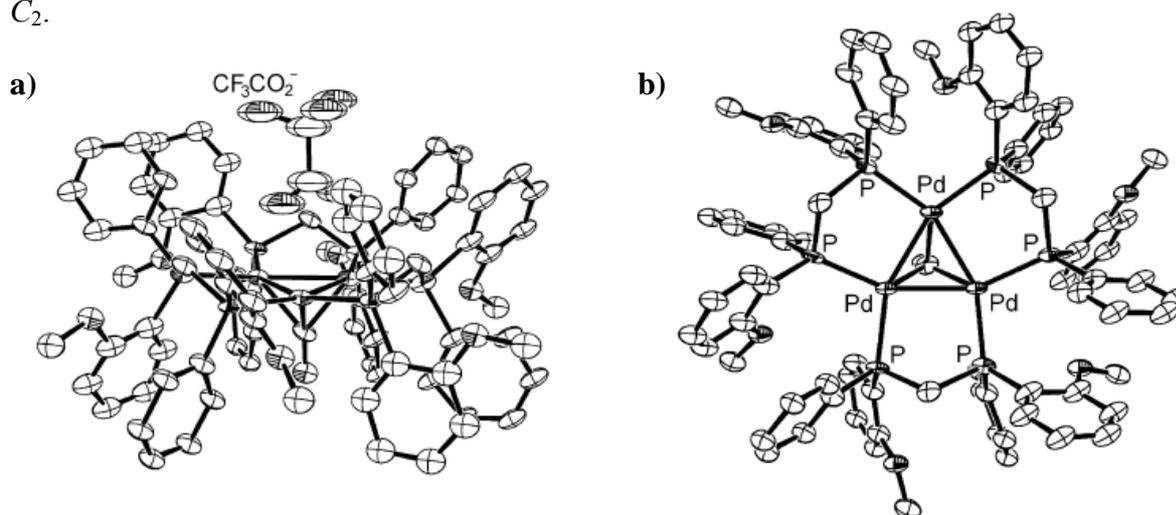


Figure 6 - Vue ORTEP du cluster $[\text{Pd}_3(\text{R,R-202a})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$. a) Vue latérale présentant un contre anion à l'intérieur de la cavité. b) Vue supérieure présentant la configuration du ligand sous forme d'hélice autour du centre Pd_3 .

¹³⁰ Jugé, S.; Merdès, R.; Stéphan, M.; Genêt, J.P. *Phosphorus Sulfur* **1993**, 77, 199.

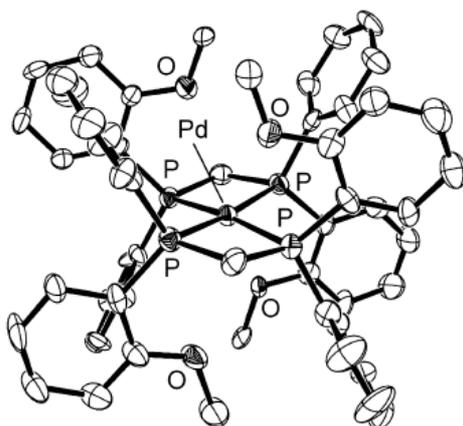


Figure 7 – Vue ORTEP latérale du produit $[Pd(R,R-202a)_2](CF_3CO_2)_2$ **217**

2.1. Etude par modélisation de la conformation du cluster $[Pd_3(\mu-dppm)_3(CO)]^{2+}$

L'étude par modélisation (PC-model) du cluster décrit par Puddephatt, $[Pd_3(\mu-dppm)_3(CO)]^{2+}$ montre que celui-ci adopte quatre conformations, selon le positionnement des ponts méthylène par rapport au plan trimétallique (Figure 8).

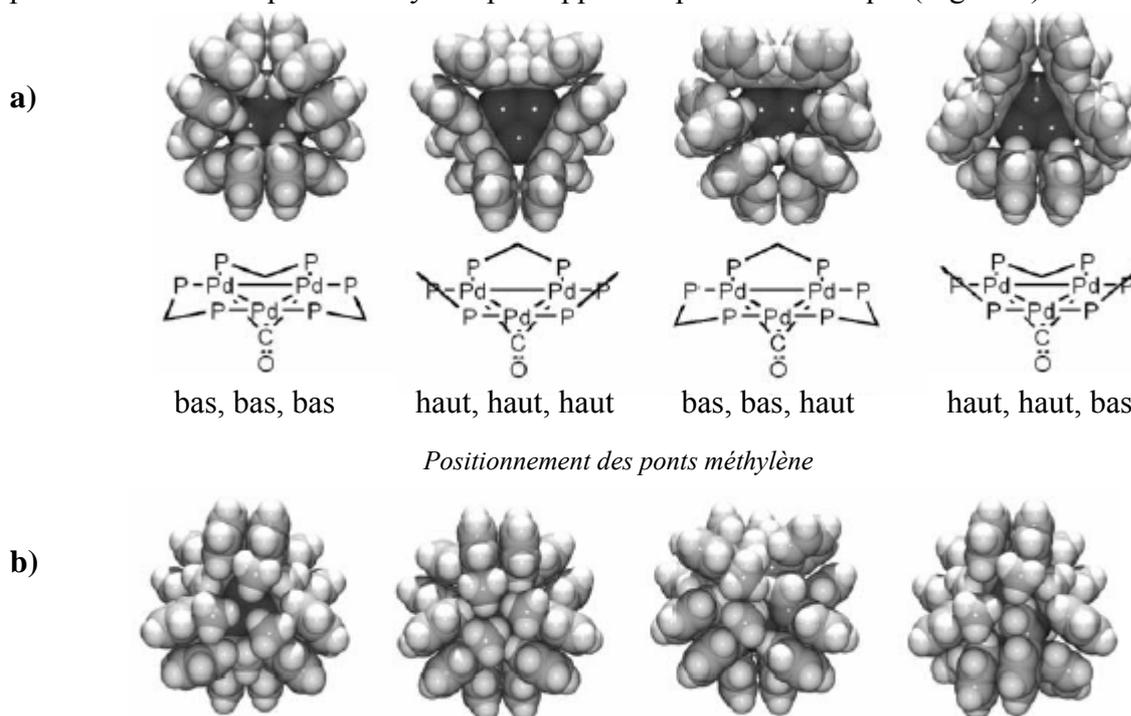


Figure 8 – Modélisation PC-model du cluster $[Pd_3(\mu-dppm)_3(CO)]^{2+}$ présentant la cavité au dessus du plan insaturé Pd_3 pour les quatre conformations possibles des méthylènes des dppm (a). Modélisation du cluster $[Pd_3(R,R-202a)_3(CO)]^{2+}$ avec les mêmes conformations quand les trois groupements méthoxy sont pointés vers la cavité (b).

Indépendamment de l'équilibre conformationnel, chacune des conformations présente une taille et une symétrie différente à la cavité, c'est-à-dire C_{3v} ou C_s , qui sont représentées sur la Figure 8a en fonction du positionnement des ponts méthylène vers le bas ou le haut. L'introduction d'un groupement anisyl à la place d'un phényle sur les atomes de phosphore de la dppm **202a**, entraîne une modification de l'équilibre conformationnel du cluster. Si les méthoxy pointent en direction de la cavité, une gêne stérique apparaît pour toutes les

conformations, toutefois avec une préférence pour celle présentant les trois ponts méthylène dirigés vers le bas (Figure 8b).

Néanmoins, dans tous les cas, l'accessibilité d'un substrat au cœur métallique s'avère difficile. Comme la structure par diffraction des rayons X du cluster chiral fait apparaître les groupements méthoxy dirigés vers l'extérieur, on comprend mieux que le cluster adopte ce type de conformation avec cette fois, les ponts méthylène dirigés vers le haut afin de gagner suffisamment de place dans la cavité et permettre d'y introduire un groupement trifluoroacétate (Figure 6a et b).

Cette analyse structurale et conformationnelle permet ainsi d'expliquer les deux signaux observés en RMN-³¹P à -11,4 et -7,6 ppm pour le cluster chiral. En effet dans le cas du cluster de Puddephatt, celui-ci donne un seul signal entre -1,25 ppm et -7,0 ppm selon que le contre ion est un PF₆⁻, TFA⁻ ou un halogénure.^{42b} Ainsi, le déplacement chimique est d'autant plus déblindé que le contre ion pénètre dans la cavité du cluster. Par conséquent dans le cas du cluster chiral [Pd₃(**202a**)₃(CO)]²⁺, les signaux RMN-³¹P s'expliquent par un équilibre entre deux structures ayant ou non le contre ion trifluoroacétate dans la cavité. Toutes les tentatives de purification des deux espèces se sont révélées incomplètes, même si dans certains cas, l'un des isomères est obtenu majoritairement, car la transformation d'un complexe en l'autre s'est révélée dépendante du pH et du temps. Cette observation a été vérifiée par ajout d'acide trifluoroacétique. L'excès d'acide entraîne un assombrissement de la solution de complexe, et un éclaircissement après évaporation.

2.2. Etude du cluster chiral

Les deux énantiomères du cluster [Pd₃(**202a**)₃(CO)]²⁺ et des ligands chiraux **202a** ont été étudiés par dichroïsme circulaire (CD). Dans le cas des ligands qui sont incolores, le spectre de dichroïsme s'étale de 200 à 300 nm (Figure 35a chapitre 5). En revanche, le cluster de palladium est orange et se caractérise par une forte bande d'absorption d σ -d σ^* à 490 nm,¹²³ due à une transition électronique centrée sur le cœur métallique Pd₃, mais avec une contribution des atomes de phosphore du fait de la symétrie. La Figure 9 montre le spectre de dichroïsme des deux énantiomères du cluster qui montrent deux bandes d'absorption à 320-330 nm et 500 nm.

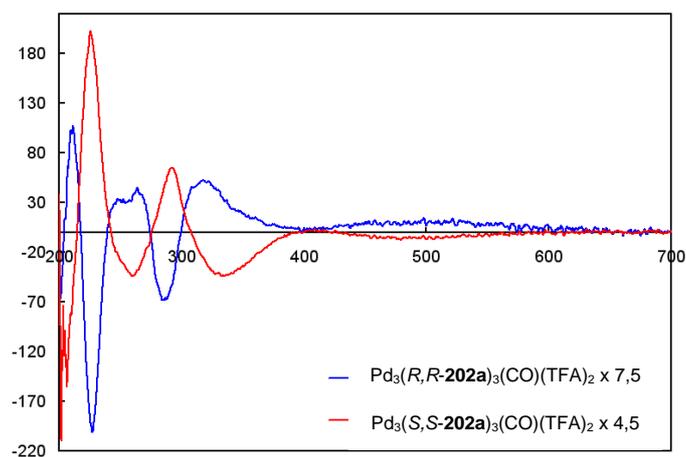


Figure 9 – Spectre CD de [Pd₃(R,R-**202a**)₃(CO)(CF₃CO₂)](CF₃CO₂) (tracé bleu) et [Pd₃(S,S-**202a**)₃(CO)(CF₃CO₂)](CF₃CO₂) (tracé rouge) dans l'acétonitrile à 298K.

Le cluster (R,R) donne un spectre de dichroïsme positif image de celui obtenu avec son énantiomère (S,S) (Figure 9). La présence de nouvelles bandes d'absorption, autres que celle du ligand, prouve que la chiralité s'est transmise au cœur métallique très probablement à cause de l'effet donneur des phosphines.

D'un autre coté, la synthèse d'un second cluster chiral **218** a été réalisée en utilisant une dppm modifiée cette fois par des groupements *m*-xylyl, et non plus *o*-anisyl. Ce substituant permet alors une rotation du groupement *m*-xylyl autour de la liaison P-C, sans modifier la symétrie de la cavité ni son accessibilité. Cela apparaît sur la structure du cluster obtenue par modélisation, et représentée sur la Figure 10, avec les ponts méthylène soit vers le haut, soit vers le bas.

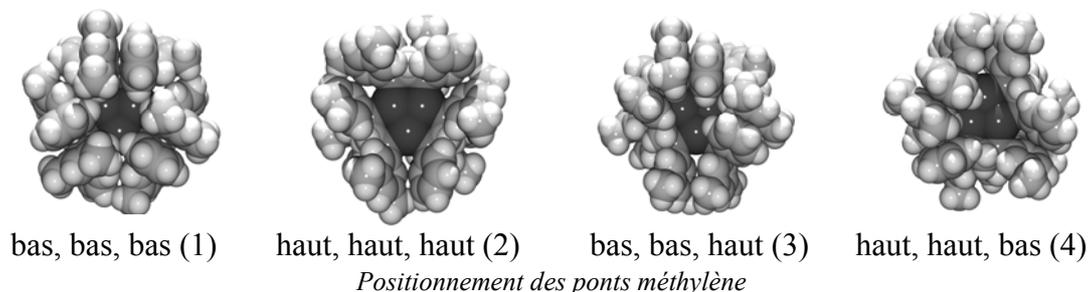


Figure 10 - Modélisation du cluster $[Pd_3(R,R\text{-}202b)_3(CO)]^{2+}$ présentant la cavité au dessus du plan insaturé Pd_3 pour les quatre conformations possibles des méthylènes quand les trois groupements méthyles sont pointés vers la cavité.

L'examen des conformations (1) et (4) montre que la cavité donnant accès au cœur métallique est ouverte et libre, contrairement à ce qui se passait dans le cas où les dppm étaient substituées par des *o*-anisyl (Figure 8a). Par ailleurs, la conformation (1) (bas, bas, bas) montre une cavité de symétrie C_3 en forme d'hélice présentant trois groupements méthyles pointant vers l'extérieur. L'étude par dichroïsme circulaire des deux clusters énantiomères $[Pd_3(R,R\text{-}202b)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ et $[Pd_3(S,S\text{-}202b)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$, ainsi que l'analyse RMN confirment leur structure énantiomère. Malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu avec ces clusters pour en obtenir la structure par diffraction des rayons X.

Une tentative de préparation du cluster $[Pd_3(202b)_3(CO)]^{2+}$ sous forme cationique a été faite par réaction du précurseur TFA avec NH_4PF_6 en solution dans un mélange acétone / eau. Si le cluster $[Pd_3(R,R\text{-}202b)_3(CO)](PF_6)_2$ **219** a été mis en évidence par spectrométrie de masse l'échange d'anion s'est révélé incomplet et il n'a pas été possible d'obtenir un complexe purifié par cristallisation.

3. Etude électrochimique des clusters chiraux $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ **216** et $[Pd_3(202b)_3(CO)](X)_2$ **219**

3.1. Cluster $[Pd_3(202a)_3(CO)(CF_3CO_2)]^+(CF_3CO_2)^-$ **216**

En voltammétrie cyclique et en solution dans un mélange THF/ Bu_4NPF_6 , le cluster $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ présente quatre pics de réductions A_1 , B_1 , A_2 , et B_2 situés respectivement à -0,65, -0,69, -0,82 et -0,96V (vs ECS), à une vitesse de balayage de $0,100V.s^{-1}$. Ce cluster est réduit dans la même gamme de potentiel que le cluster de Puddephatt $[Pd_3(dppm)_3(\mu-CO)](CF_3CO_2)_2$ qui présente seulement une étape de réduction à -0,62 V dans un mélange THF/ Bu_4NPF_6 et deux pics de réduction respectivement à -0,50 et -0,65 V, dans l'acétonitrile.¹³¹ L'intensité relative des pics varie avec la vitesse de balayage : à $0,020V.s^{-1}$, le pic B_2 ne se voit pas, mais son intensité augmente avec la vitesse de balayage et apparaît bien finalement à $0,200 V.s^{-1}$; De façon similaire, le pic B_1 augmente relativement par rapport à A_1 quand la vitesse de balayage augmente (Figure 11).

¹³¹ Gauthron, I.; Mugnier, Y.; Hierso, K.; Harvey, P.D. *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1182-1187.

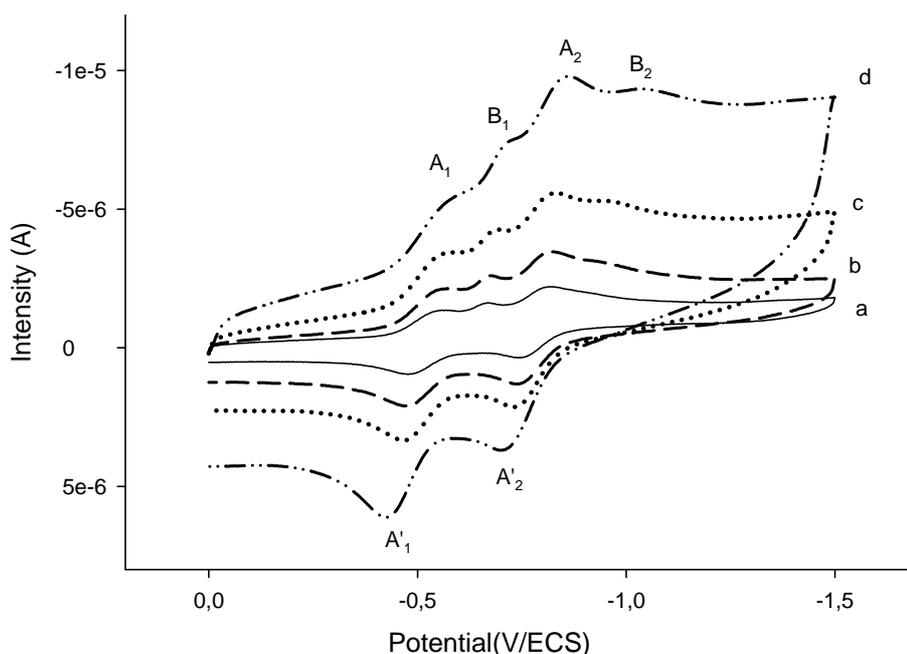


Figure 11 – Voltammogramme cyclique de $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ dans THF/ Bu_4NPF_6 . Potentiel de départ 0V. Vitesse de balayage : a) $0,020V.s^{-1}$; b) $0,050V.s^{-1}$; c) $0,100V.s^{-1}$; d) $0,200 V.s^{-1}$

De très intéressantes modifications des courbes intensité-potentiels et des spectres UV-visible ont été observées en fonction de la température. Quand la température baisse (de $25^\circ C$ à $0^\circ C$) le pic B_2 (par rapport à A_2) et B_1 (par rapport à A_1) augmentent (Figure 12).

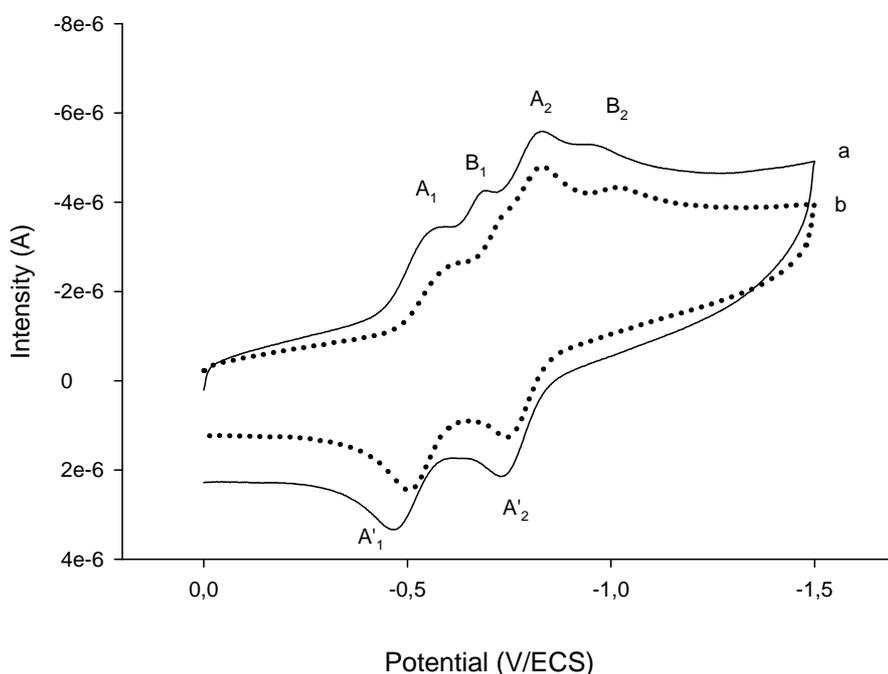


Figure 12 – Voltammogramme cyclique de $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ dans THF/ Bu_4NPF_6 . Potentiel de départ 0V, vitesse de balayage $0,1V.s^{-1}$. a) à température ambiante ; b) à $0^\circ C$

En spectroscopie UV-visible, une bande d'absorption à 485 nm et un épaulement à 465 nm apparaissent à température ambiante, alors qu'à $0^\circ C$ la bande à 465 nm devient plus importante que la bande à 485 nm (Figure 13).

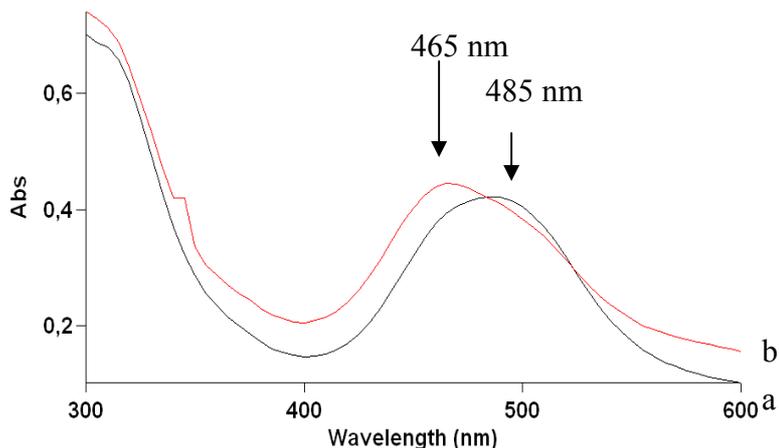


Figure 13 – Spectroscopie UV-visible de $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ dans THF/ Bu_4NPF_6 . a) à température ambiante ; b) à $0^\circ C$

Quand le balayage est inversé après le pic B_2 , seulement deux pics d'oxydation A'_2 et A'_1 respectivement à $-0,73$ et $-0,46$ V sont observés pendant le balayage anodique. Aucun autre pic d'oxydation, exceptés A'_2 et A'_1 , apparait en fonction de la vitesse de balayage (de $0,020$ à $1V.s^{-1}$) et de la température (de $25^\circ C$ à $0^\circ C$) (voir Figure 11 et 12)

En voltammétrie sur électrode tournante à température ambiante, les vagues de réduction A_1 , B_1 et A_2 apparaissent, tandis que B_2 est mal défini sauf à $0^\circ C$ (Figure 14a et 14b). Quand une électrolyse est effectuée à $-1,5V$, et après consommation de $1 \text{ faraday.mol}^{-1}$, la vague d'oxydation A'_1 et les vagues de réduction A_2 et B_2 sont alors observées par voltammétrie sur électrode tournante (Figure 14c).

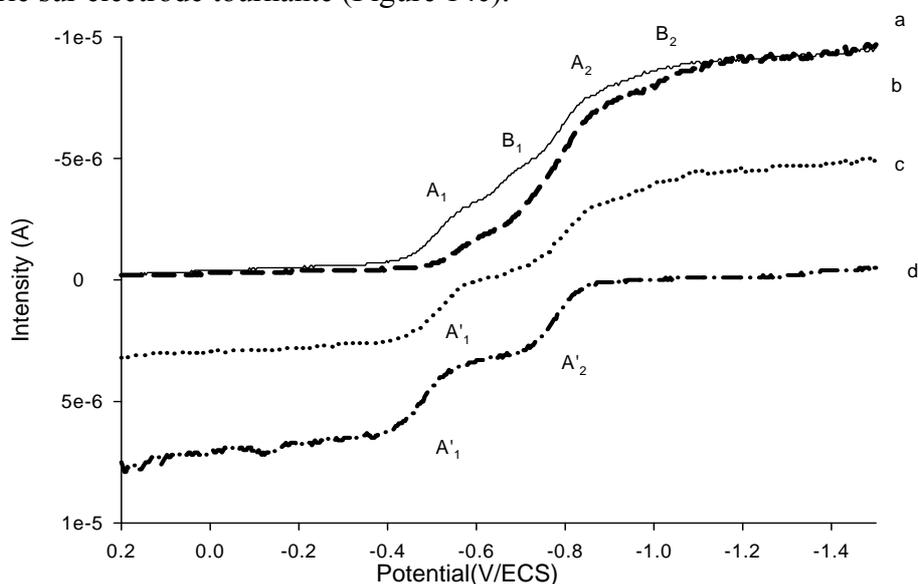


Figure 14 – Voltammétrie sur électrode tournante de $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ dans THF/ Bu_4NPF_6 . a) Voltammogramme initial à température ambiante ; b) Voltammogramme initial à $0^\circ C$; c) Après un électron de réduction ; d) Après 2 électrons de réduction

En voltammétrie cyclique et en partant de $0V$, les pics A_1 , B_1 , A_2 , B_2 , A'_1 et A'_2 apparaissent (Figure 15b). En spectroscopie RPE aucun signal n'est alors détecté, ce qui est en accord avec la formation d'un cluster $Pd(0)$ neutre diamagnétique. Quand une seconde électrolyse est effectuée à $-1,5V$ avec une consommation d'électricité correspondant à un autre électron, (ce qui fait au total $2 \text{ faraday.mol}^{-1}$) le voltammogramme sur électrode

tournante présente deux vagues d'oxydation bien définies A'_1 et A'_2 d'intensité égale, tandis que la spectroscopie RPE ne montre aucun signal (Figure 14d).

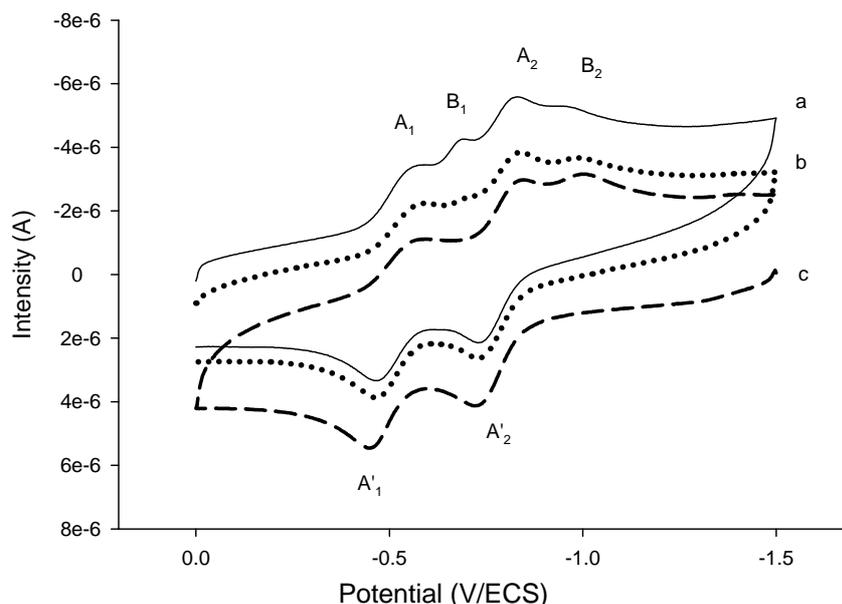


Figure 15 - Voltammétrie cyclique de $[Pd_3(202a)_3(CO)](CF_3CO_2)_2$ dans THF/ Bu_4NPF_6 à $0.100 V.s^{-1}$. a) Voltammogramme initial ; b) Après un électron de réduction ; c) Après 2 électrons de réduction. Potentiel de départ 0V (courbe a et b) ; -1,5V (courbe c)

En voltammétrie cyclique et en partant cette fois à -1,5V, les deux pics d'oxydation correspondant A'_1 et A'_2 sont présents, alors que pendant le balayage cathodique, seul trois pics de réduction A_1 , A_2 et B_2 sont détectés (Figure 15c). Dans ces conditions aucune bande d'absorption UV-visible n'apparaît, ce résultat est compatible avec la formation du cluster de Pd(0). Les résultats obtenus peuvent être interprétés par la présence de deux espèces $Y(CF_3COO)^+$ et $Y(X)^+$. Le cluster $Y(CF_3COO)^+$ peut être réduit selon deux voies possibles : mécanisme ECE (pic A_1) ou EEC (pic B_1), ou une étape chimique (C) correspond dans les deux cas à l'élimination de l'anion CF_3COO^- (Schéma 54). Cette interprétation est tout à fait en accord avec les résultats obtenus avec le cluster achiral $Pd_3(dppm)_3(CO)(TFA)_2$.^{42c,132} Lorsque la vitesse de balayage augmente, le pic B_1 augmente puisque l'espèce intermédiaire $Y(CF_3COO)$ a une durée de vie suffisante pour être réduite. De même, à basse température, le pic B_1 augmente aussi parce que l'espèce intermédiaire $Y(CF_3CO_2)$ est d'avantage stabilisée.

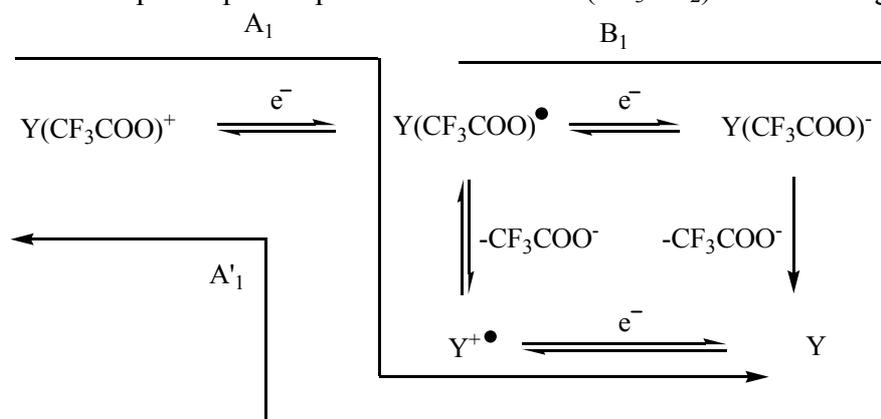


Schéma 54

¹³² a) Lemaître, F.; Brevet, D.; Lucas, D.; Vallat, A.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2368-2373. b) Brevet, D.; Lucas, D.; Richard, P.; Vallat, A.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 243-250.

Un mécanisme Electrochimique Chimique Electrochimique (ECE) tout à fait similaire peut être envisagé pour la seconde espèce notée $Y(X)^+$, où l'étape chimique correspond à l'élimination de X^- , puisqu'on retrouve une modification très similaire des pics A_2 et B_2 en fonction de la vitesse de balayage et de la température que précédemment. Là encore, lorsque la vitesse de balayage augmente, le pic B_2 augmente, l'intermédiaire $Y(X)$ est donc réduit et à basse température cet intermédiaire s'avère stabilisé (Schéma 55).

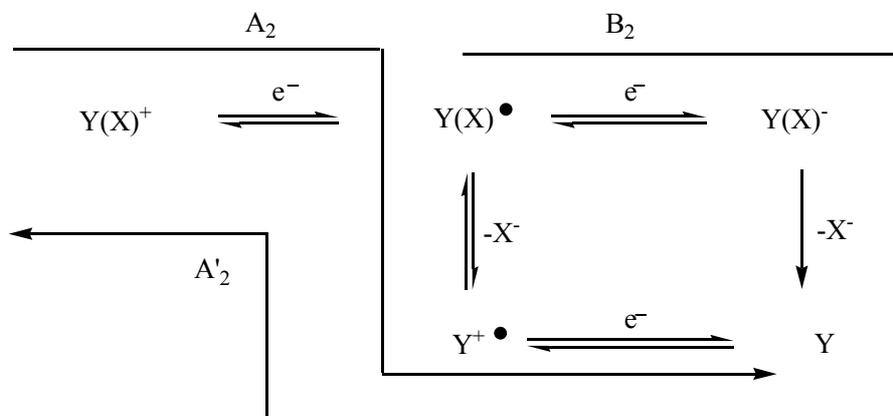


Schéma 55

Quels renseignements peut-on tirer de la nature des deux espèces $Y(CF_3COO)^+$ et $Y(X)^+$? Ces deux espèces sont présentes en quantité sensiblement égale puisque la hauteur totale des vagues A_1 et B_1 est très voisine de celle des vagues A_2 et B_2 (Figure 14). Chacune se réduit selon un processus biélectronique en cluster diamagnétique Y , lesquels sont respectivement oxydés au potentiel des vagues A'_1 et A'_2 . Comme les hauteurs de ces vagues sont égales, les espèces Y sont obtenues en quantité égale. Ainsi, les deux espèces $Y(CF_3COO)^+$ et $Y(X)^+$ doivent être indépendantes l'une de l'autre, même après réduction, car il est raisonnable de penser que l'isomérisation n'est pas possible au niveau du transfert électronique.

La différence de potentiel relativement important entre A_1 et A_2 ($820-650 = 170\text{mV}$) laisse supposer l'existence de deux clusters avec des structures différentes (par exemple Pd_3/Pd_2). Toutefois, cette hypothèse est peu probable puisque la réponse électrochimique de ces deux produits est très similaire, ce qui laisse quand même supposer l'existence de deux clusters de type Pd_3 . Toutefois, en accord avec les études de structures précédemment décrite la présence d'une part d'un contre ion¹³³ dans la cavité ne peut être exclue ce qui expliquerait la présence d'un deuxième produit réductible à des potentiels plus cathodiques (pics A_2 , B_2). D'autre part la présence de solvant dans la cavité peut conduire à un cluster dicationique de type $Pd_3(L)^{2+}$ ($L = \text{solvant}$) qui serait par contre plus facilement réductible (pics A_1 , B_1). Cependant cette dernière hypothèse est très peu probable puisque dans ce cas l'intensité des pics A_1 et B_1 serait égale.

3.2. Cluster $[Pd_3(\mathbf{202b})_3(CO)](X)_2$ **219**

L'analyse électrochimique de ce composé indique la présence d'une impureté en quantité non négligeable puisque l'on observe un premier stade totalement irréversible.

Bien que ce cluster ne soit pas pur, nous avons pu en déterminer les caractéristiques électrochimiques. Ce cluster se réduit selon un seul stade biélectronique A_3 à $-0,62\text{V}$. En

¹³³ Après analyse RMN-¹H dans $CDCl_3$ du cluster **216** étudié, la solution présente par spectrométrie électrospray un massif situé à $m/z = 1715,1$ qui pourrait être attribuer à l'adduit chloré $[Pd_3(\mathbf{202a})_3(CO)(Cl)]^+$.

voltammétrie cyclique, après inversion du balayage après A_3 , on obtient 2 pics d'oxydation A'_1 et A'_2 (Figure 16). La présence de ces deux pics laisse penser que le retour de l'anion CF_3COO^- dans le cluster Pd_3^+ n'est pas rapide, au cours du processus d'oxydation. Ces résultats sont en accord avec le schéma suivant (Schéma 56).

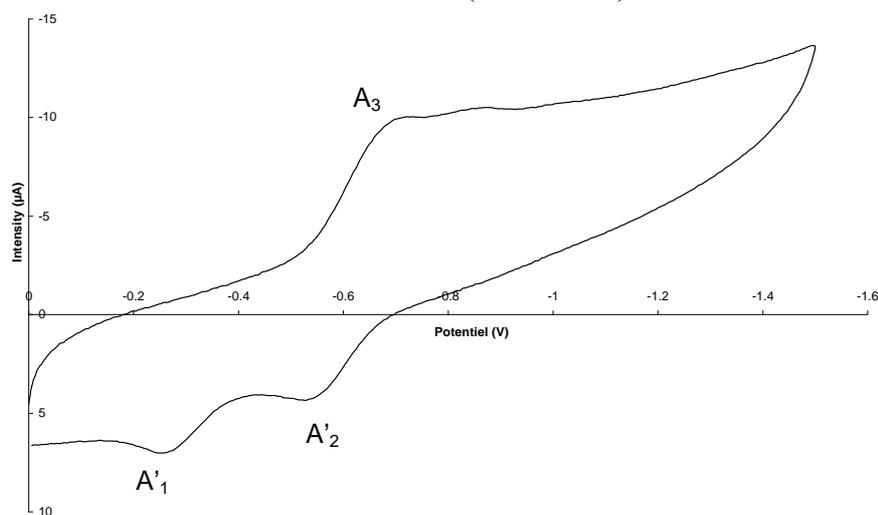
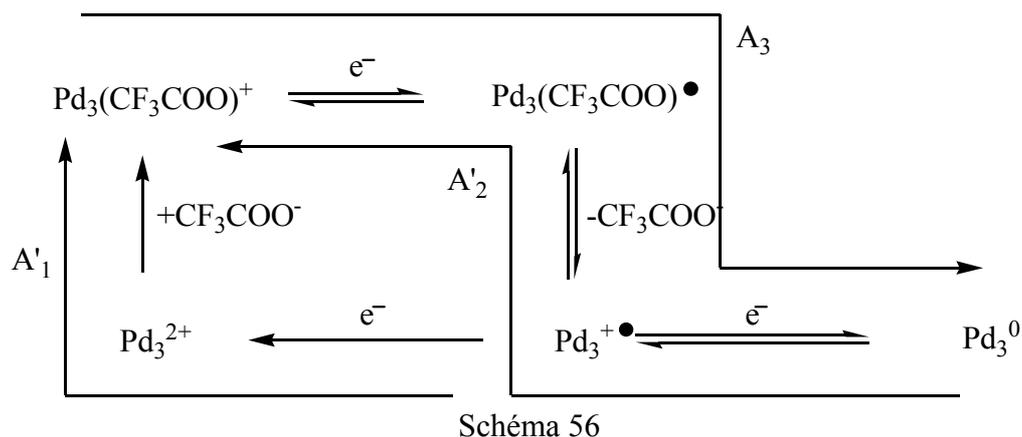


Figure 16 - Voltammétrie cyclique de $[\text{Pd}_3(\mathbf{202a})_3(\text{CO})](\text{X})_2$ dans $\text{THF}/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ à $0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ après électrolyse. Potentiel de départ 0V .



Le pic A_3 correspond à un processus ECE ; A'_2 situé sensiblement au même potentiel que A_3 est due également à un mécanisme ECE : le parcours aller (A_3) est identique à celui obtenu au retour (pic A'_2). Le pic A'_1 qui est situé à un potentiel beaucoup plus anodique, correspond à l'oxydation de Pd_3^+ en Pd_3^{2+} , lequel réagit rapidement sur CF_3COO^- pour redonner le cluster initial (mécanisme EC).

Après électrolyse au potentiel de -1V , la voltammétrie sur électrode tournante présente une vague d'oxydation à $-0,21\text{V}$ et de réduction à $-0,58\text{V}$ caractéristique de la formation du cluster monocationique $[\text{Pd}_3(\mathbf{202b})_3(\text{CO})]^+$, qui a été caractérisé par RPE. Le spectre expérimental obtenu (Figure 17a) rappelle fortement l'heptuplet symétrique précédemment rapporté pour le cluster paramagnétique $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3\text{CO}]^{+42a}$ achiral (propriétés RPE : $g = 2,065$, $A(^{31}\text{P}) = 75,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A(^{105}\text{Pd}) = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (Figure 18). Le spectre présenté sur la Figure 17a couvre un large domaine de fréquence ($\sim 60\text{mT}$) et se présente très élargi à haut champ. Ceci est dû aux mouvements moléculaires relativement lents qui causent un peu d'anisotropie induisant une largeur des pics hyperfins. Ceci est un phénomène commun pour les grandes molécules radicalaires montrant des spectres aussi larges.

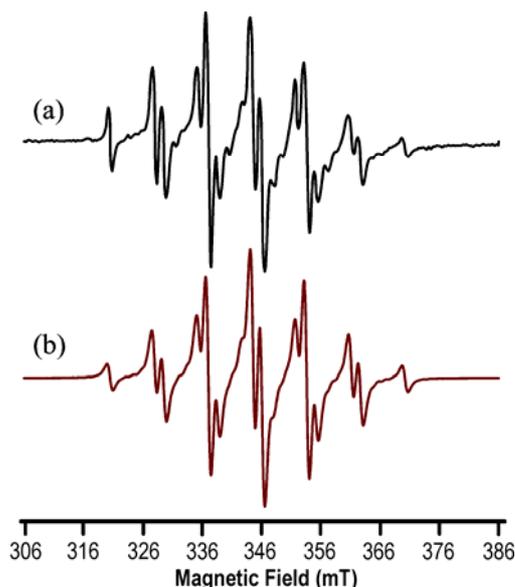


Figure 17 – a) Spectre RPE du supposé radical $[\text{Pd}_3(\{\text{XylPh}\}_2\text{PCH}_2)_3(\text{CO})]^{+\bullet}$. b) Spectre RPE simulé

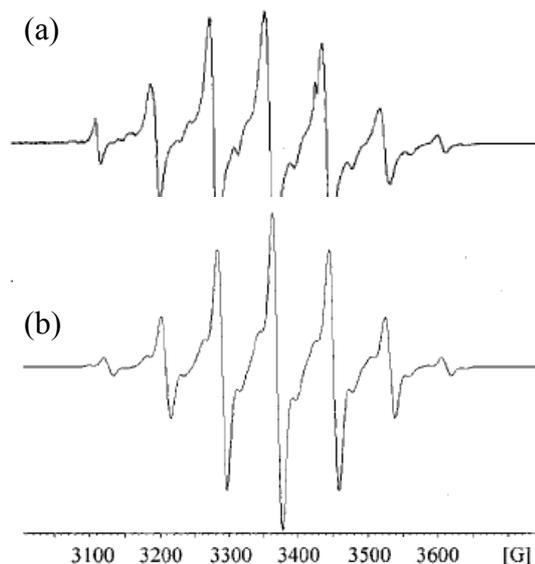


Figure 18 – a) Spectre expérimental RPE du cluster $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3(\text{CO})]^{+\bullet}$. b) Spectre RPE simulé.

La simulation numérique des spectres RPE du cluster $[\text{Pd}_3(\{\text{XylPh}\}_2\text{PCH}_2)_3(\text{CO})]^{+\bullet}$, après correction de phase et de la ligne de base, a été faite en utilisant le programme WinSim 0.98,¹³⁴ et se révèle en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 17b) : $g = 2,041$; $3 \times A(^{31}\text{P}) = 83,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $3 \times A(^{31}\text{P}) = 69,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $3 \times A(^{105}\text{Pd}) = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; LW de $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Un bon accord des spectres RPE est obtenu en utilisant les courbes Lorentzian (paramètre de largeur de raies de $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (Figure 19).

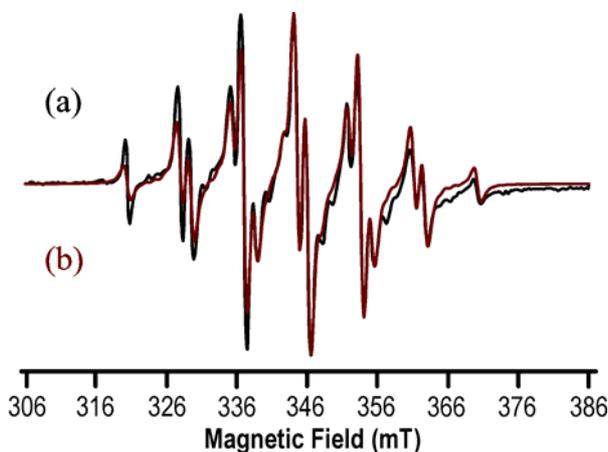


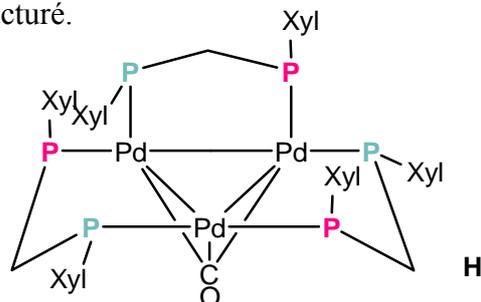
Figure 19 – Superposition du spectre expérimental (a) en noir et du spectre simulé (b) en rouge.

De façon comparable, le radical porté par le cluster chiral présente une somme de constante $A(\text{P})$, qui ne diffère pas de ce qui est observé pour le cluster achiral $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3(\text{CO})]^{+\bullet}$ (c'est-à-dire 461×10^{-4} vs $454 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).¹³⁵

¹³⁴ WinSim (v.0.98, 2002) software: Duling, D.R. *J. Magn. Reson.* ¹³⁵ a) Dal Molin, S.; Cugnet, C.; Brevet, D.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Fortin, D.; Boéré, R.T.; Harvey, P.D. *Organometallics* **2007**, *26*, 5209-5212. b) Cugnet, C.; Dal Molin, S.; Brevet, D.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D.; Boéré, R.T. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 103-109.

¹³⁵ a) Dal Molin, S.; Cugnet, C.; Brevet, D.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Fortin, D.; Boéré, R.T.; Harvey, P.D. *Organometallics* **2007**, *26*, 5209-5212. b) Cugnet, C.; Dal Molin, S.; Brevet, D.; Lucas, D.; Mugnier, Y.; Harvey, P.D.; Boéré, R.T. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 103-109.

Trois des constantes de couplage hyperfins sont larges ($83,9 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$), tandis que les trois autres sont moins larges ($69,7 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$). Cela suggère que la chiralité portée par les atomes de phosphore et la symétrie C_3 entraîne une dissymétrie des couplages trois par trois (**H**). Ce résultat met en évidence pour la première fois la chiralité d'un radical grâce à un environnement fortement structuré.



La Figure 20 montre les différents couplages $A_{(31P)}$ du complexe chiral. D'abord il y a un couplage $e^- - {}^{31P}$ avec trois phosphores équivalents qui interagissent pour donner un éclatement en un quadruplet d'intensité relative 1 :3 :3 :1. Ces interactions sont augmentées par d'autres couplages $e^- - {}^{31P}$ avec les trois autres phosphores équivalents, mais stéréochimiquement différents ce qui donnent lieu à l'éclatement de tous les pics (du quadruplet) en d'autres quadruplets (1 :3 :3 :1). Ces couplages simulés avec les paramètres précédemment mentionnés confirment le spectre expérimental observé, et la symétrie C_3 du complexe paramagnétique chiral.

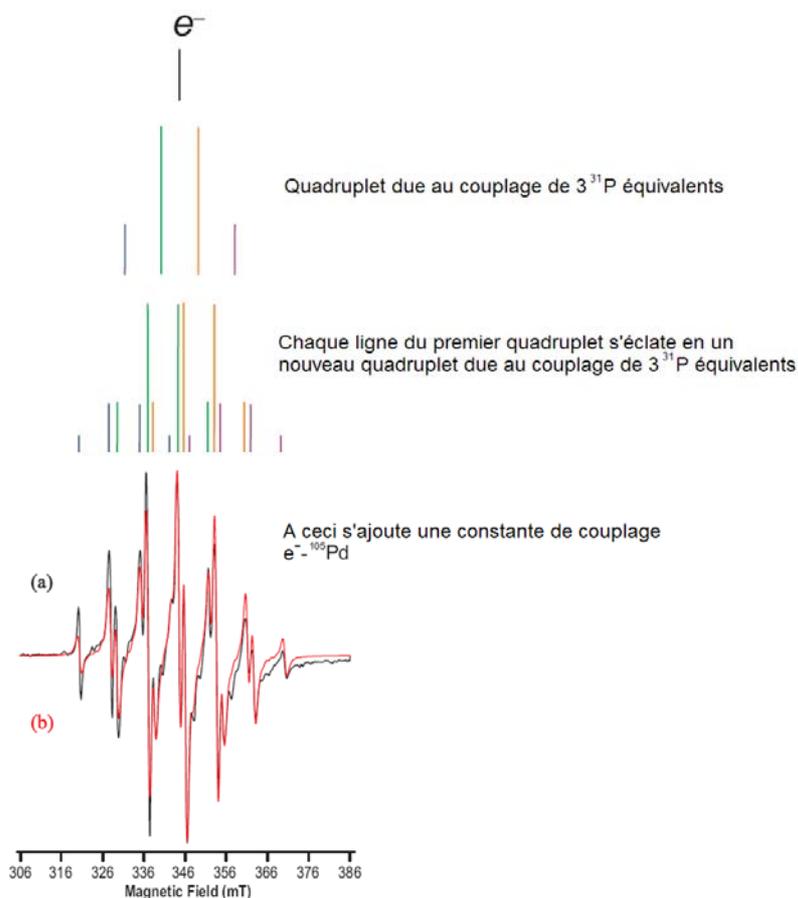


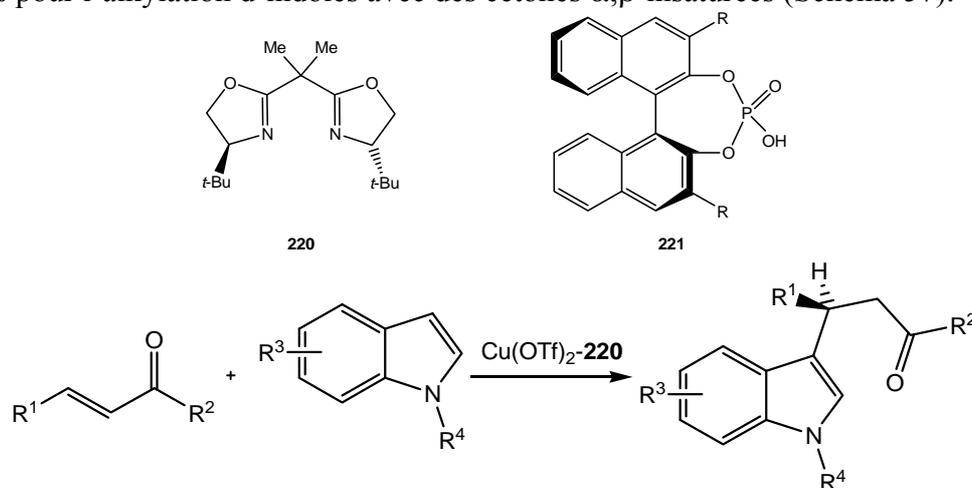
Figure 20 – Comparaison des spectres RPE expérimental et calculé

4. Réactivité des clusters

Le cluster cationique $[\text{Pd}_3(\text{dppm})_3(\text{CO})]^{2+}$ étant un acide de Lewis fort, capable d'activer les liaisons Carbone-Halogène,⁴⁰ nous avons envisagé d'utiliser les complexes $[\text{Pd}_3(\mathbf{202a})_3\text{CO}]^{2+}$ préparé, dans une réaction de Friedel Craft asymétrique.

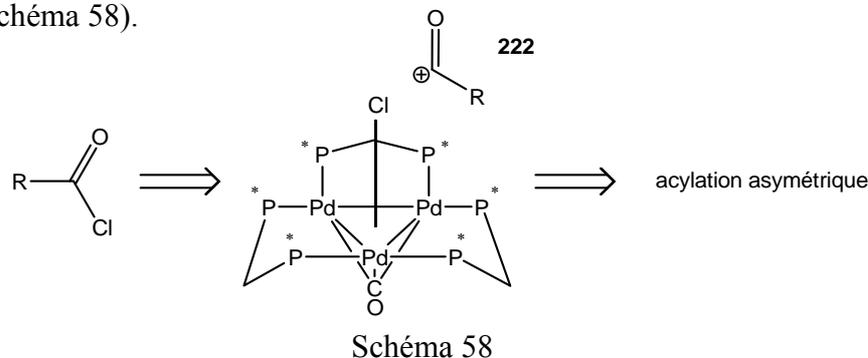
4.1. Rappel bibliographique sur la réaction de Friedel Craft asymétrique.

La réaction de Friedel Craft en version asymétrique a été développée à partir des années 90 et connaît depuis une dizaine d'année un grand essor, en particulier grâce à l'organocatalyse ou l'utilisation de complexe chiraux de cuivre.¹³⁶ Dans ce dernier cas, l'induction asymétrique est due à des ligands chiraux¹³⁷ ou à un dérivé acide phosphorique¹³⁸ et du binaphtol tels que *t*-Bu-BOX **220** ou **221** et permet d'obtenir des énantiosélectivités de 60 à 99% pour l'alkylation d'indoles avec des cétones α,β -insaturées (Schéma 57).



4.2. Etude de la réactivité

Toutes les études structurales des clusters chiraux préparés et dérivés de dppm *P*-stéréogéniques, ont permis de mettre en évidence une cavité de symétrie C_3 donnant accès au cœur trimétallique. Il était très intéressant d'examiner si ce type de cluster ne pouvait pas donner lieu à la formation d'un acylium chiral **222**, et catalyser ainsi une réaction asymétrique d'acylation (Schéma 58).



¹³⁶ Poulsen, T.B.; Jørgensen, K.A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2903-2915.

¹³⁷ a) Arai, T.; Yokoyama, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4989-4992. b) Cao, C.-L.; Zhou, Y.-Y.; Sun, X.-L.; Tang, Y. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10676-10680.

¹³⁸ a) Tang, H.-Y.; Lu, A.-D.; Zhou Z.-H.; Zhao, G.-F.; He, L.-N.; Tang, C.-C. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1406-1410. b) Kang, Q.; Zhao, Z.-A.; You, S.-L. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1603-1607.

Nous avons choisi de tester les clusters chiraux au cours de la réaction de cyclisation intramoléculaire du chlorure d'acide diphenylpropanoyle **223** en 3-phénylindanone **224**, et dont les résultats sont reportés dans le Tableau 4 ci-dessous (Schéma 59).

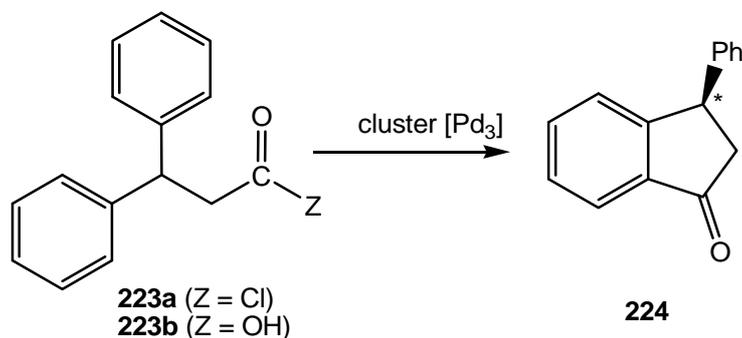


Schéma 59

Tableau 4- Cyclisation en présence de clusters chiraux

Entrée	Z	Acide de Lewis	Solvant	Durée	Rdt ^a	e. e. ^b	Conf. Abs.
1	Cl	-	THF	48h	traces	-	-
2	Cl	$\text{Pd}_3((R,R)\text{-202a})_3(\text{CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$	THF	48h	traces	-	-
3	Cl	$\text{Pd}_3((R,R)\text{-202a})_3(\text{CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$	Cyclohexane	14h	82%	3%	(R)
4	Cl	$\text{Pd}_3((R,R)\text{-202b})_3(\text{CO})(\text{X}^c)_2$	THF	48h	66%	1%	(R)
5	Cl	$\text{Pd}_3((R,R)\text{-202b})_3(\text{CO})(\text{X}^c)_2$	Cyclohexane	48h	74%	1%	(R)
6	OH	$\text{Pd}_3((R,R)\text{-202a})_3(\text{CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$	THF	120h	-	-	-
7	OH	$\text{Pt}(\text{202b})(\text{Cl})_2^d$	THF	120h	-	-	-

Conditions opératoires : 6% de cluster, Température ambiante.

a) Rendement isolé. b) Déterminés par HPLC sur colonne chirale (Chiralcel OJ, hexane/iPrOH : 90/10, 1 mL.min⁻¹).¹³⁹ c) X = CF₃COO⁻, PF₆. d) Décrit au chapitre suivant.

En absence de cluster l'indanone **224** ne se forme pas (Tableau 4, entrée 1). En revanche, la présence de cluster dans le milieu entraîne la formation du produit **224** avec des rendements atteignant 82 %. Cependant les rendements indiqués ayant été calculés en fonction de la quantité de cluster introduit dans la réaction, il apparaît que la formation de l'indanone **224** ne se fait pas dans les conditions catalytiques. Lorsque la réaction est testée dans le THF en présence du cluster $\text{Pd}_3(R,R\text{-202a})_3(\text{CO})(\text{TFA})_2$, le produit ne se forme pas, alors que dans le cyclohexane le rendement atteint 82% (Tableau 4, entrées 2 et 3). Cet effet de solvant s'observe également avec le cluster $\text{Pd}_3(R,R\text{-202b})_3(\text{CO})(\text{X})_2$ puisque le rendement en indanone atteint 74% dans le cyclohexane contre 66 % dans le THF (Tableau 4, entrées 4 et 5). Cet effet de solvant s'explique certainement par le caractère complexant du THF, qui doit défavoriser l'activation du chlorure d'acide, ce qui ne doit pas être le cas avec le cyclohexane. Malheureusement, dans tous les cas l'indanone est obtenue sans induction asymétrique significative e.e. < 3 % (Tableau 4, entrées 2-5). Deux essais de cyclisation ont été testés avec l'acide diphenylpropanoïque **223b**, d'une part en présence du cluster $\text{Pd}_3(R,R\text{-202a})_3(\text{CO})(\text{TFA})_2$ et d'autre part avec le complexe $\text{Pt}(\text{202a})\text{Cl}_2$. Il s'agissait de vérifier que

¹³⁹ Minatti, A.; Zheng, X.; Buchwald, S.L. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9253-9258 (supporting information).

dans les conditions de réaction il n'était pas possible d'activer la fonction acide elle-même soit par échange OH vs Cl, soit par déshydratation en anhydride susceptible d'être également activé. Néanmoins dans ces deux cas, la réaction ne se produit pas ce qui exclut ce type d'activation en acylium par cette voie (Tableau 4, entrées 6 et 7).

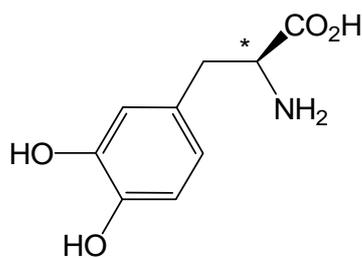
5. Conclusion

Le premier cluster chiral de palladium a été préparé et sa structure a pu être établie par diffraction des rayons X. L'étude électrochimique de ce cluster ainsi que celle de son analogue porteur de substituants *m*-xylyl a été faite ce qui a conduit à mettre en évidence le premier cluster paramagnétique chiral. Les clusters chiraux ont également été testés dans une réaction modèle d'acylation asymétrique de type Friedel Craft conduisant à la formation de phénylindanone. Si la réaction d'acylation est bien activée par le cluster, celle-ci ne se produit pas dans des conditions catalytiques et surtout sans induction asymétrique. Ces résultats préliminaires s'expliquent certainement par la stabilité du cluster halogéné qui devrait toutefois pouvoir être régénéré dans des conditions d'électrocatalyse.

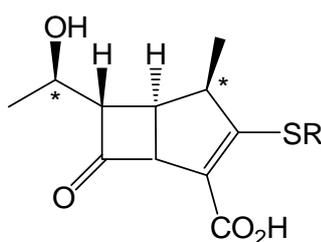
Chapitre 3 :
**Applications des dppm *P*-stéréogéniques préparées
en catalyse de réactions asymétriques**

1. Introduction

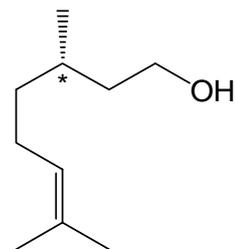
La catalyse asymétrique par les complexes de métaux de transition est aujourd'hui une méthode de choix pour la préparation de substances optiquement actives, notamment dans les domaines pharmaceutique, agrochimique et pour la parfumerie.^{20,140-143} Elle peut être mise à profit dans des réactions d'hydrogénations de C=C, C=O ou C=N,^{20,140,141} d'isomérisation,¹⁴⁴ d'époxydation,¹⁴² de dihydroxylation...^{142a-c} Aujourd'hui, plusieurs catalyses asymétriques font l'objet d'un procédé au stade industriel^{143,144} : L-DOPA **225**,^{20,141} Triénamycine^{140b} **226**, Citronellol **227**,^{140b} (-)-Menthol **228**,¹⁴⁴ Hédione **229**,¹⁴⁵ ou encore le Metolachlor **230**.¹⁴³



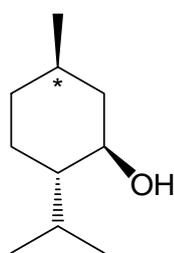
225



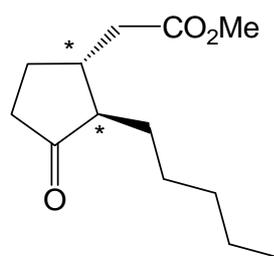
226



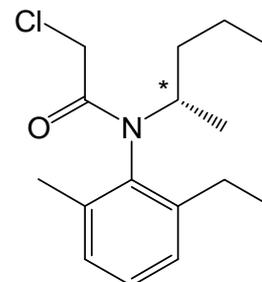
227



228



229



230

Le développement de la catalyse asymétrique dépend beaucoup de la facilité d'accès aux ligands chiraux (le plus souvent organophosphorés), de leur synthèse et de leur coût. Une des méthodes les plus simples pour synthétiser les ligands phosphorés consiste à réaliser la condensation de diols, d'aminoalcools, de diamines chirales avec des chloro- ou amino phosphines; cette méthodologie permet aussi d'accéder à des ligands dont la chiralité est portée par le squelette carboné pontant. Cependant, peu d'exemples de ligands porteurs de la

¹⁴⁰ a) Noyori, R. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 187-208. b) Noyori, R. *Tetrahedron* **1994**, 5, 4259-4292. c) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **2001**, 40, 40-73. d) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **2002**, 41, 2008-2022.

¹⁴¹ a) Knowles, W.S.; Sabacky, M.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446. b) Knowles, W.S. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **2002**, 41, 1998-2007.

¹⁴² a) Gao, Y.; Hanson, R.M.; Klunder, J.M.; Ko, S.Y.; Masume, H.; Sharpless, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5765-5780. b) Kolb, H.C.; VanNieuwenhze, M.S.; Sharpless, K.B. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483-2547. c) Kolb, H.C.; Finn, M.G.; Sharpless, K.B. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021. d) Zhang, W.; Loebach, J.L.; Wilson, S.R.; Jacobsen, E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801-2803. e) Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 481-494.

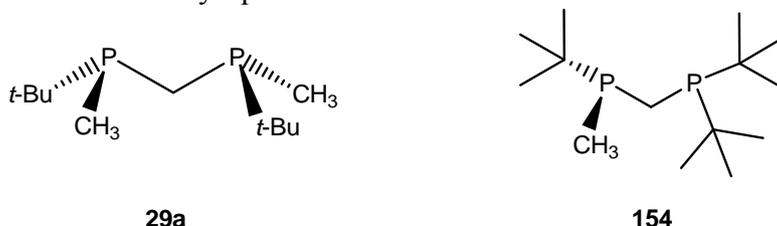
¹⁴³ a) Blaser, H.U. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 293-296. b) Blaser, H.U.; Malan, C.; Pugin, B.; Spindler, F.; Steiner, H.; Studer, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103-151.

¹⁴⁴ Otsuka, S.; Tani, K. *Synthesis* **1991**, 665-680.

¹⁴⁵ Raurenstraugh, V.; Vanhesche, K.; Genêt, J.P.; Lenoir, J.Y.; brevet WO 9718894A1.

chiralité sur le centre phosphoré ont été décrit à ce jour.^{24,146,147,148,149} Les travaux de T. Imamoto et G. Hoge ont montré que des diphosphines *P*-stéréogéniques à pont méthano pouvaient être d'excellents ligands en catalyse asymétrique d'hydrogénation,^{21,99,103} d'hydrosilylation^{21,100} et d'addition de type Michael.^{21,101}

Les complexes de rhodium préparés avec la ChickenfootPHOS¹⁰³ **154** présentent une excellente activité catalytique pour l'hydrogénation asymétrique d'oléfines (e.e. = 98%). Ce ligand est d'ailleurs utilisé dans le procédé industriel de synthèse de la Prégabaline, qui est un antiépileptique et un anti-anxiolytique.



Les MiniPHOS,²¹ tels que la *t*-Bu-MiniPHOS **29a** donnent également d'excellents résultats en catalyse asymétrique d'hydrogénation de liaisons C=C^{21,99} et d'hydrosilylation de cétone^{21,100} par des complexes de rhodium, avec respectivement des e.e. supérieurs à 99 % et 97 %. Complexé à un atome de cuivre la MiniPHOS permet la création de liaisons C-C par addition de Michaël asymétrique de diéthylzinc sur des cétones α,β insaturées.^{21,101} La réaction avec la cyclohex-2-èn-1-one conduit à la (*S*)-3-éthylcyclohexan-1-one avec 85 % e.e. et un rendement quasi-quantitatif (92 %) (Schéma 60).

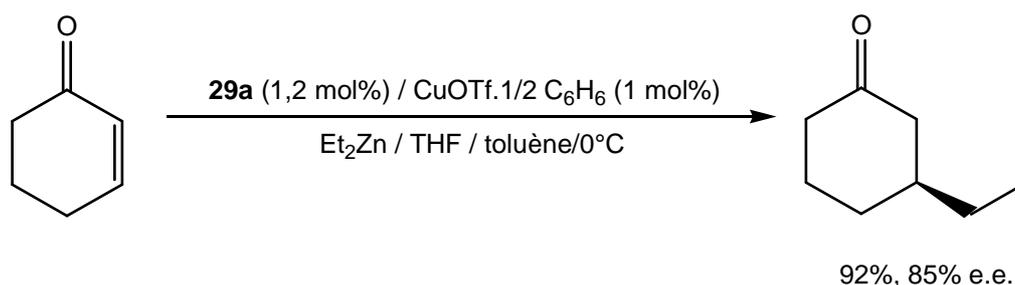


Schéma 60

Ces exemples montrent que la chiralité sur l'atome de phosphore est particulièrement intéressante car cela permet d'obtenir des catalyseurs hautement stéréosélectifs. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier les dppm *P*-stéréogéniques **202a,b** en catalyse asymétrique dans un premier temps d'hydrogénation et d'hydrosilylation, dans un second temps dans une réaction de Diels Alder catalysée par des complexes de platine, et dans un dernier temps lors d'un couplage allylique assisté par des complexes d'argent.

¹⁴⁶ a) Stoop, R.M.; Mezzeti, A.; Spindler F. *Organometallics* **1998**, *17*, 668-675. b) Nettekoven, U.; Kramer, P.C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Widham, M.; Spek, A.L.; Lutz, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3996-4004. c) Nettekoven, U.; Widham, M.; Kramer, P. C. J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Mereiter, K.; Lutz, M.; Spek A.L. *Organometallics* **2000**, *19*, 2299-2309. d) Nettekoven, U.; Widham, M.; Kalchhauser, H.; Kramer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Lutz, M.; Spek, A.L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 759-770.

¹⁴⁷ a) Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244-5252. b) Oshiki, T.; Imamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3975-3977. c) Imamoto, T.; Tsuruta, H.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yamaguchi, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8271-8274. d) Miura, T.; Yamada, H.; Kikuchi, S.-I.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1877-1880. e) Sugama, H.; Saito, H.; Danjo, H.; Imamoto, T. *Synthesis* **2001**, *15*, 2348-2353.

¹⁴⁸ Muci, A.R.; Campos, K.R.; Evans, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075-9076.

¹⁴⁹ Wolfe, B.; Livinghouse, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116-5117.

2. Hydrogénation asymétrique

La diphosphine **202a** a été testée en catalyse d'hydrogénation asymétrique de l' α -acétamidocinnamate de méthyle **231**, du précurseur du Lévétiracétam **232** et du diméthylitaconate **233** par un complexe de rhodium (I). Le précatalyseur est préparé en mélangeant 1 % mol de $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]$ et 2 % mol de diphosphine préalablement décomplexée (Schéma 61). L'analyse par RMN- ^{31}P a montré la formation de plusieurs complexes de rhodium difficilement purifiables. Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées sous pression d'hydrogène dans les solvants anhydres et dégazés et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

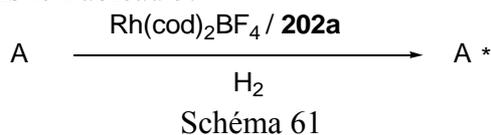
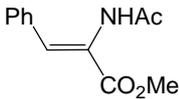
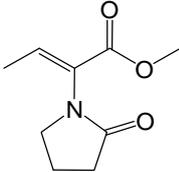
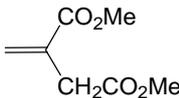


Tableau 5 – Hydrogénation catalysée par des complexes de Rh(I) et de la diphosphine **202a**

Entrée	A	Solvant	P _{H₂}	Durée	Rdt ^a	ee ^b	Conf Abs.
1	 231	CH ₂ Cl ₂	15 bar	41h	~ 10%	7%	(R)
2	 232	THF	15 bar	16h	100%	34%	(R)
3	 233	MeOH	10 bar	24h	27%	25%	(R)

Conditions opératoires : 1% de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}]\text{BF}_4$. L = diphosphine, Température ambiante.

a) rendement isolé. b) déterminé par HPLC sur colonnes chirales (chiralcel OD, hex/iPrOH 95/5, 1 mL/min).

Les résultats obtenus dans ces conditions avec les substrats **231**, **232** et **233** montrent que les inductions asymétriques sont assez faibles et les conversions variables (Tableau 5). Seul le résultat obtenu avec le précurseur du Lévétiracétam (Tableau 5, entrée 2) présente un intérêt car il s'agit d'un substrat difficile présentant une double liaison trisubstituée. En effet, le produit est obtenu avec 34% de pureté énantiomérique et un excellent rendement. Néanmoins, l'activité et l'excès observés pour l'hydrogénation de l' α -acétamidocinnamate de méthyle (Tableau 5, entrée 1) sont surprenants par comparaison à ceux obtenus par T. Imamoto avec la *t*-Bu-MiniPHOS, de même symétrie que le ligand **202a**. Les conditions opératoires ne sont évidemment pas optimales en particulier la préparation du catalyseur qui est fait ici par simple mélange.

3. Hydrosilylation asymétrique

L'étude de la diphosphine **202a** a également été faite en hydrosilylation asymétrique de l'acétophénone **234** et du styrène **235**, catalysées par des complexes de rhodium et de palladium, respectivement (Schéma 62). Les précurseurs catalytiques ont été préparés *in situ* respectivement par mélange de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ et $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ avec la diphosphine (1 équiv. /Rh ou Pd) dans le toluène

Dans le cas de la réaction de l'acétophénone **234** à température ambiante avec 1,1 équiv. de diphenylsilane en présence de 11,4 mol % de catalyseur de rhodium précédemment préparé, le phényléthanol est obtenu après hydrolyse acide avec un bon rendement mais quasi-racémique (Tableau 6, entrée 1).

Par contre, lorsque le styrène réagit avec 1,2 équiv. de trichlorosilane en présence de 6,4 mol % de catalyseur de palladium généré *in situ*, le produit silylé obtenu est dans un second temps oxydé selon la méthode de Tamao¹⁵⁰ pour conduire au phényléthanol avec un e.e. encourageant de 30%, mais un rendement de 20% (Tableau 6, entrée 2).

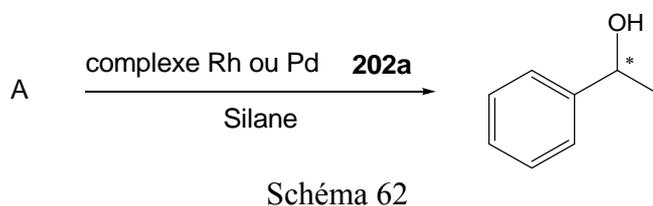


Tableau 6 – Hydrosilylation catalysée par des complexes de Rh(I) ou de Pd(II) et de diphosphine **202a**

Entrée	A	Complexe	Silane ^a	Durée	Rdt ^b	ee ^c	Conf Abs.
1		234 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	Ph_2SiH_2	41h	90%	1%	(R)
2		235 $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	HSiCl_3	41h	20%	~30%	(R)

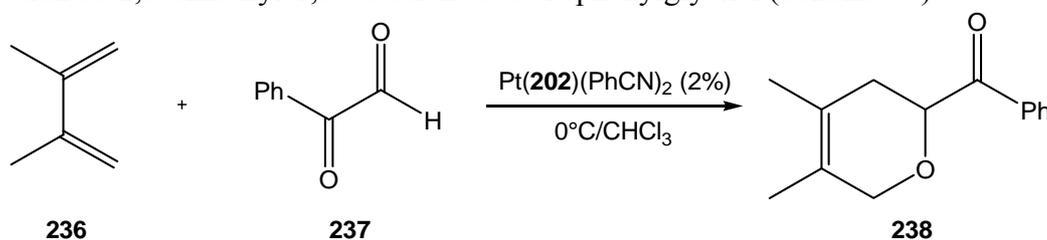
Conditions opératoires : 3,2% $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 6,4% de diphosphine pour **234**. 5,7% $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, 11,4% de diphosphine pour **235**. Température ambiante.

a) Utilisé comme solvant ou dissout dans du THF distillé. b) rendement isolé. c) déterminé par HPLC sur colonne chirale (chiralcel OD, hex/iPrOH 96/4, 0.5 mL/min, 40°C).

¹⁵⁰ a) Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, 2, 1694-1696. b) Tamao, K.; Ishida, N. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, C37-C39. c) Tamao, K.; Nakajo, E.; Ito, Y. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4414-4416.

4. Diels-Alder asymétrique

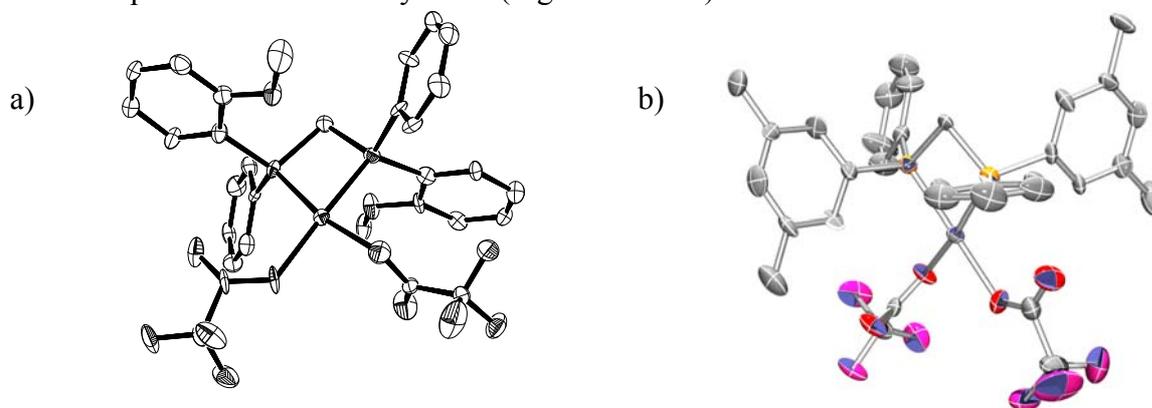
La réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par des complexes de métaux de transition tels que le palladium ou le platine¹⁵¹ porteurs de ligands diphosphines chirales, comme la BINAP ou la DIOP, permettent d'obtenir des produits énantiomériquement enrichis, tel que le 2-aryl-3,6-dihydro-2*H*-pyrane (avec respectivement 58 et 12 % ee), par cyclisation du 2,3-diméthyl-1,3-butadiène avec le phénylglyoxal (Schéma 63).



L'étude des diphosphines **202** dans cette catalyse asymétrique de Diels-Alder a été réalisée en présence d'une quantité catalytique d'un complexe de platine Pt(**202**)(PhCN)₂ **239** préparé au préalable à l'abri de la lumière. Les complexes de platine issus des ligands **202a,b** se sont avérés inactifs après 24 h à 0°C.

Parallèlement, à ce travail de nouveaux complexes de Pt(II) ont été préparés et caractérisés. Ces composés sont préparés en deux étapes : d'une part préparation de PtCl₂(**202**)¹⁵² **240** à partir de K₂PtCl₄ et des ligands **202**, puis échange des atomes de chlore avec du benzonitrile¹⁵¹ pour donner les complexes **239** utilisés lors des essais de catalyse présentés précédemment. Les complexes *cis*-platine, étant connus pour leur propriété anticancéreuse⁶², l'étude d'une éventuelle activité biologique des complexes PtCl₂(**202**) a été réalisée avec la collaboration de Nicolas Desbois, de la Faculté de pharmacie de l'Université de Bourgogne, mais les résultats se sont révélés négatifs.

Pour ces complexes de platine, l'échange des atomes de chlore a également été fait avec de l'acide trifluoroacétique CF₃COOH pour accéder aux complexes précurseurs du cluster de [Pt₃(L*)₃(CO)](CF₃COO)₂.^{123b} Bien que complètement caractérisés, les complexes Pt(**202**)(CF₃COO)₂ **241** ne se sont pas révélés suffisamment stables pour la préparation du cluster. La cristallisation de ces complexes a finalement pu être obtenue ainsi que leur structure par diffraction des rayons X (Figure 21a et b).



¹⁵¹ Oi, S.; Terada, E.; Ohuchi, K.; Kato, T.; Tachibana, Y.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8660-8667.

¹⁵² Grossel, M.; Batson, J.R.; Moulding R.P.; Seddon, K.R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 391-423.

L'examen de ces structures montre qu'il s'agit de complexes *cis*-platine plan carré, avec les substituants des phosphores perpendiculaire entre eux.

5. Allylation asymétrique

L'allylation d'aldéhydes permet d'obtenir des alcools homoallyliques. La catalyse asymétrique de cette réaction a été mise au point avec des catalyseurs d'argent porteurs du ligands BINAP **242**¹⁵³ (96 % e.e.), ainsi qu'en présence d'autres ligands chiraux **243** et **244**, dont la chiralité est toujours portée par le squelette carboné.^{151,154}

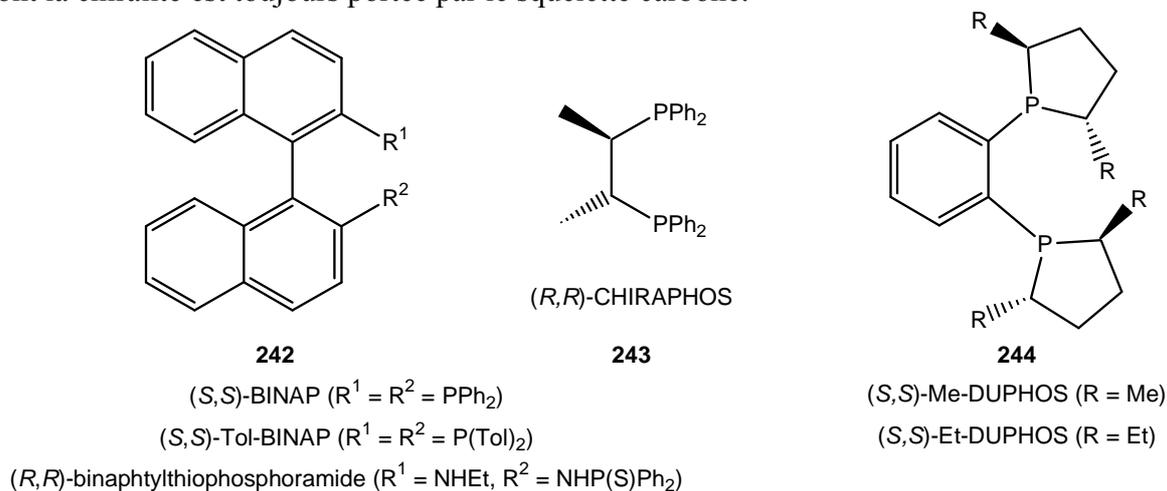


Tableau 7 –Allylation asymétrique de benzaldéhyde en présence de complexe argent chiraux

Entrée	Ligand	e.e. % (conf.)
1	(<i>S,S</i>)-BINAP	96 (<i>S</i>)
2	(<i>S,S</i>)-Me-DUPHOS	48 (<i>S</i>)
3	(<i>S,S</i>)-Et-DUPHOS	3 (<i>S</i>)
4	(<i>R,R</i>)-CHIRAPHOS	2 (<i>S</i>)

L'utilisation de ligands chiraux tels que la BINAP permet d'obtenir des sélectivités très élevées (Tableau 7, entrée 1).

Dans les conditions étudiées, les diphosphines à pont méthano *P*-stéréogéniques **202** préparées dans ce travail, conduisent à des complexes dont l'activité catalytique est moyenne, car les rendements obtenus vont de 6 à 45 % (Tableau 8, entrées 1 à 5) (Schéma 64).

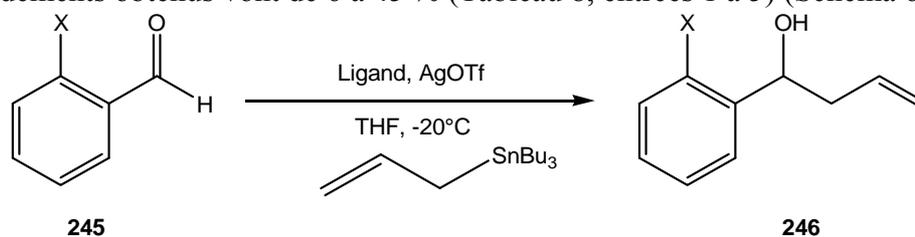


Schéma 64

¹⁵³ Yanagisawa, A.; Nakashima, H.; Ishiba A.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723-4724.

¹⁵⁴a) Loh, T.-P.; Zhou, J.-R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5261-5264. b) Wang, C.-J.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2823-2828.

Tableau 8 - Alkylation d'aldéhydes en présence d'argent et des diphosphines chirales *P*-stéréogéniques

Entrée	X	Ligand	Temps	Rdt ^a (%)	e.e. ^b (%)	Conf. Abs.
1	H	(<i>R,R</i>)- 202a	16h	38	21	(<i>R</i>)
2	H	(<i>R,R</i>)- 202b	16h	45	18	(<i>R</i>)
3	Br	(<i>R,R</i>)- 202a	8h	28	9	(<i>S</i>)
4	Br	(<i>R,R</i>)- 202b	8h	29	6	(<i>S</i>)
5	H	247	8h	27	11	(<i>S</i>)
6	H	248	18h	10	8	(<i>R</i>)

Conditions opératoires : 5% AgOTf, 5% de diphosphine, THF, -20°C.

a. rendement isolé. b. déterminé par HPLC sur colonnes chirales (Chiralcel OD-H, hexane/*i*-PrOH 97/3, 0.5 mL/min, 20°C)

Dans le cas où les diphosphines à pont méthano sont utilisées, une induction asymétrique maximum de 21 % e.e. est obtenue, pour le produit d'alkylation du benzaldéhyde (Tableau 8, entrées 1 et 2). Lorsque le 2-bromobenzaldéhyde est utilisé, les inductions sont plus faibles et ne dépassent pas 9 %, toutefois en faveur de l'autre énantiomère (*S*) (Tableau 8, entrées 3 et 4).

Enfin, l'utilisation des diphosphines **247** (obtenue après décomplexation avec du DABCO de la diphosphine **198**) et **248**,¹⁵⁵ porteuse d'un centre phosphoré *P*-stéréogénique de configuration (*S*), entraîne des inductions asymétriques ne dépassant pas 11 % e.e., et des énantiométries opposées.

Bien qu'il s'agisse que de résultats préliminaires, on note toutefois qu'il y a dans tous les cas une induction asymétrique avec des énantiométries variables. Cela montre qu'il doit être possible d'augmenter la stéréosélectivité par modification structurale du ligand au niveau des atomes de phosphore.

Enfin, un essai de catalyse d'alkylation asymétrique a été tenté en utilisant un complexe chiral de palladium avec le ligand (*S,S*)-**202a** (Schéma 65).

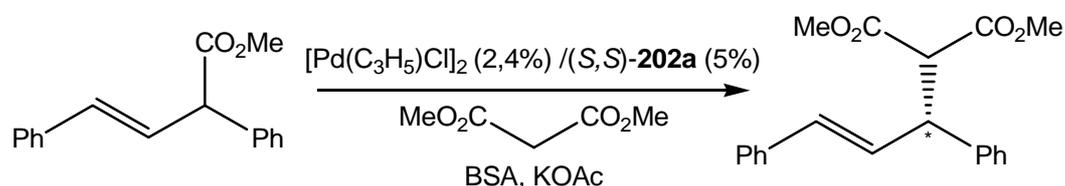


Schéma 65

Après 41 heures à température ambiante, le produit d'alkylation est obtenu avec un rendement de 60 % et un excès énantiomérique de 38 % en faveur de l'énantiomère (*R*).

¹⁵⁵ Préparée par J. Bayardon, Université de Bourgogne.

6. Conclusion

Les diphosphines *P*-stéréogéniques préparées au chapitre 2 ont été testées dans des catalyses asymétriques en présence de complexe de rhodium, de platine, de palladium ou d'argent. Il ressort que pour les ligands diphosphines à pont méthano, les meilleures inductions asymétriques atteignent 38 % en allylation catalysée par un complexe de palladium et de 34 % en hydrogénation du Lévétiracétam par un complexe de rhodium.

Si ces résultats préliminaires de catalyse asymétrique sont insuffisants pour présenter un intérêt synthétique, ils montrent néanmoins que les diphosphines à pont méthano donnent des inductions asymétriques dans des réactions variées. Par conséquent, les méthodes de synthèses mises au point dans ce travail peuvent maintenant en permettre les modifications structurales en vue de l'optimisation de leur performance.

Chapitre 4 :
Synthèse et caractérisation photophysique de
polymères de coordination chiraux

1. Introduction

Les polymères de coordination chiraux présentent un grand intérêt car ils peuvent entrer dans la composition de nouveaux matériaux ou être utilisés comme catalyseur recyclable pour des réactions asymétriques tels que l'hydrogénation¹⁶² ou encore l'hydroformylation.¹⁶³ Différents types de polymères chiraux de coordination ont été décrits, dont quelques exemples sont présentés ci-après.

Plusieurs polymères de coordination chiraux ont été rapportés en utilisant différents ligands achiraux ou prochiraux, cristallisant dans un groupe d'espace chiral.¹⁵⁶ La plupart du temps, les polymères préparés sont obtenus à partir du même ligand qui donne différents modes de coordination. Par exemple, les ligands triazole-pyridine **249**^{156b} ou diazine **250**^{156e} se complexent avec des sels de zinc, de cadmium ou de manganèse pour former des polymères de structures et de propriétés différentes selon leur mode de coordination (Figures 22, 23 et 24).

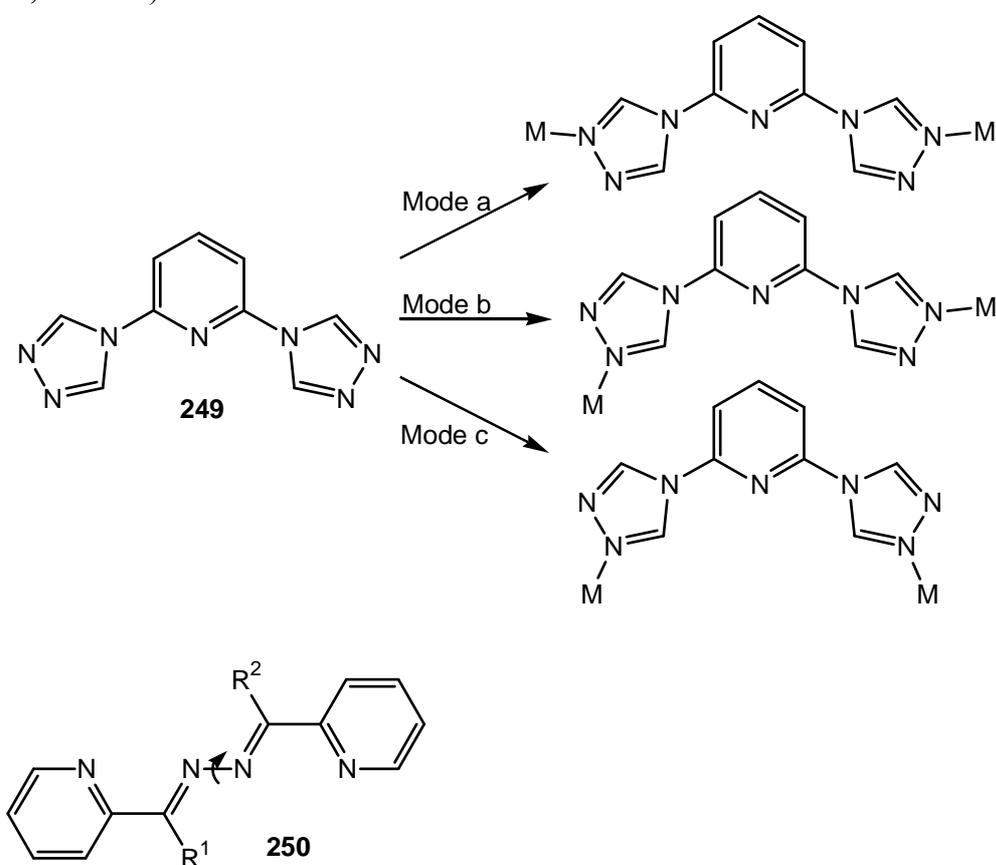


Figure 22

¹⁵⁶a) Qi, Y.; Luo, F.; Batten, S.R.; Che, Y.-X.; Zheng, J.-M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2806-2813. b) Liu, Y.-Y.; Huang, Y.-Q.; Shi, W.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. *Crystal Growth & Design.* **2007**, *7*, 1483-1489. c) Glaab, F.; Kellermeier, M.; Kunz, W. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 1024-1028. d) Catalano, V.J.; Malwitz, M.A.; Etogo, A.O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714-5724. e) Gao, E.Q.; Yue, Y.-F.; Bai, S.-Q.; He, Z.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1419-1429. f) Han, L.; Hong, M.; Wang, R.; Wu, B.; Xu, Y.; Lou, B.; Lin, Z. *Chem. Commun.* **2004**, 2578-2579. g) Sasa, M.; Tanaka, K.; Bu, X.-H.; Shiro, M.; Shionoya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10750-10751. h) Xiong, R.-G.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z.; Abrahams, B.F.; Bai, Z.-P.; Che, C.-M.; Fun, H.-K. *Chem. Commun.* **2000**, 2061-2062.

¹⁶²a) Reggelin, M.; Doerr, S.; Klusmann, M.; Schultz, M.; Holbach, M. *PNAS* **2004**, *101*, 5461-5466. b) Baker, G.L.; Fritschel, S.J.; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2960-2965. c) Achiwa, K. *Chem. Lett.* **1978**, 905-908. d) Dumont, W.; Poulin, J.C.; Phat, D.T.; Kagan, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295-8299.

¹⁶³Stille, J.K.; Parrinello, G. *J. Mol. Cat.* **1983**, *21*, 203-210.

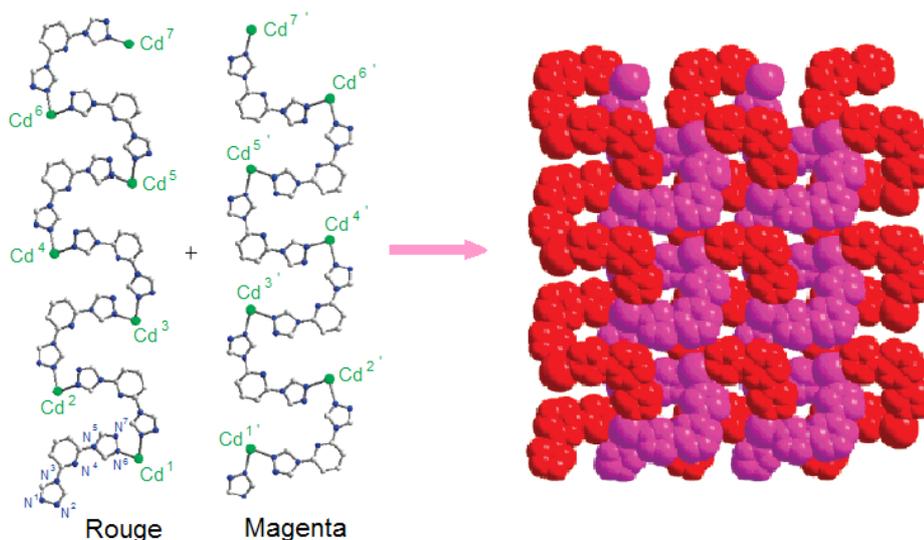


Figure 23 -Exemples de structures hélicoïdales 1D entrelacées, et formant un plan 2D, à partir du ligand **249** (Mode c)

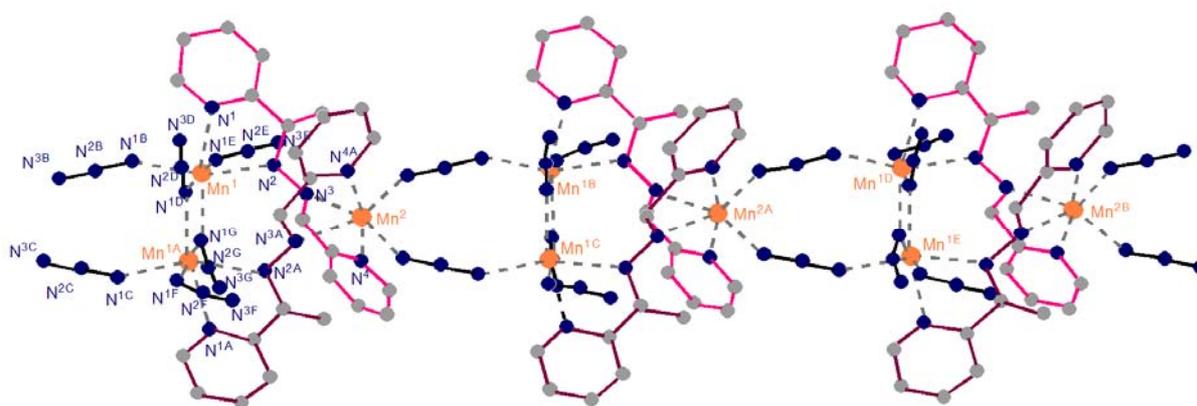


Figure 24 – Représentation du polymère $[Mn_3(250a)_2(N_3)_6]_n$ préparé à partir du ligand **250a**

La chiralité des polymères de coordination peut être portée soit par le métal¹⁵⁷, soit par les ligands assembleurs, dérivés, par exemple, de produits naturels.^{158,159} L'acide *L*-tartrique réagit ainsi avec un sel d'indium^{158c} pour former le polymère **251** (Figure 25). Il est également possible de former des chaînes chirales par réaction du 2,3-*O*-Isopropylidène-*L*-tartrate de disodium et d'acétate de cuivre (II) en présence de bipyridine (Figure 26).^{158a} La structure en double échelle du polymère **252** est formée par intercalation de groupements bipyridine coordonnés au cuivre et maintenus de façon parallèle (à 3,3 Å) par des interactions π - π .

¹⁵⁷ Lü, Z.-L.; Chen, W.; Xu, J.-Q.; Zhang L.-J.; Pan, C.-L.; Wang, T.-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 244-248.

¹⁵⁸a) Meng, X; Shi, J.-C.; Tong, Q.; Liu, P.; Jia, L. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 3549-3555. b) Yao, H.; Ji, M.; Ji, S.; Jiang, Y.; Li, L.; An, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 440-442. c) Au-Yeung, A.S.-F.; Sung, H.H.-Y.; Cha, J. A.-K.; Siu, A.W.-H.; Chui, S.S.-Y.; Williams, I.D. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 507-511. d) Anokhina, E.V.; Go, Y.B.; Lee, Y.; Vogt, T.; Jacobson, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9957-9962. e) Jin, Z.-M.; Feng, W.-J.; Li, L.; Ma, X.-J.; Deng, D.-S. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2631-m2633.

¹⁵⁹a) Miao, J.-H.; Yang, J.-H.; Chen, L.-Y.; Tu, B.-X.; Huang, M.-Y.; Jiang, Y.-Y. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 221-224. b) Xue, L.; Li, B.-Y.; Huang, M.-Y.; Jiang, Y.-Y. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 282-286.

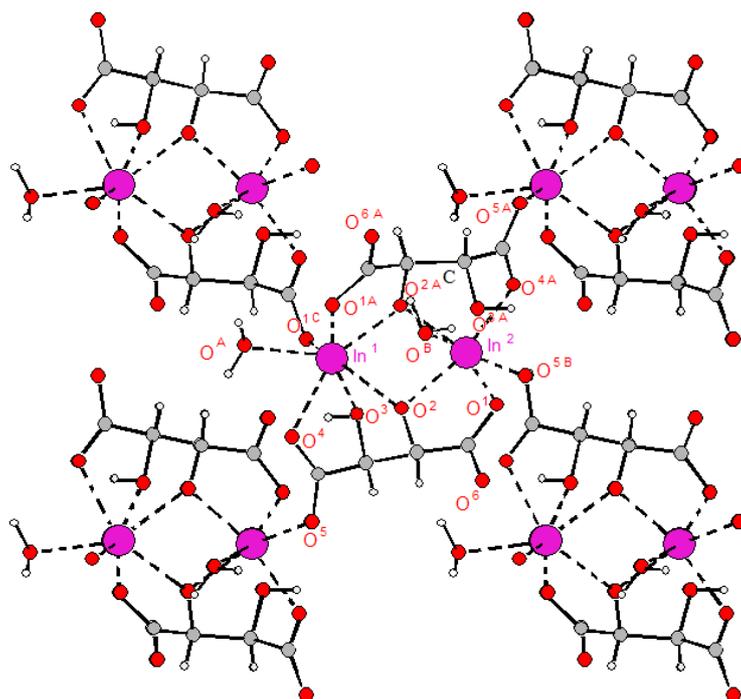


Figure 25 - Structure du polymère **251** dérivé d'acide L-tartrique (réseau 2D)

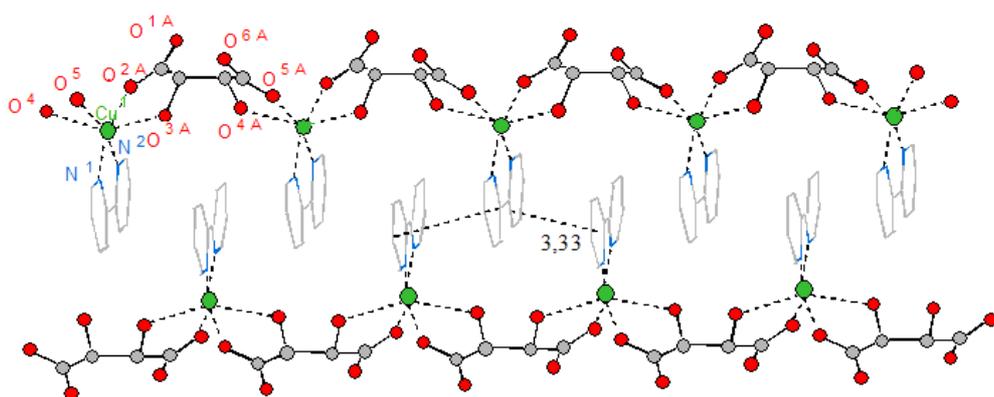


Figure 26- Structure en double échelle du polymère **252**

Dans le domaine de la catalyse homogène supportée, de très nombreux exemples de ligands chiraux greffés sur des résines tel que **253**,¹⁶⁰ ou copolymérisés dans une matrice de type acrylate tel que **256**,¹⁶¹ ont été décrits (Schéma 66).

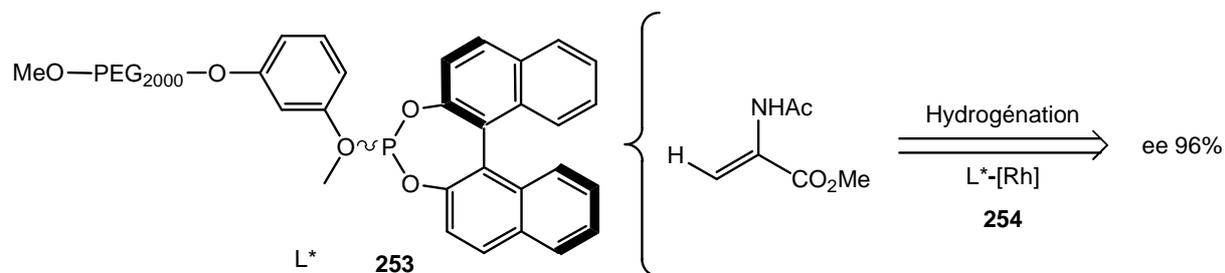


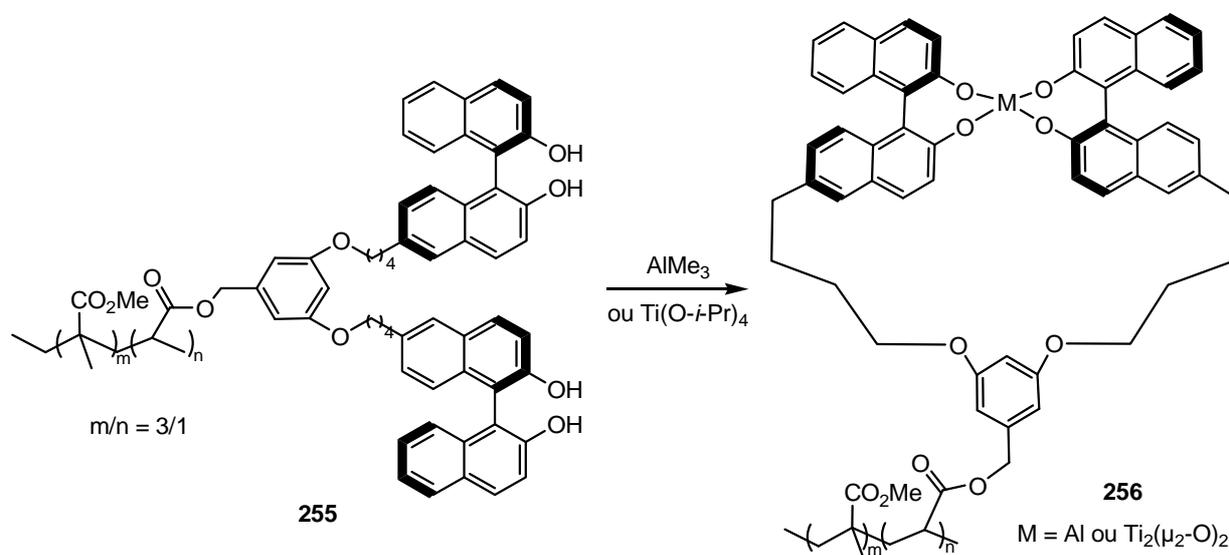
Schéma 66

¹⁶⁰ Chen, W.; Roberts, S.M.; Whittall, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4263-4266.

¹⁶¹ Sekiguti, T.; Lizuka, Y.; Takizawa, S.; Jayaprakash, D.; Arai, T.; Sasai, H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2647-2650.

Après complexation, ces matrices ont été utilisées en catalyse asymétrique d'hydrogénation^{160, 162}, d'hydroformylation,¹⁶³ ou encore pour des réactions de Diels-Alder.¹⁶⁴ La réaction d'hydrogénation asymétrique catalysée par le complexe de rhodium **254**, généré *in situ* à partir du polymère **253** et d'un complexe de rhodium, permet d'obtenir des inductions asymétriques atteignant 96 % e.e. (Schéma 66). Ce type de catalyseur supporté par un polymère hydrosoluble grâce à une chaîne polyéthylène glycol, est facilement séparé du produit de réaction par refroidissement en fin de réaction.

Le polymère **255** illustre tous les avantages de ce type de matrices. Complexé à l'aluminium ou au titane, il donne d'excellents résultats en catalyses asymétriques avec formation de liaison C-C (e.e. > 93 %). Le catalyseur est facilement isolé du milieu réactionnel et peut être ainsi recyclé. Le polymère **255** complexé au titane a pu être réutilisé trois fois tout en conservant de bonnes activités (74 % de rendement) et inductions asymétriques (92 % e.e.)¹⁶¹ (Schéma 67).



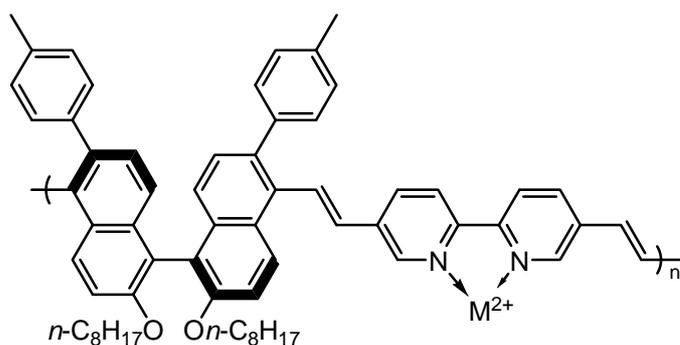
Des polymères de coordination chiraux ayant le ligand inclus au sein d'une chaîne polymérique ont également été préparés à partir de dérivé du BINOL.¹⁶⁵ Ainsi le polymère **257**^{165c} a été préparé par couplage de Heck entre le (*R*)-5,5'-dibromo-6,6'-di(4-méthylphényl)-2,2'-bis(octoxy)-1,1'-binaphtyl et la 5,5'-divinyl-2,2'-bipyridine. Ce polymère présente une bande d'émission de fluorescence à 492 nm, due à la conjugaison d'électrons entre les motifs binaphtyl porteurs de la chiralité et bipyridine. Une fois complexé, le polymère entraîne une baisse de fluorescence, qui a été attribuée à un transfert intramoléculaire d'énergie entre la partie binaphtyl et le complexe. Ces polymères de coordination chiraux peuvent entrer dans la composition de nouveaux matériaux fluorescents pour la détection de molécules chirales.

¹⁶²a) Reggelin, M.; Doerr, S.; Klussmann, M.; Schultz, M.; Holbach, M. *PNAS* **2004**, *101*, 5461-5466. b) Baker, G.L.; Fritschel, S.J.; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2960-2965. c) Achiwa, K. *Chem. Lett.* **1978**, 905-908. d) Dumont, W.; Poulin, J.C.; Phat, D.T.; Kagan, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295-8299.

¹⁶³ Stille, J.K.; Parrinello, G. *J. Mol. Cat.* **1983**, *21*, 203-210.

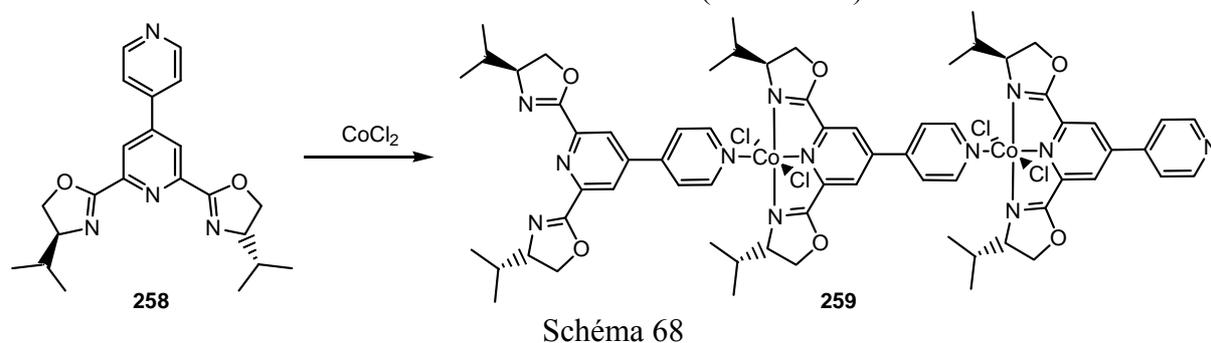
¹⁶⁴ Nakano, H.; Takahashi, K.; Fujita, R. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2005**, *16*, 2133-2140.

¹⁶⁵ a) Cheng, Y.; Zou, X.; Zhu, D.; Zhu, T.; Liu, Y.; Zhang, S.; Huang, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 650-660. b) Liu, Y.; Zhong, L.; Zheng, L.; Wu, L.; Cheng, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 6799-6807. c) Liu, Y.; Miao, Q.; Zhang, S.; Huang, X.; Zheng, L.; Cheng, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 685-694.



257 complexé à un ion métallique M^{2+}

Une dernière classe de polymère chiral de coordination est obtenue par formation de liaison métal-ligand,¹⁶⁶ comme dans le cas du polymère **259** qui est préparé à partir d'un sel de cobalt et du ligand pince **258** de symétrie C_2 . Le polymère **259** cristallise alors pour donner un réseau de coordination 1-D chiral et directionnel^{166a} (Schéma 68).



De tels polymères peuvent être utilisés pour des applications biologiques, comme les polymères d'argent $\{[Ag(R\text{-Hpyrrld})]_2\}_n$ **261** et $\{[Ag_2(R\text{-Hpyrrld})(S\text{-Hpyrrld})]\}_n$ **262** qui présentent une activité antimicrobienne.^{166b} Ces polymères sont préparés à partir du ligand 5-oxoproline **260** (*R*) ou racémique, pour donner respectivement le polymère **261** cristallisant en chaîne polymère hélicoïdale droite (Figure 27), ou **262** qui est un réseau racémique 2-D (Figure 28).

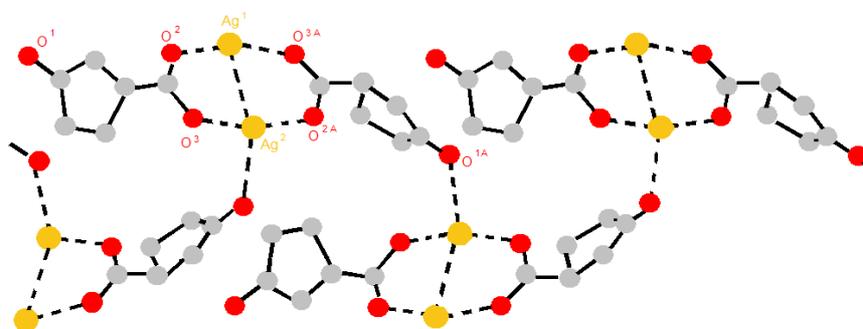
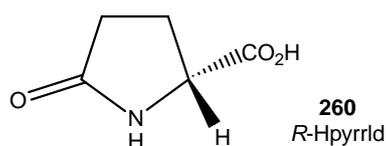


Figure 27 – Structure cristallographique du polymère **261**

¹⁶⁶a) Jouaiti, A.; Hosseini, M.W.; Kyritsakas, N. *Chem. Commun.* **2002**, 1898-1899. b) Nomiya, K.; Takahashi, S.; Noguchi, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4369-4373.

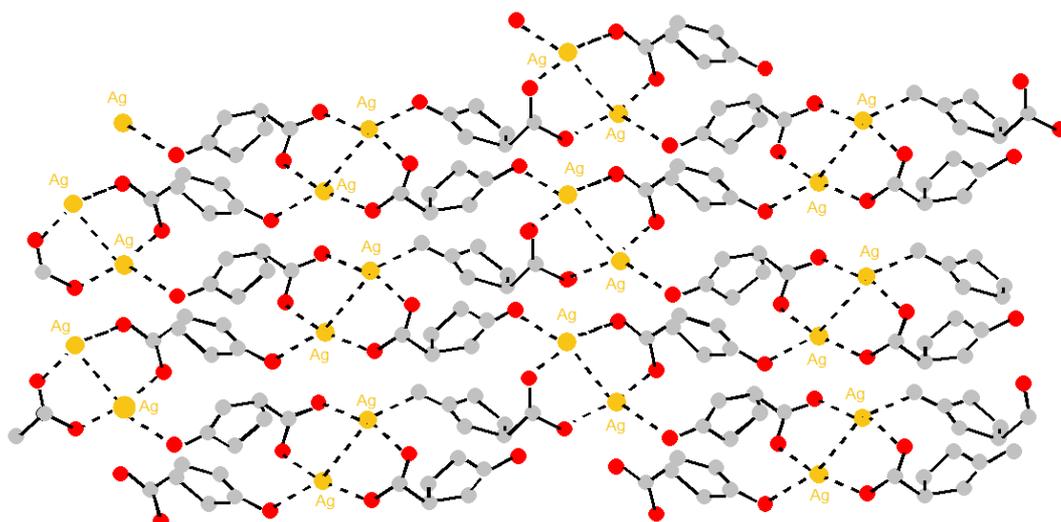
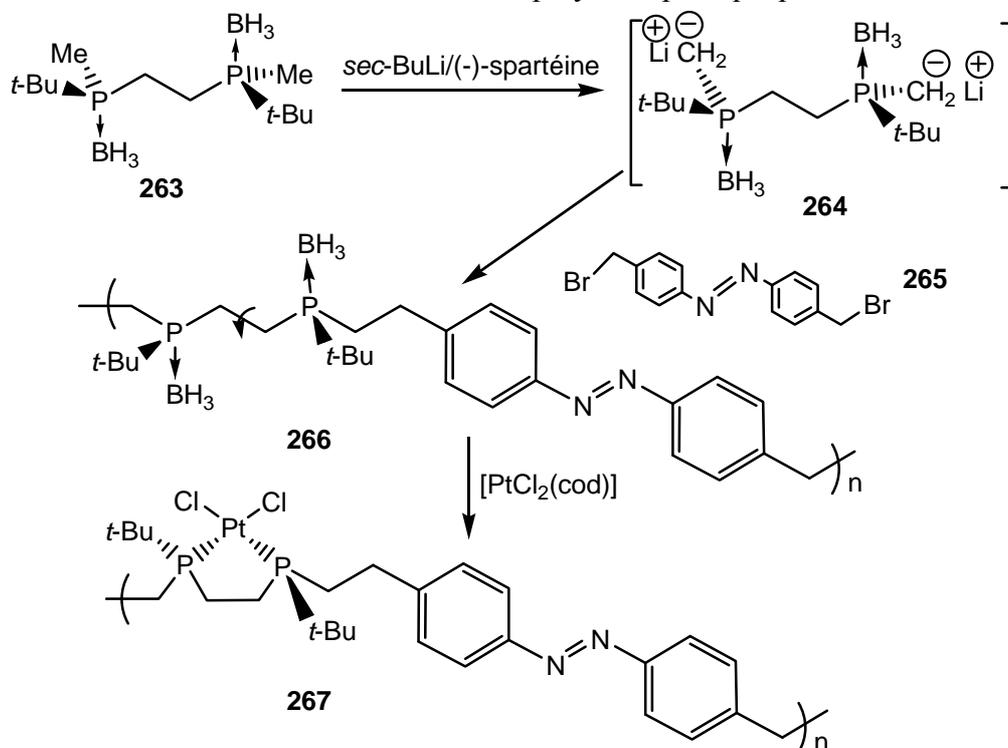


Figure 28 – Structure cristallographique du polymère **262** racémique

Parmi tous ces polymères de coordination, le composé **266**¹⁶⁷ est à notre connaissance, le seul polymère chiral ayant une chiralité portée par des atomes de phosphore. Il est préparé par polycomplexation à partir de la *t*-BuBisP* **263** décrite par T. Imamoto²¹ et de 4,4'-bis(bromométhyl)azobenzène **265**. La polymérisation a lieu suivant l'attaque nucléophile du dianion correspondant à la BisP* **264**,²² généré avec du *sec*-BuLi/(-)-spartéine, sur le dérivé dibromé **265** (Schéma 69). Le polymère de coordination **267** est finalement obtenu par complexation d'un sel de platine. Alors qu'aucune bande d'absorption n'est observée pour **266** en dichroïsme circulaire, le polymère de coordination **267** présente une activité optique autour de 300 nm, du fait du blocage de la rotation autour du pont éthylène par la complexation au métal, ce qui indique que la chiralité des atomes de phosphore dans le polymère de coordination affecte la structure du polymère plus que pour **266**.



¹⁶⁷ Ouchi, Y.; Morisaki, Y.; Ogoshi, T.; Chujo, Y. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 397-402.

Récemment, P. Harvey a décrit la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination achiraux de type $\{M_2(dppm)_2(dmb)_2\}(BF_4)_n$ avec $M = Cu, Ag$ et $dmb = 1,8$ -diisocyno-*p*-menthane.¹⁷⁰ Comme ces composés sont de structure 1D avec un motif de répétition $\cdots M^+(dppm)_2 M^+(dmb)_2 \cdots$, il a paru opportun de remplacer la *dppm* par des analogues *P*-stéréogéniques, pour accéder à une nouvelle classe de polymères de coordination *P*-stéréogéniques.

2. Synthèse d'une nouvelle classe de polymères de coordination *P*-stéréogéniques

La préparation des polymères de coordination chiraux de cuivre et d'argent se fait en deux étapes. En effet, les complexes bimétalliques $[Cu_2((R,R)\text{-202a})_2(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ ou $[Ag_2((R,R)\text{-202b})_2](BF_4)_2$ (Tableau 9, entrées 1 et 7), sont préalablement préparés à partir des ligands décomplexés **202a,b** dans l'acétonitrile et en absence d'oxygène (Schéma 70).

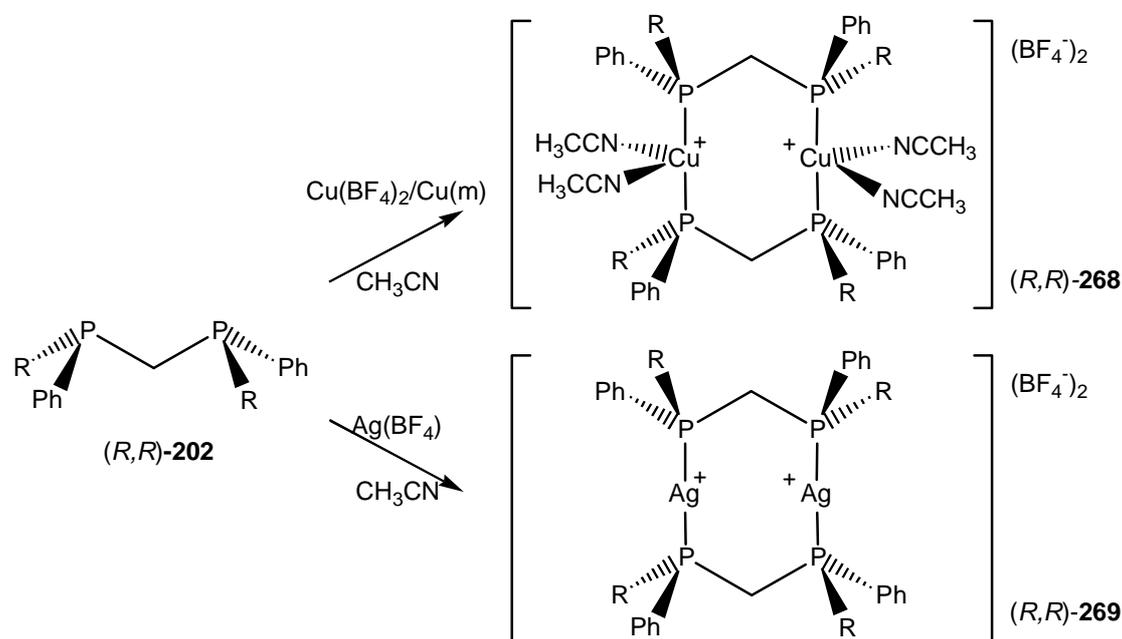


Schéma 70

Tableau 9 - Synthèse des complexes bimétalliques de cuivre et d'argent **268** et **269**

Entrée	Métal	Ligand	R	Configuration	Complexe	Rdt (%) ^a
1	Cu	202a	<i>o</i> -An	(<i>R,R</i>)	268a	92
2	Cu	202a	<i>o</i> -An	(<i>S,S</i>)	268a	98
3	Cu	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>R,R</i>)	268b	87
4	Cu	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>S,S</i>)	268b	50
5	Ag	202a	<i>o</i> -An	(<i>R,R</i>)	269a	53
6	Ag	202a	<i>o</i> -An	(<i>S,S</i>)	269a	66
7	Ag	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>R,R</i>)	269b	95
8	Ag	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>S,S</i>)	269b	88

a. Rendement isolé.

Les analyses élémentaires ont révélé la présence de 4 molécules d'acétonitrile entourant les atomes de cuivre pour les complexes chiraux **268**, ce qui est en accord avec les données de la littérature des complexes similaires achiraux.¹⁶⁸ En revanche, l'analyse des complexes d'argent indique l'absence de molécule d'acétonitrile dans l'édifice.¹⁶⁹ Cela a été confirmé par l'analyse par diffraction des rayons X du complexe bimétallique d'argent **269b** avec le ligand (*R,R*)-bis(phényl-*m*-xylylphosphino)méthane **202b** (Figure 29).

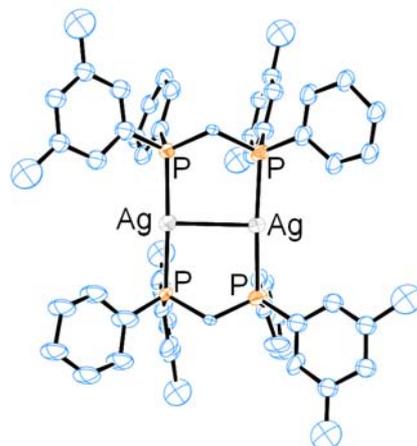


Figure 29 - Vue ORTEP du complexe bimétallique d'argent (*R,R*)-**269b** ($[Ag_2(R,R)\text{-}202b](BF_4)_2$)

Le complexe **269b** présente les deux ligands **202b** pontants entre les deux atomes d'argent, et la présence d'une interaction $Ag^+ \cdots Ag^+$ forte ($d(Ag \cdots Ag) = 2,932(1) \text{ \AA}$). Cette structure permet de vérifier la configuration (*R*) des atomes de phosphore.

Les complexes bimétalliques chiraux sont utilisés ensuite pour la synthèse des polymères de cuivre et d'argent, respectivement **270** et **271**, par assemblage avec les ligands 1,8-diisocyno-*p*-menthane (dmb) (Schéma 71, Tableau 10). Il est raisonnable de penser que leur structure est similaire à celle obtenue pour les polymères achiraux ($\{[Ag_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$) dont l'analyse par diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 30.¹⁷⁰

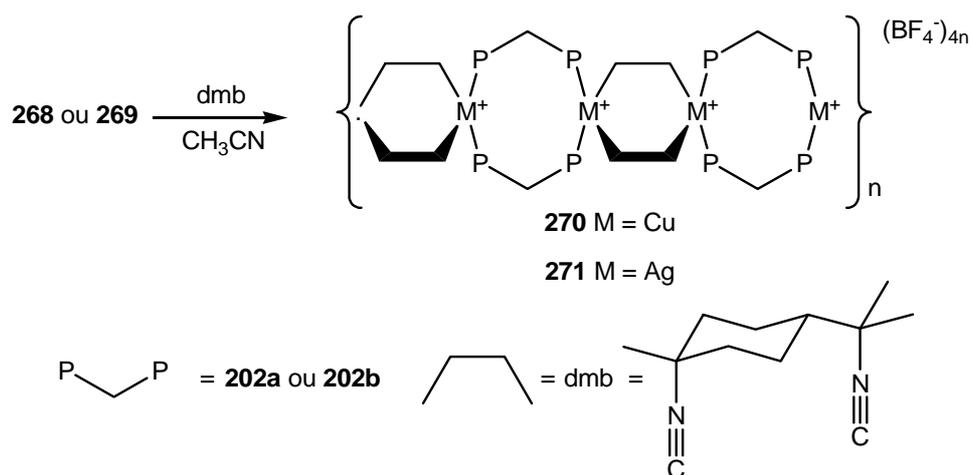


Schéma 71

¹⁶⁸ a) Wu, M.-M.; Zhang, L.-Y.; Qin, Y.H.; Chen, Z.-N. *Acta Cryst.* **2003**, E59, m195-m196. b) Diez, J.; Gamasa, M.P.; Gimeno, J.; Tiripicchio, A.; Camellini, M.T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1275-1278.

¹⁶⁹ Ahrens, B.; Jones, P.G. *Acta Cryst.* **1998**, C54, 16-18.

¹⁷⁰ Fournier, E.; Lebrun, F.; Drouin, M.; Decken, A.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3127-3135.

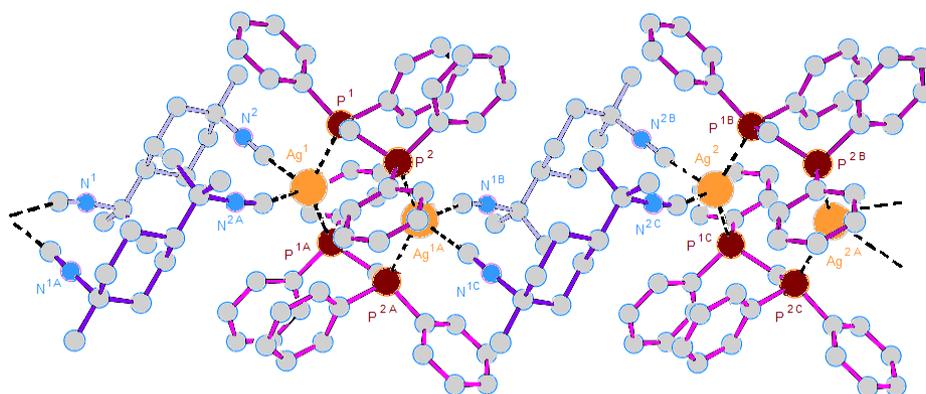


Figure 30 – Vue ORTEP du polymère achiral d'argent $\{[Ag_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n^{170}$

Tableau 10 - Synthèse des polymères de cuivre **270** et d'argent **271**

Entrée	Métal	Ligand	R	Configuration	Polymère	Rdt (%) ^a
1	Cu	202a	<i>o</i> -An	(<i>R,R</i>)	270a	74
2	Cu	202a	<i>o</i> -An	(<i>S,S</i>)	270a	71
3	Cu	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>R,R</i>)	270b	75
4	Cu	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>S,S</i>)	270b	91
5	Ag	202a	<i>o</i> -An	(<i>R,R</i>)	271a	84
6	Ag	202a	<i>o</i> -An	(<i>S,S</i>)	271a	51
7	Ag	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>R,R</i>)	271b	24
8	Ag	202b	<i>m</i> -Xyl	(<i>S,S</i>)	271b	98

a. Rendement isolé.

La formation des polymères a été vérifiée en IR grâce au déplacement de la bande de vibration $\nu(N\equiv C)$ correspondant au mode de fréquence de vibration des isocyanures du dmb. En effet, le dmb seul présente une bande de vibration $\nu = 2135 \text{ cm}^{-1}$ tandis que, pour les polymères achiraux, celle-ci se situe à 2180 cm^{-1} ,¹⁷⁰ tout comme dans le cas des polymères de coordination chiraux **270** et **271**. Ce changement de fréquence prouve la complexation du dmb au cuivre ou à l'argent dans les polymères.

3. Etude de la stabilité thermique

Les polymères de coordination obtenus sont blancs et solubles dans les solvants organiques tels que l'acétonitrile, le dichlorométhane ou encore le chloroforme. Ces polymères de cuivre et d'argent fondent respectivement à $160 \pm 10^\circ\text{C}$ et $172 \pm 18^\circ\text{C}$. Ces composés présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 150°C (TGA) et sont photochimiquement stables à la lumière puisqu'aucun changement de couleur n'est observé après plusieurs mois. Les courbes d'analyse thermogravimétrique (TGA) montrent en moyenne deux pertes de poids majoritaires, entre 150 à 400°C (Figure 31). Celles-ci correspondent à la perte successive du dmb, puis du ligand **202**. La perte du sel MBF_4 ($M = \text{Cu}$ ou Ag) est observée tout au long de la montée en température au-delà de 400°C . Cependant, une interprétation fine des courbes TGA s'avère difficile parce que le dmb peut se rompre au niveau des liaisons C-NC.

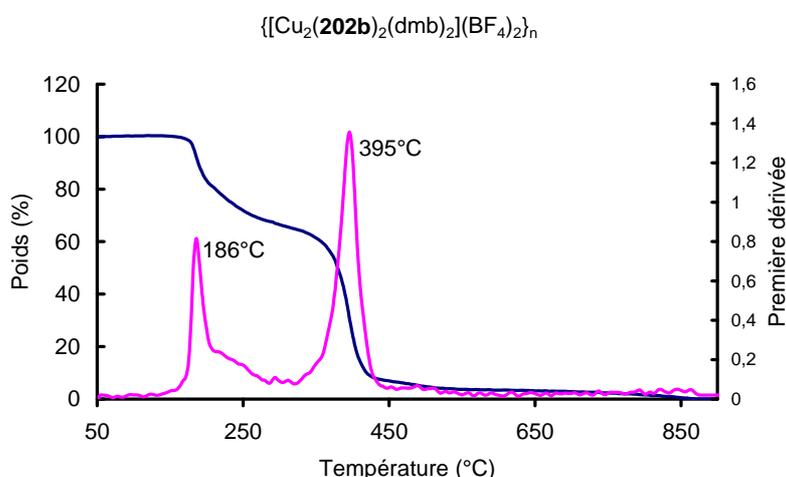


Figure 31 : Analyse thermogravimétrique (TGA) du polymère **270b**.

4. Etude des propriétés de luminescence

En absence d'analyse par diffraction des rayons X des polymères chiraux préparés, ceux-ci ont été étudiés en luminescence afin de les caractériser et de comparer leurs structures avec celles des polymères achiraux correspondants $\{[\text{M}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$.

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation ainsi que les durées de vie d'émission des complexes bimétalliques et des polymères chiraux ont été mesurés à l'état solide à 77 K et à température ambiante (293 K) (ex : Figures 32 et 33, les autres spectres sont montrés en annexes, ou décrits dans les tableaux 11 et 12). A 77 K, les complexes bimétalliques de cuivre émettent avec une longueur d'onde d'émission λ_{em} dans une fenêtre de 487 ± 5 nm, les complexes bimétalliques d'argent à 445 ± 5 nm, tandis que les durées de vie d'émission τ_e sont respectivement de $73,5 \text{ ns} < \tau_e < 117 \text{ ns}$ et de $34 \text{ ns} < \tau_e < 36 \text{ ns}$. Par contre, les polymères de cuivre et d'argent présentent respectivement des émissions à λ_{em} 543 ± 7 nm et 480 ± 1 nm et des temps de vie respectivement de $438 \mu\text{s} < \tau_e < 450 \mu\text{s}$ et de $210 \mu\text{s} < \tau_e < 265 \mu\text{s}$, ce qui indique une phosphorescence.

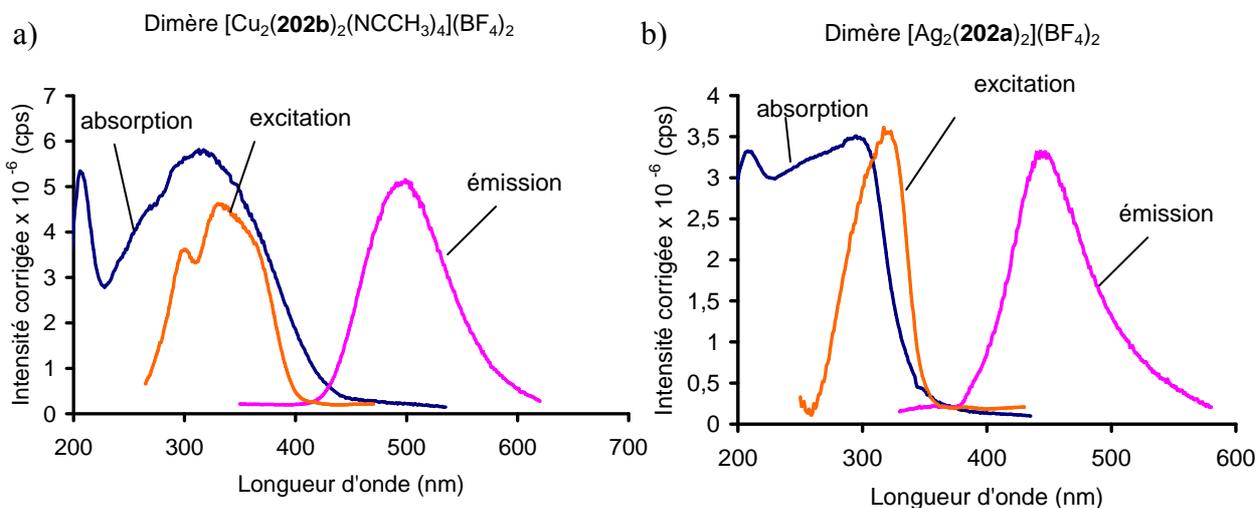


Figure 32– Spectres d'absorption (298 K), d'émission (77 K), et d'excitation (77 K) à l'état solide : a) de **268b**. b) de **269a**.

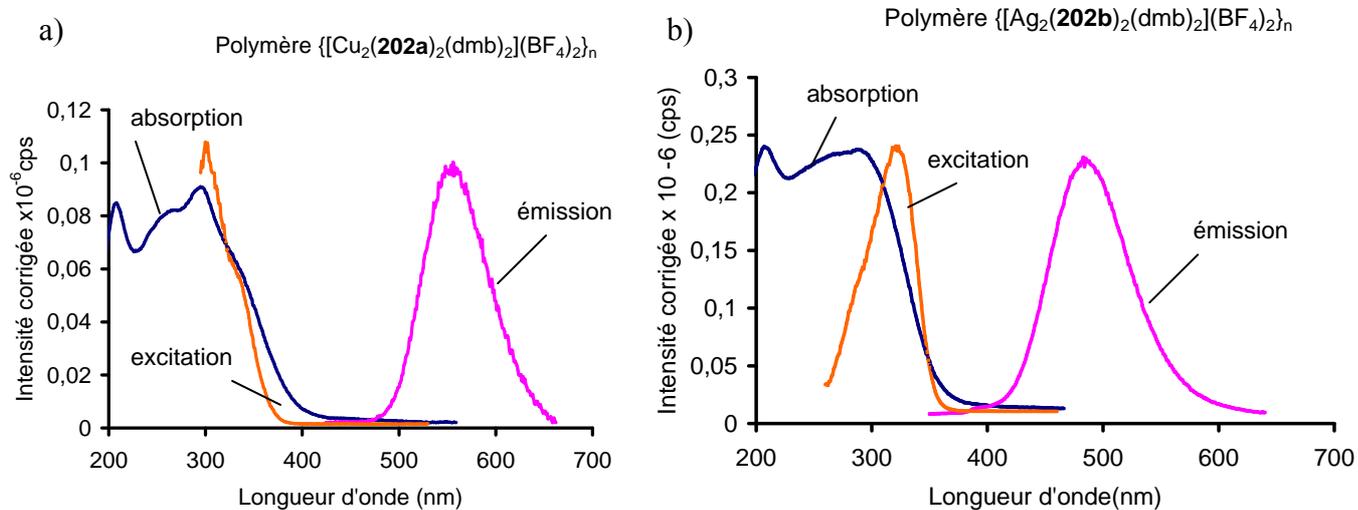


Figure 33 – Spectres d'absorption (298 K), d'émission (77 K), et d'excitation (77 K) à l'état solide : a) de **270a**. b) de **271b**.

Tableau 11 –Propriétés spectrales des ligands, des complexes bimétalliques et des polymères à l'état solide à 77 K et à température ambiante.^a

Entrée	Composés	λ_{abs} (nm) ^b	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) ^c	λ_{em} (nm) 77K	λ_{em} (nm) Ta
1	$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	291	29000	550	504
2	$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	293	5600	536	496
3	$\{(\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	295	14200	543	507
4	$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	295	35600	479	494
5	$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	286	10300	480	503
6	$\{(\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	290	10300	481	502
7	$[(\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{NCCH}_3)_4)(\text{BF}_4)_2]$	320	28400	482	490
8	$[(\text{Cu}_2(\mathbf{202b})_2(\text{NCCH}_3)_4)(\text{BF}_4)_2]$	311	74200	492	491
9	$[(\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NCCH}_3)_4)(\text{BF}_4)_2]$	300	71300	488	438
10	$[(\text{Ag}_2(\mathbf{202a})_2)(\text{BF}_4)_2]$	295	29100	440	479
11	$[(\text{Ag}_2(\mathbf{202b})_2)(\text{BF}_4)_2]$	295	-	449	436
12	$[(\text{Ag}_2(\text{dppm})_2)(\text{BF}_4)_2]$	294	47200	447	422
13	202a	296	5300	436	320
14	202b	286	2300	350	352
15	dppm	293	18000	430	429

a) Tableau des longueurs d'onde en solution dans le butyronitrile à 77K, pour certains composés suffisamment stables, situés en annexe. b) Mesures effectuées à l'état solide à température ambiante. c) Mesures effectuées à température ambiante en solution dans l'acétonitrile.

Tableau 12 – Temps de vie d'émission à l'état solide à 77K et à température ambiante (Ta) des polymères, complexes bimétalliques et ligands.^a

	Entrée	Composés	τ_c 77 K (λ_{mesure})	τ_c Ta (λ_{mesure})
Polymères	1	$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$435 \pm 15 \mu\text{s}$ (550)	$110 \pm 10 \mu\text{s}$ I = 15 ^b $33 \pm 3 \mu\text{s}$ I = 85 (550)
	2	$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$450 \pm 25 \mu\text{s}$ (550)	$85 \pm 6 \mu\text{s}$ I = 15 $30 \pm 5 \mu\text{s}$ I = 85 (550)
	3	$\{(\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$380 \pm 10 \mu\text{s}$ (550)	$43 \pm 10 \mu\text{s}$ I = 80 ^b $134 \pm 10 \mu\text{s}$ I = 20 (550)
	4	$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$210 \pm 10 \mu\text{s}$ (550)	$5,0 \pm 0,3 \text{ ns}$ (550)
	5	$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$265 \pm 15 \mu\text{s}$ (550)	$9 \pm 1 \text{ ns}$ (550)
	6	$\{(\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	$260 \pm 10 \mu\text{s}$ (550)	$5,0 \pm 0,3 \text{ ns}$ (550)
Complexes bimétalliques	7	$\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{NCCH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$	$117 \pm 20 \text{ ns}$ (480)	$41,6 \pm 0,3 \text{ ns}$ (490)
	8	$\text{Cu}_2(\mathbf{202b})_2(\text{NCCH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$	$73,5 \pm 1,6 \text{ ns}$ (490)	$24,7 \pm 1,6 \text{ ns}$ (490)
	9	$\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NCCH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$	$152 \pm 10 \text{ ns}$ (490)	$30,8 \pm 0,7 \text{ ns}$ (530)
	10	$\text{Ag}_2(\mathbf{202a})_2(\text{BF}_4)_2$	$34,3 \pm 0,5 \text{ ns}$ (450)	$27 \pm 3 \text{ ns}$ (500)
	11	$\text{Ag}_2(\mathbf{202b})_2(\text{BF}_4)_2$	$36,1 \pm 1,6 \text{ ns}$ (450)	$20,2 \pm 0,2 \text{ ns}$ (550)
	12	$\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{BF}_4)_2$	$40,3 \pm 5 \text{ ns}$ (450)	$23 \pm 2 \text{ ns}$ (430)
Ligands ^c	13	202a	$25 \pm 6 \text{ ns}$ (440)	$42 \pm 10 \text{ ns}$ (320)
	14	202b	$40 \pm 3 \text{ ns}$ (360)	$28 \pm 2 \text{ ns}$ (350)
	15	dppm	$25 \pm 4 \text{ ns}$ (430)	$28 \pm 6 \text{ ns}$ (430)

a) La longueur d'onde d'excitation du laser λ_{ex} est de 391 nm. Les λ_{em} (nm), où les mesures qui ont été effectuées, ont été choisies de façon à minimiser la contribution de l'émission (occasionnelle) du ligand si nécessaire. b) Décroissance montrant une double exponentielle, avec I étant l'intensité relative. c) Les λ_{em} avoisinant les 300-400 nm indiquent une fluorescence de durée de vie généralement plus courte que celle correspondant à la phosphorescence proche des λ_{em} de 400 à 550 nm.

Les longueurs d'onde d'émission et les durées de vie déterminées pour les complexes bimétalliques et polymères chiraux sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les composés achiraux, que ce soit à 77 K ou à température ambiante. A noter que certains polymères présentent une double exponentielle (entrées 1-3), c'est-à-dire deux temps de vie qui pourraient être attribués aux bouts de chaîne et au centre du polymère.

De plus, ces λ_{\max} et ces τ_e sont du même ordre de grandeur par rapport à ceux rapportés pour d'autres chromophores contenant des liaisons Cu-P- et Ag-P-.¹⁷⁰ La comparaison des τ_e au sein d'une même série (complexes bimétalliques de Cu et d'Ag, polymères de Cu et d'Ag) indique une grande similarité. Ce résultat corrobore pleinement l'attribution de la structure 1-D des polymères, sachant que ces paramètres sont très sensibles à la nature du chromophore.

5. Etude du dichroïsme circulaire (CD)

Les ligands, complexes binucléaires et polymères chiraux ont été examinés par la spectroscopie de dichroïsme circulaire, afin d'en connaître les caractéristiques optiques. Les spectres UV-vis du ligand **202a**, du complexe $[\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ et du polymère $\{[\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$ à l'état solide sont montrés sur la Figure 34. Les bandes d'absorption UV-visible s'étendent de 200 à 400 nm environ, indiquant ainsi la plage spectrale où l'activité dichroïsme devrait avoir lieu. En effet, les spectres de dichroïsme circulaire de ces mêmes produits (Figure 35a, b, c), montrent bien des angles de rotation non nuls dans la même plage que l'absorption.

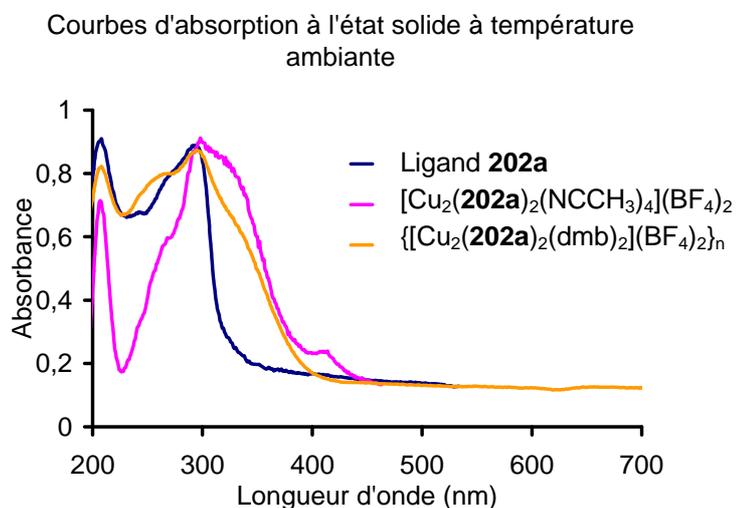


Figure 34 – Courbes d'absorption à l'état solide à température ambiante de **202a**, **268a** et **270a**.

Le déplacement des bandes d'absorption de plus basse énergie du ligand, du complexe bimétallique et du polymère (respectivement 285 nm, 290 nm et 330 nm), met en évidence le fait que la chiralité est bien portée par le chromophore.

Les complexes bimétalliques et les polymères sont caractérisés grâce à leur bande d'absorption, respectivement voisine à 290 nm et 330 nm qui correspondent à une transition électronique localisée sur les atomes métalliques (Figure 35b et c).

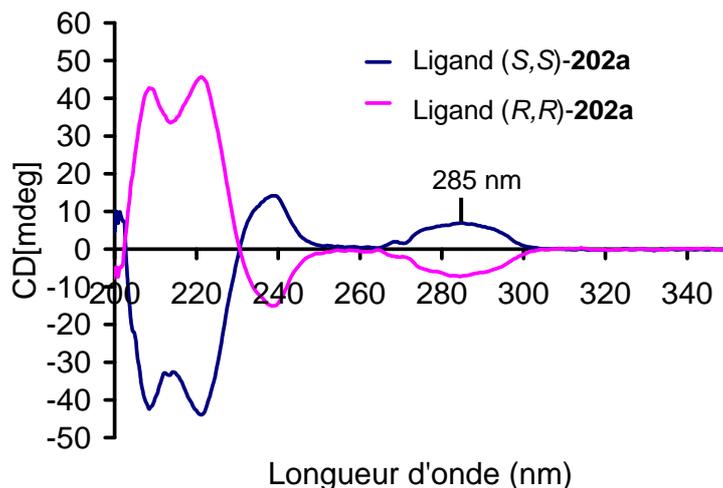


Figure 35a – Spectre CD du ligand (R,R)-202a (tracé bleu) et (S,S)-202a (tracé rose) dans l'acétonitrile à 298K.

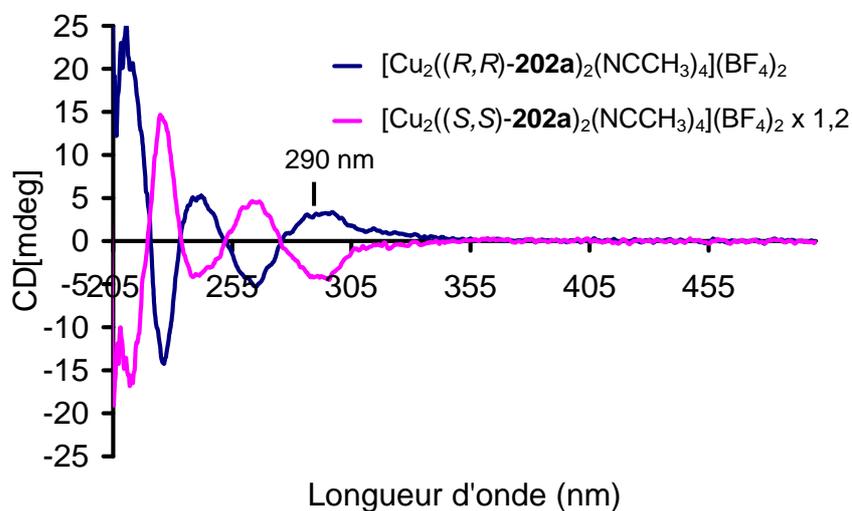


Figure 35b – Spectre CD des complexes bimétalliques 268a : $[Cu_2((R,R)\text{-}202a)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ (tracé bleu) et $[Cu_2((S,S)\text{-}202a)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ (tracé rose) dans l'acétonitrile à 298K.

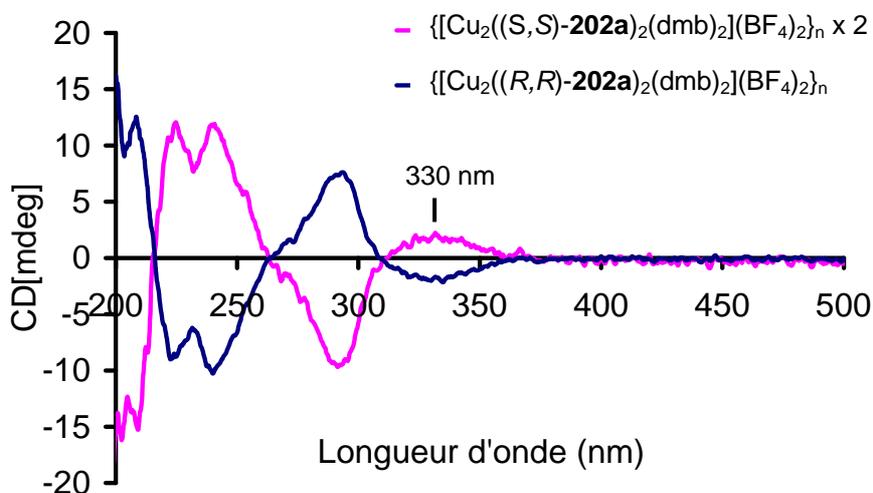


Figure 35c – Spectre CD des polymères 270a : $[Cu_2((R,R)\text{-}202a)_2(dmb)_2](BF_4)_2$ (tracé bleu) et $[Cu((S,S)\text{-}202a)(dmb)(BF_4)]_n$ (tracé rose) dans l'acétonitrile à 298K.

Les polymères de coordination (*R,R*) et (*S,S*) montrent deux spectres étant presque image l'un l'autre dans un miroir. La présence du dichroïsme des atomes métalliques indique que l'information chirale a été transmise des ligands vers le métal, très probablement *via* une communication électronique à travers les liens et/ou l'espace des chromophores M_2P_4 et $M_2P_4(CN)_4$. Ainsi, les deux énantiomères de chaque ligand, des complexes bimétalliques et de chaque polymère ont pu être caractérisés (Tableaux 13, 14 et 15) (Spectres en annexes).

Tableau 13 - Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des ligands **202a** et **202b**

Composés	<i>(R,R)</i>			<i>(S,S)</i>		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
202a	208	43	336000	208	-42	-334000
	221	46	359000	221	-44	-346000
	238	-15	-118000	238	14	111000
	284	-7	-57200	285	7	54800
202b	232	-10,15	-11900	234	20,93	24500
	246	5,77	6800	246	-6,54	-7700
	259	-1,34	-1600	259	1,59	1900
	276	0,98	1100	278	-1,09	-1300
	291	1,64	1900	293	-1,71	-2000

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

Tableau 14 – Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des complexes bimétalliques de cuivre et d'argent $[M_2(\mathbf{202})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, respectivement **268** et **269**.

Composés	<i>(R,R)</i>			<i>(S,S)</i>		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
268a	210	25,2	190000	212	-16,8	-127000
	226	-14,2	-107000	225	14,7	110000
	238	5,1	38200	238	-4,2	-31200
	265	-5,3	-39900	263	4,6	34800
	294	3,3	24500	296	-4,5	-34000
268b	212	-18,3	-137000	213	18,7	126000
	228	3,2	23500	226	-6,5	-43700
	248	1,3	9500	249	-1,7	-11400
	254	1,5	11200	258	-1,3	-8700
	284	-0,9	-6900	285	1,1	7100
269a	201	49,9	319000	206	-47,1	-335000
	224	-19	-122000	224	13,5	95500
	259	-2	-12900	253	2,6	18400
	276	14,7	93900	278	-15,4	-110000
	297	-7,1	-45200	301	6,4	45500
269b	207	-45,1	-319000	209	45,3	262000
	249	1,2	8300	248	-0,7	-5100
	272	1,4	10000	273	-1,3	-9400
	281	2,1	14600	280	-1,7	-12300
	288	1,8	12500	289	-1,5	-10800

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

Tableau 15 – Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des polymères de cuivre et d'argent $\{[M_2(\mathbf{202})_2(\text{dmb})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$, respectivement **270** et **271**.

Composés	<i>(R,R)</i>			<i>(S,S)</i>		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
270a	208	12,5	82000	209	-15,3	-120000
	222	-10	-65300	225	12,1	94800
	240	-10,3	-67300	241	11,9	93400
	294	7,6	49900	292	-9,7	-76000
	335	-2,2	-14200	332	2,2	17600
270b	210	-18,3	-119000	208	18,3	119000
	226	3,1	20200	228	-4	-25900
	246	1	6400	245	-1,4	-8900
	278	1,2	7600	278	-1	-6400
271a	207	26,2	181000	208	-32	-220000
	225	-1,2	-8400	224	3,5	23900
	234	6,2	42900	235	-5,4	-37100
	256	-5,1	-35100	254	5	34900
	278	14,2	97800	276	-13,3	-92100
271b	213	-25,2	-174000	212	21,1	145000
	241	2	13900	239	-1,7	-11700
	258	-1,2	-8200	259	1	7100
	271	2,4	16400	273	-2,3	-15600
	298	-1,5	-10500	297	1,1	7800

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

6. Conclusion

Des polymères chiraux de coordination de cuivre et d'argent, pour lesquels des ligands *P*-stéréogéniques font partie intégrante de la structure des polymères ont été préparés pour la première fois. La caractérisation et les propriétés photophysiques de ces polymères chiraux présentent des grandes similitudes avec celles des analogues achiraux préparés à partir de la dppm, ce qui permet d'en confirmer la structure. De plus, leur chiralité a été mise en évidence par dichroïsme circulaire de chacun des énantiomères.

Enfin, l'analyse par diffraction des rayons X du complexe bimétallique d'argent $[\text{Ag}_2(\text{R,R})\text{-}\mathbf{202b}](\text{BF}_4)_2$: *(R,R)*-**269b** a permis de confirmer la configuration absolue des atomes de phosphore des ligands et par conséquent des polymères. Les ligands et les complexes bimétalliques, briques élémentaires précurseurs des polymères, ont été caractérisés par luminescence.

Conclusion générale

Le travail présenté porte sur la synthèse stéréosélective de diphosphines chirales à pont méthano, porteuses de la chiralité sur l'atome de phosphore, et sur leurs applications en catalyse asymétrique, en chimie de coordination ou pour la préparation d'une nouvelle classe de polymères de coordination chiraux.

Ce mémoire comporte trois parties.

Les diphosphines *P*-stéréogéniques sont synthétisées par création d'une liaison phosphore-carbone au niveau du pont méthano, à partir d'un anion formé en position α d'une méthylphosphine borane. Plusieurs stratégies ont été étudiées selon que l'électrophile est un complexe d'oxazaphospholidine borane, un phosphinite borane ou une chlorophosphine borane. Dans la première partie, la synthèse des diphosphines diborane à pont méthano de structures variées est décrite selon trois stratégies, utilisant la réaction d'un carbanion en position α d'une phosphine borane: d'une part, avec un complexe d'oxazaphospholidine borane, d'autre part avec un phosphinite borane, et enfin avec une chlorophosphine borane (Schéma 72). Lorsqu'un anion dérivé de la méthyldiphénylphosphine (complexée au borane ou non), ou du méthylphénylphosphinite borane, réagit avec le complexe d'oxazaphospholidine borane, l'aminophosphine borane à pont méthano, résultant de l'ouverture de l'hétérocycle est obtenue avec une pureté diastéréoisomérique moyenne de 7:3 (Schéma 72a). En revanche, lorsque ces anions réagissent avec un phosphinite borane, la formation des organophosphorés à pont méthano est diastéréosélective (Schéma 72b). Cependant, la meilleure stratégie, qui s'avère hautement stéréosélective, consiste à faire réagir l'anion formé en position α d'une méthylphosphine borane, avec une chlorophosphine borane. Les diphosphines à pont méthano sont ainsi obtenues énantiomériquement pures et avec de très bons rendements (70-80 %) (Schéma 72c).

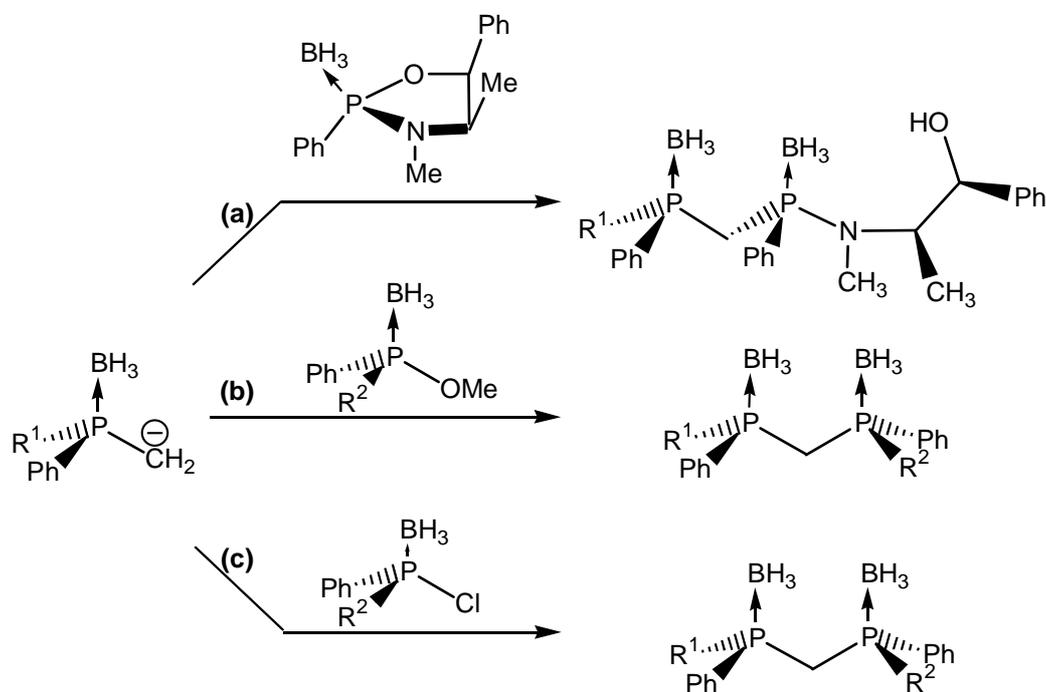
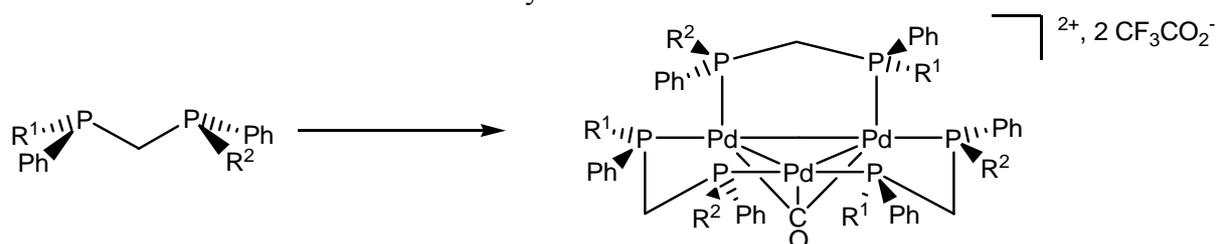


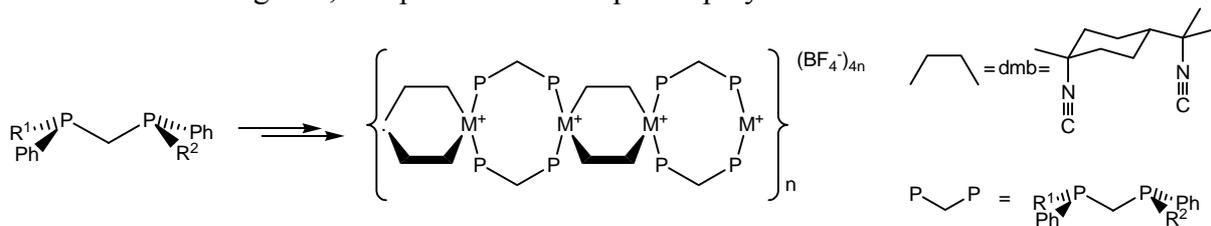
Schéma 72

Dans une deuxième partie, les diphosphines à pont méthano ont été utilisées pour préparer les premiers clusters chiraux du palladium (Schéma 73). La première structure cristallographique d'un de ces clusters de palladium a été établie, montrant ainsi la formation d'un cœur trimétallique de palladium. L'étude électrochimique et l'analyse RPE de ces clusters ont permis de mettre en évidence le premier exemple de radical chiral, porté par un complexe de symétrie C_3 hautement structurée. Les clusters de palladium, qui ont été préparés à partir de ligands porteurs soit de groupements *o*-anisyl, soit de groupements *m*-xylyl, ont été testés dans la réaction d'acylation de Friedel Craft. Toutefois, même si la réaction de Friedel-Craft se produit bien, aucune induction asymétrique n'est observée dans ces conditions. Ces résultats préliminaires s'expliquent certainement par la dissociation du couple acylium/complexe dans les conditions étudiées, lors de l'étape stéréodéterminante de la réaction. D'autre part, il doit être possible d'améliorer la réactivité en régénérant l'espèce active dans des conditions d'électrocatalyse.



Les diphosphines *P*-stéréogéniques ont également été testées en catalyses asymétriques. Selon les réactions, l'induction asymétrique atteint 34 % e.e. en hydrogénation, 30 % e.e. en hydrosilylation et 38 % e.e. en allylation. Par contre, dans le cas de l'hétéro cycloaddition de Diels Alder du diméthylbutadiène, les complexes chiraux de platine n'ont pas montré d'activité significative. Si ces résultats préliminaires de catalyse asymétrique sont insuffisants pour présenter ainsi un intérêt synthétique, ils montrent néanmoins que les diphosphines à pont méthano donnent des inductions asymétriques dans des réactions variées. Il ressort néanmoins, que les méthodes de synthèse mises au point dans ce travail permettent maintenant de réaliser plus facilement les modifications structurales nécessaires à l'amélioration des inductions asymétriques de cette famille de ligands.

Enfin, dans la dernière partie, la synthèse des premiers polymères de coordination chiraux à partir des dppm *P*-stéréogéniques préparées, est décrite (Schéma 74). Ces polymères, dont les ligands *P*-stéréogéniques et les atomes métalliques font partie intégrante de la structure, ont été caractérisés par luminescence en comparant à des analogues achiraux. Les caractéristiques photophysiques présentent de grandes similitudes, ce qui corrobore pleinement à l'attribution de la structure 1-D des polymères chiraux, sachant que ces paramètres sont très sensibles à la nature des chromophores. L'analyse par dichroïsme circulaire a permis de mettre en évidence la chiralité et les propriétés optiques de chacun des énantiomères des ligands, complexes bimétalliques et polymères.



Partie expérimentale

EXPERIMENTAL METHODS

TLC Chromatography

All purifications by flash chromatography were performed using 60 Å silica gel, 35-70 µm. Elution solvents were degassed prior to use. Plastic sheets (layer: 0.2 mm silica gel with fluorescent indicator) were used for thin layer chromatography analysis. Iodine on silica, acidic KMnO₄ solution and UV (254 nm) were used for revelation.

Solvents and reagents

Air-sensitive procedures were performed under argon atmosphere. THF, pentane, diethyl ether and toluene were degassed and freshly distilled over sodium/benzophenone before use. Commercially available 2-bromoanisole and 2-bromotoluene were distilled before use. Unless stated, all other reagents and solvents were used as purchased without purification.

Lithium base solutions were titrated with diphenylacetic acid in THF prior to use. The toluene HCl solution was obtained by bubbling HCl gas, and the resulting solution was titrated with a 0.1 M sodium hydroxide solution and phenolphthaleine as an indicator.

ANALYTICAL TECHNIQUES

¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectra were recorded on BRUKER AVANCE-300, AVANCE-500 and AVANCE-600 spectrometers. Tetramethylsilane was used as internal reference for ¹H and ¹³C records, H₃PO₄ (85 % in water) as external reference for ³¹P.

IR spectra were recorded on a Bruker Vector 22 apparatus (KBr).

Chiral HPLC analysis were performed on SHIMADZU 10-series apparatus (UV detection), using Chiral Technologies chiral columns (Chiralcel OK, Chiralcel OD, Chiralcel OD-H, Chiralpack AD, Chiralpack 61), and with hexane/propan-2-ol mixtures as the mobile phase (UV detection). Hexane and propan-2-ol were of chromatography grade and were used without further purification.

Melting points were determined on a Kofler bank and are uncorrected. Optical rotations were recorded at 20°C on a Perkin-Elmer 341 apparatus, using a 10 cm quartz vessel.

Mass and HRMS spectras were recorded on a Bruker MicroTOF apparatus and a Bruker Daltonics Electospray apparatus by Marie-José Penouilh (ICMUB, Université de Bourgogne).

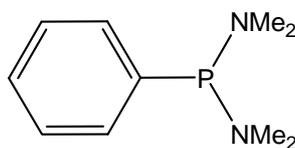
Elemental analysis were recording by E. Pousson and M. Soustelle (ICMUB, Université de Bourgogne) on a EA 1108 CHNS-O FISIONS Instruments apparatus.

X-ray analysis were performed by Dr. Philippe Richard and Dr. Hélène Cathey (ICMUB, Université de Bourgogne) on a Enraf-Nonius Kappa CCD type diffractometer and Daniel Fortin (Université de Sherbrooke) on an Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer.

Modelisations were performed by Pr. Pierre Harvey with PC-model software, using MMX field.

Preparation of starting materials

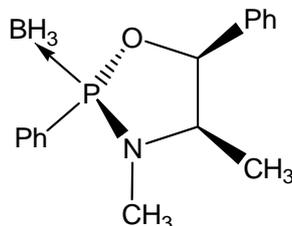
Preparation of the *bis*(dimethylamino)phenylphosphine **171**



A 5 L three-necked flask equipped with an efficient mechanical stirrer and a reflux condenser was charged with 3 L of diethyl ether, sodium hydroxyde (640 g, 16 mol) and dimethylamine hydrochloride (326.2 g, 4mol). After 4 h of vigorous stirring, the organic phase was separated from the lower viscous mineral layer, and titrated with HCl 1 M (90 % yield). A 5 L tree-necked flask under argon equipped with a dropping funnel was charged with the ethereal solution of dimethylamine (3.6 mol) and cooled to 5°C with an ice bath. To this solution, dichlorophenylphosphine (326.2 g, 0.85 mol) was slowly added (1 h). The stirring was maintained for 3 hours, then the mixture was filtered using a large Büchner filter funnel and the solid washed several times with ether. The solvent was evaporated and the crude product was purified by distillation under reduced pressure, affording 137 g of *bis*(dimethylamino)phenylphosphine as a pure colorless oil (82 % yield).

Yield = 82%; bp = 76°C (0.01 mm Hg); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 2.81 (d, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 9.2$, CH_3), 7.27-7.48 (m, 5H, H arom.); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 41.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.6$, CH_3), 127.3 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$, C arom.), 128.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$, C arom.), 131.0 (d, $J_{\text{PC}} = 15.4$, C arom.), 140.7 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$, C arom.); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm) +100.2 (s).

Preparation of the (*Sp,4R,5S*)-(-)-3,4-dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,2-oxazaphospholidine borane **173**



A 1 L three-necked round bottom flask was equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a vapor outlet pipe bubbling in a beaker filled with water and a few drops of phenolphthaleine. The flask was charged with 500 mL of toluene, (+)-ephedrine (16.5 g, 0.1 mol) and freshly distilled *bis*(dimethylamino)phenyl phosphine **171** (19.6 g, 0.1 mol). The reaction mixture was stirred near toluene reflux (approx. 105°C), a continuous argon stream removing the dimethylamine formed into the bubbling beaker. The purple basic solution was regularly neutralised using concentrated hydrochloric acid, permitting easy and efficient reaction monitoring. After stirring for ca. 5 h, dimethylamine degasing stopped, indicating completion of the reaction. The reaction mixture ws then cooled to RT, and 10 M borane-dimethylsulfide complex (11 mL, 0.11 mol) was added. After 4 h, the solvent was removed under vaccuo. Purification of the crude product by several recrystallizations from isopropyl alcohol afforded **173** as white crystals.

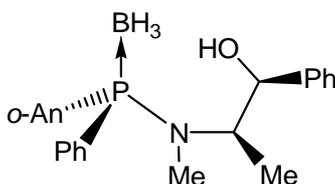
Yield = 77%; mp = 104°C; $[\alpha]_D^{20} = -4.5$ (c = 4.0, CHCl_3); Rf = 0.65 (toluene); IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 2950-2850 (C-H), 2420-2340 (B-H), 1450, 1210, 1120, 1110, 1075, 960; ^1H

NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.20-1.70 (m; 3H, BH₃), 0.83 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5, C-CH₃), 2.68 (d, 3H, ³J_{PH} = 11.0, N-CH₃), 3.67 (m, 1H, CHN), 5.60 (dd, 1H, ³J_{HH} = 6.0, ³J_{PH} = 3.0, CHO), 7.29-7.46 (m, 5H, H arom.), 7.46-7.59 (m, 3H, H arom.), 7.79-7.86 (m, 2H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 13.5 (d, J_{PC} = 3.4, C-CH₃), 29.4 (d, J_{PC} = 8.1, N-CH₃), 59.0 (CHN), 84.2 (d, ³J_{PC} = 7.7, CHO), 126.6 (C arom.), 128.3 (C arom.), 128.6 (d, J_{PC} = 9.7, C arom.), 130.9 (d, J_{PC} = 12.1, C arom.), 132.3 (d, J_{PC} = 2.0, C arom.), 136.1 (C arom.), 136.2 (C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +133.5 (m); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 285 (M⁺; 45), 272 (M+H⁺-BH₃; 45), 214 (19), 165 (100), 118 (99); 108 (28), 91 (33), 56 (32); Anal. Calcd for C₁₆H₂₁BNOP (285.1288): C 67.40, H 7.42, N 4.92; found: C 67.46, H 7.55, N 4.94.

Preparation of the aminophosphine derivatives **174**. General procedure.

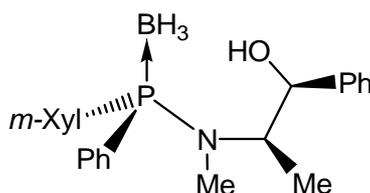
A 100 mL, three-necked round bottom flask was charged with complex **173** (1 equiv.) and THF (1 mL/mmol). The reaction of the organolithium derivative was then added at -78°C, and the reaction mixture was let to warm to RT. Reaction was monitored by TLC (toluene), and after completion, hydrolysed with water (5 mL), THF was removed, and the aqueous phase extracted with dichloromethane. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent removed under vacuo. Purification of the crude product by silica gel chromatography (toluene) followed by several recrystallizations (Isopropyl alcohol/hexane) afforded the aminophosphine as crystals.

(*Rp*)-(-)-N-methyl-[(1*R*,2*S*)(2-hydroxy-1-phenyl)ethyl]-amino-*o*-anisylphenylphosphine borane **174c**



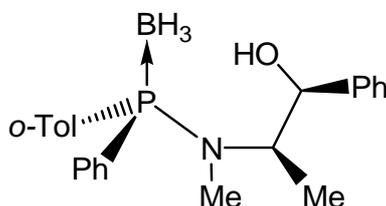
Yield = 95%; White crystals; mp = 111-112°C; [α]_D²⁰ = -38.3 (c = 1.0, CH₂Cl₂); R_f = 0.45 (toluene/EtOAc 9:1); IR (KBr, v cm⁻¹) 3500 (O-H), 2950-2900 (C-H), 2381 (B-H), 1589, 1574, 1477, 1462, 1431, 1276, 1251, 1044; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.20-2.00 (m, 3H, BH₃), 1.20 (d, 3H, ³J_{HH} = 7.8, C-CH₃), 2.09 (bs, 1H, OH), 2.52 (d, 3H, ³J_{PH} = 8.1, N-CH₃), 3.53 (s, 3H, O-CH₃), 4.31 (m, 1H, CHN), 4.85 (bs, 1H, CHO), 6.86-6.91 (m, 1H, H arom.), 6.96-7.02 (m, 1H, H arom.), 7.02-7.15 (m, 1H, H arom.), 7.15-7.36 (m, 7H, H arom.), 7.36-7.45 (m, 3H, H arom.), 7.45-7.60 (m, 1H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 12.5 (d, J_{PC} = 2.1, C-CH₃), 30.9 (d, J_{PC} = 3.8, N-CH₃), 55.0 (s, OCH₃), 58.1 (d, ²J_{PC} = 10.4, CHN), 78.8 (d, ³J_{PC} = 5.0, CHO), 111.5 (d, J_{PC} = 4.7, C arom.), 118.5 (d, J_{PC} = 56.9, C_q arom.), 120.8 (d, J_{PC} = 10.5, C arom.), 126.5 (C arom.), 127.7 (d, J_{PC} = 16.9, C arom.), 128.0 (C arom.), 128.3 (C arom.), 129.9 (d, J_{PC} = 2.3, C arom.), 130.8 (d, J_{PC} = 10.4, C arom.), 132.2 (d, J_{PC} = 71.3, C arom.), 133.2 (d, J_{PC} = 1.6, C arom.), 134.9 (d, J_{PC} = 10.8, C arom.), 142.5 (C arom.), 161.0 (d, J_{PC} = 2.5, C -OMe); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +69.5 (m); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 286 (M⁺ - *o*-An; 13), 272 (M⁺ - *o*-An-BH₃; 53), 232 (37), 216 (65), 146 (50), 91 (93), 58 (100); Anal. Calcd for C₂₃H₂₉BNO₂P (393.2667): C 70.40, H 7.43, N 3.56; found: C 70.12, H 7.15, N 3.50.

(Rp)-(-)-N-methyl-[(1R,2S)(2-hydroxy-1-phenyl)ethyl]-aminophenyl-*m*-xylylphosphine borane **174d**



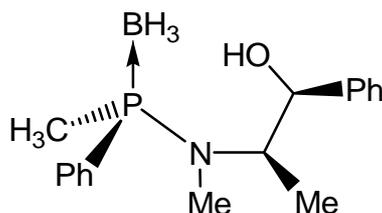
Yield = 70%; White crystals; mp = 124°C; $[\alpha]_D^{20} = -47$ (c = 0.6, CHCl₃); Rf = 0.12 (toluene); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3549 (O-H), 3055-2796 (C-H), 2394 (B-H), 1596, 1455, 1438, 1270, 1160, 1065, 1037; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.20-2.00 (m, 3H, BH₃), 1.27 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.5, C-CH₃), 1.90 (bs, 1H, OH), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.51 (d, 3H, ³J_{PH} = 7.8, N-CH₃), 4.30 (m, 1H, CHN), 4.83 (bs, 1H, CHO), 7.13 (br, 1H, H arom.), 7.17-7.24 (m, 4H, H arom.), 7.28 (br, 1H, H arom.), 7.30-7.36 (m, 4H, H arom.), 7.38-7.40 (m, 1H, H arom.), 7.42-7.48 (m, 3H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 13.4 (s, C-CH₃), 21.4 (s, CH₃), 30.4 (d, J_{PC} = 3.6, N-CH₃), 58.1 (d, ²J_{PC} = 9.9, CHN), 78.8 (d, ³J_{PC} = 5.6, CHO), 126.7 (C arom.), 127.9 (s, C arom.), 128.2 (d, J_{PC} = 10.2, C arom.), 128.5 (C arom.), 129.9 (d, J_{PC} = 10.2, C arom.), 130.5 (d, J_{PC} = 2.1, Cq arom.), 131.2 (d, J_{PC} = 31.5, Cq arom.), 132.0 (d, J_{PC} = 10.7, C arom.), 138.0 (d, J_{PC} = 10.7, Cq arom.), 142.5 (Cq arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +70.5 (brd, J_{PB} = 82.7); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 392 (M⁺ + H; 13), 414 (M⁺ + Na; 100), 805 (2M⁺ + Na; 15); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₂₄H₃₁BNNaOP [M+Na⁺]: 392.23091; found: 392.23095; Anal. Calcd for C₂₄H₃₁BNOP (391.302): C 73.67, H 7.99, N 3.58; found: C 73.90, H 8.02, N 3.56.

(Rp)-(-)-N-methyl-[(1R,2S)(2-hydroxy-1-phenyl)ethyl]-aminophenyl-*o*-tolylphosphine borane **174b**



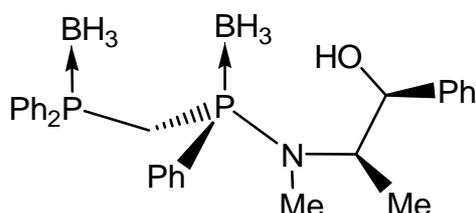
Yield = 92% White crystals; mp = 105°C; $[\alpha]_D^{20} = -76.0$ (c = 2.0, CH₂Cl₂); Rf = 0.40 (toluene/EtOAc 9:1); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3613 (O-H), 2979 (C-H), 2403 (B-H), 1588, 1455, 1434; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.20-2.00 (m, 3H, BH₃), 1.17 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.9, C-CH₃), 2.24 (s, 3H, Ph-CH₃), 2.64 (d, 3H, ³J_{PH} = 8.0, N-CH₃), 4.38 (m, 1H, CHN), 4.96 (d, 1H, ³J_{HH} = 4.0, CHO), 7.10-7.45 (m, 11H, H arom.), 7.49-7.65 (m, 3H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.4 (d, J_{PC} = 4.6, C-CH₃), 22.0 (d, J_{PC} = 3.7, PhCH₃), 31.3 (d, J_{PC} = 3.6 N-CH₃), 58.0 (d, ²J_{PC} = 10.3, CHN), 79.0 (d, ³J_{PC} = 2.0, CHO), 125.6 (d, J_{PC} = 9.5, C arom.), 125.9 (C arom.), 127.4 (C arom.), 128.3 (C arom.), 128.4 (d, J_{PC} = 10.0, C arom.), 128.7 (d, J_{PC} = 64.1, C arom.), 130.8 (d, J_{PC} = 2.1, C arom.), 130.9 (d, J_{PC} = 2.3, C arom.), 131.9 (d, J_{PC} = 9.9, C arom.), 132.1 (d, J_{PC} = 60.9, C arom.), 132.2 (d, J_{PC} = 9.2, C arom.), 132.7 (d, J_{PC} = 8.1, C arom.), 142.2 (d, J_{PC} = 12.2, C arom.), 142.5 (C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +71.5 (brs); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 376 (M⁺ -H; 20), 270 (10), 256 (60), 216 (15), 199 (60), 148 (35), 91 (27), 58 (100); Anal. Calcd for C₂₃H₂₉BNOP (377.2673): C 73.22, H 7.75; found: C 73.10, H 7.73.

(Rp)-(-)-N-methyl-[(1R,2S)(2-hydroxy-1-phenyl)ethyl]-aminomethylphenylphosphine borane
174a



Yield = 95%; White crystals; mp = 67°C; $[\alpha]_D^{25} = +12.8$ ($c = 1.0$, CH₂Cl₂); R_f = 0.45 (toluene/EtOAc 9:1); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3354 (O-H), 3057-2873 (C-H), 2376 (B-H), 1437, 1136, 1116, 1066, 1049, 906; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.00-1.60 (m, 3H, BH₃), 1.22 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7, C-CH₃), 1.50 (d, 3H, ³J_{PH} = 9.0, P-CH₃), 2.15 (br, 1H, OH), 2.45 (d, 3H, ³J_{PH} = 8.6, N-CH₃), 4.00 (m, 1H, CHN), 4.70 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.3, CHO), 7.04-7.11 (m, 3H, H arom.), 7.21-7.42 (m, 7H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.2 (d, J_{PC} = 41.7, P-CH₃), 13.8 (C-CH₃), 28.9 (N-CH₃), 59.0 (d, ²J_{PC} = 7.6, CHN), 77.6 (d, ³J_{PC} = 5.9, CHO), 126.7 (C arom.), 128.1 (d, J_{PC} = 27.7, C arom.), 128.4 (C arom.), 128.5 (C arom.), 130.2 (d, J_{PC} = 10, C arom.), 130.5 (d, J_{PC} = 2.3, C arom.), 132.8 (d, J_{PC} = 65.4, C arom.), 142.6 (C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +66.4 (q, ¹J_{PB} = 83); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 272 (M⁺-BH₃-CH₃; 1), 180 (100), 132 (21), 155 (54), 123 (54); Anal. Calcd for C₁₇H₂₅BNOP (301.1713): C 67.80, H 8.37, N 4.65; found: C 67.75, H 8.56, N 4.64.

Preparation of the (Rp)-(-) N-methyl-N-[(1R,2S)(1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-2-propyl)] amino [(diphenylphosphino-borane)methylene] phenylphosphine borane
178



First method

A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum with a solution of diphenylmethylphosphine borane (963 mg, 4.5 mmol) in 10 mL of THF at -78°C was added dropwise *t*-BuLi (3 mL, 4.8 mmol, 1.6M in hexane). The resulting mixture stirred between -30°C and -40°C for 1.5 h and after cooled back to -78°C. At this temperature, a solution of oxazaphospholidine borane **173** (1.282 g, 4.5 mmol) in 10 mL of THF was added dropwise. The resulting mixture was allowed to warm slowly without removing of cooling bath and hydrolysed after 2 h. The solution was washed with water and extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was purified by liquid chromatography using hexane:AcOEt / 4:1 as eluent. A inseparable mixture of diastereoisomers was obtained with ratio 70/30.

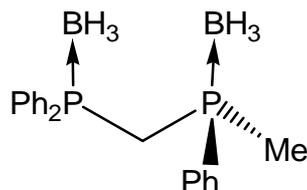
Yield = 26%; white solid; R_f = 0.27 (EP:AcOEt / 80:20); mp = 65°C; $[\alpha]_D^{20} = -10.4$ ($c = 0.63$, CHCl₃); IR (ν cm⁻¹) 3047, 2973, 2353, 1405, 1134, 1059, 1007; **First isomer** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.94 (3H, d, $J = 6.9$), 2.60 (3H, d, $J = 8.3$), 2.85 (2H, m), 3.88 (1H, m), 4.91 (1H, d, $J = 3.7$), 7.17-7.57 (18H, m), 7.72-7.78 (2H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 10.64, 30.47, 58.55, 79.20, 125.77-133.16, 142.32. **Second isomer** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 1.00 (3H, d, $J = 6.9$), 2.71 (3H, d, $J = 8.1$), 2.85 (2H, m), 3.96 (1H, m), 4.98 (1H, d, $J = 4.1$), 7.17-7.57 (18H, m), 7.72-7.78 (2H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.87, 31.33, 58.55, 79.20, 125.77-133.16, 142.69; ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 13.37 (brs), 67.47 (brs); HRESI-

SM (CH₂Cl₂) calcd for C₂₉H₃₇B₂NNaOP₂ [M+Na⁺]: 522.2438, found: 522.2429; Anal. calcd (%) for C₂₉H₃₇B₂NOP₂: C, 69.74; H, 7.41; N, 2.81; found: C 67.80, H 7.07, N 2.67.

Second method

Solution of product obtained according **182** (485 mg, 1.0 mmol) was stirred together with BH₃Me₂S (0.2 mL, 2 mmol) in 10 mL of THF for 1 h. After evaporation of solvent residue was crystallised from AcOEt/hexane mixture and used in next step without additional purification.

Preparation of the (Rp)-(diphenylphosphino-borane)-(methylphenylphosphino-borane)méthane borane **179**

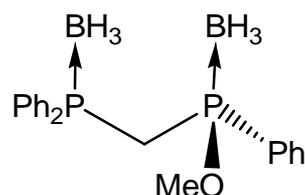


In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, a solution of **178** (485 g, 1.0 mmol) in 10 mL of toluene was stirred with an HCl solution in toluene (6 mL, 0.33 N, 2.0 mmol) for 1 h at room temperature. The precipitated solid was filtered off using micropore filter and the resulting solution was concentrated to 5 mL. To this solution cooled at -78°C, 2.0 mL (3.2 mmol) of MeLi (1.6 M in hexane) were added. The resulting solution was allowed to warm slowly without removing of cooling bath and hydrolysed after 2 h at 0°C. The mixture was washed with water and extracted into CH₂Cl₂. The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was purified by liquid chromatography using petroleum ether:AcOEt / 8:2 as eluent.

Yield = 33%, white solid; R_f = 0.44 (petroleum ether:AcOEt / 8:2); mp = 118°C; [α]_D²⁰ = -4.8 (c 0.51, CHCl₃) for 4% e.e.; IR (ν cm⁻¹) 3039, 2874, 2366, 2286, 1454, 1120, 1060; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 1.76 (3H, d, ²J_{PH} = 10.3, CH₃), 2.74 (2H, m, CH₂), 7.15-7.17 (4H, m, Arom.), 7.23-7.26 (2H, m, Arom.), 7.33-7.39 (5H, m, Arom.), 7.51-7.63 (4H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.00 (d, J = 36.6, CH₃), 24.77 (t, J = 23.9, CH₂), 127.80 (C arom.), 128.51 (C arom.), 128.65 (C arom.), 128.85 (d, J = 6.19, C arom.), 129.03 (C arom.), 131.75 (C arom.), 131.86 (C arom.), 131.99 (C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.42 (brd, ¹J_{BP} = 61.4), 13.87 (brd, ¹J_{BP} = 48.3); HRESI-MS (CH₂Cl₂/MeOH) calcd for C₂₀H₂₆B₂NaP₂ [M+Na⁺]: 373.1588, found: 373.1592; Anal. calcd (%) for C₂₀H₂₆B₂P₂: C 68.63, H 7.49, found: C 68.66, H 7.63.

The enantiomeric excess of the (diphenylphosphino borane methyl)methylphenyl phosphine borane **179** was determined by HPLC analysis on a Chiralpak AD, eluent: hexane/iPrOH 95:5, 1 mL/min, t_R = 10.6 (S) and 13.8 (R) min.

Preparation of the (Sp)-(diphenylphosphino-borane)[(methyl)phenylphosphinito-borane]méthane **180**



In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, a solution of the aminophosphine borane **178** (313 g, 0.62 mmol) and 0.06 mL of concentrated sulfuric acid in 5 mL of MeOH were stirred overnight. The resulting solution was filtered through short plug of silica, rinsed with CH₂Cl₂ and washed with water. The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using petroleum ether: AcOEt / 10:1 as eluent.

Yield = 41%; white solid; $R_f = 0.17$ (petroleum ether:AcOEt / 10:1); mp = 122°C; $[\alpha]_D^{20} = -2.3$ (c 0.49, CHCl₃) for 2% e.e.; IR (ν cm⁻¹) 2397, 2336, 1439, 1173, 1113, 1066, 1039, 927, 790; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.30-1.19 (3H, brm, BH₃), 2.68 (2H, m, CH₂), 3.43 (3H, d, $J = 12.1$, OCH₃), 7.16-7.29 (13H, m, Arom.), 7.62-7.69 (2H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 31.02 (dd, $J = 31.7, 38.5$, CH₂), 54.11 (OCH₃), 128.45 (C arom.), 128.86 (C arom.), 130.82 (C arom.), 131.96 (C arom.), 132.41 (C arom.), 132.68 (C arom.), 132.88 (C arom.), 137.88 (C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 12.9 (d, $^1J_{BP} = 52.1$), 113.2 (d, $^1J_{BP} = 77.1$); HRESI-SM (CH₂Cl₂/MeOH) calcd for C₂₀H₂₆B₂NaO₁P₂ [M+Na⁺]: 389.1537, found; 389.1521; Anal. calcd (%) for C₂₀H₂₆B₂OP₂: C 65.57, H 7.10, found: C 65.40, H 7.08

The enantiomeric excess of the methyl (diphenylphosphinomethyl)methylphenylphosphine diborane **180** was determined by HPLC analysis on a Chiralpak AD, eluent: hexane/iPrOH 95:5, 0.7 mL/min, $t_R = 16.9$ (S) and 21.2 (R) min.

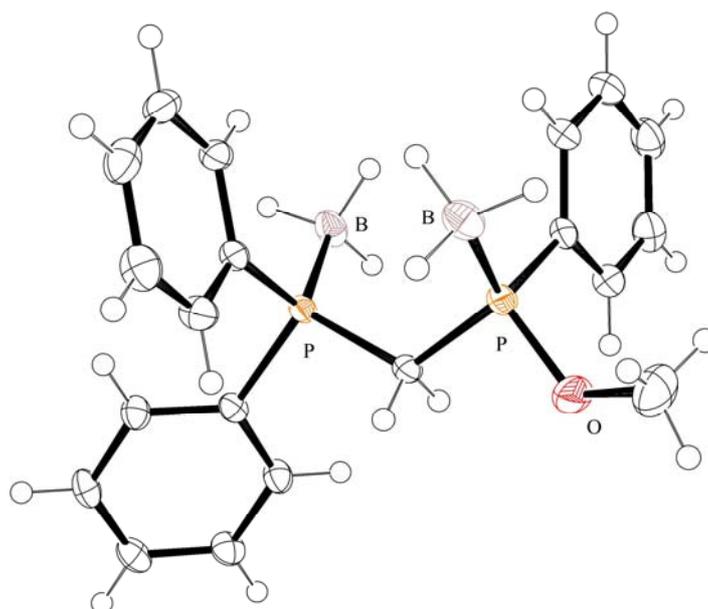


Table 1. Crystal data and structure refinement for **180**.

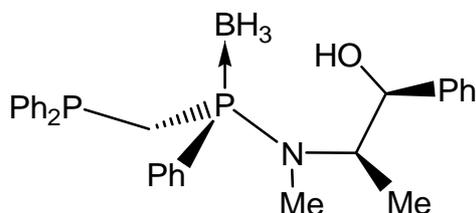
Compound	0905sj9cos
Formula	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ OP ₂
M	365.97
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 1/n
a; Å	9.9067(3)
b; Å	9.5471(3)
c; Å	21.7465(8)
β; °	97.0698(17)
V; Å ³	2041.15(12)
Z	4
F(000)	776
D _{calc} ; g/cm ³	1.191
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of φ rotations and ω scans
λ; Å	0.71073
μ; mm ⁻¹	0.218
Crystal size; mm ³	0.275 x 0.175 x 0.1
sin(θ) / λ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h: -12; 12 k: -12; 11 l: -28; 15
RC = Refl. Collected	10049
IRC = independent RC	4613 [R(int) = 0.0501]
IRCGT = RC and [I > 2σ(I)]	4242
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4613 / 0 / 231
R for IRCGT	R1 ^a = 0.0465, wR2 ^b = 0.1179
R for IRC	R1 ^a = 0.0513, wR2 ^b = 0.1226
Goodness-of-fit ^c	1.086
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	0.958 and -0.388

^a $R1 = \frac{\sum (| |F_o| - |F_c| |)}{\sum |F_o|}$.

^b $wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum [w(F_o^2)]^2} \right]^{1/2}$ where $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0466P^2) + 1.8442P]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

^c Goodness of fit = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$.

Preparation of the (Rp)-(-) N-methyl-N-[(1R,2S)(1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-2-propyl)] amino (diphenylphosphinomethylene)phenylphosphine borane **182**

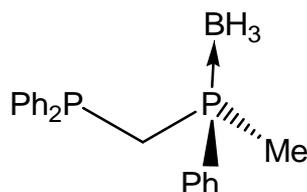


To a solution of *t*-BuLi (12.5 mL, 20 mmol) in a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was added Ph₂PMe (3.71 mL, 20 mmol). After 1.5 h of stirring, the resulting yellow suspension was transferred at -78°C to a solution of oxazaphospholidine borane **173** (2.85 g, 10 mmol) in 15 mL of THF. The resulting mixture was allowed to warm slowly without removing the cooling bath and stirred overnight

at room temperature. The solution was washed with water and extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were extracted, dried over MgSO_4 , and then concentrated. The residue was purified by liquid chromatography using hexane:AcOEt 5:1 as eluent. The recrystallization was made in *i*-PrOH. An inseparable mixture of diastereoisomers was obtained with ratio 70/30.

Yield = 72%; white solid; $R_f = 0.32$ (EP: AcOEt 80:20); mp = 76°C; $[\alpha]_D^{20} = -1.4$ (*c* 3.2, CHCl_3); IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$) 3030, 2960, 2292, 1435, 1025, 1001, 694; **First isomer** $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 0.35-1.93 (m, 3H, BH_3), 1.13 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, C- CH_3), 1.93 (1H, bs, OH), 2.39 (3H, d, $^3J_{\text{PH}} = 7.81$, N- CH_3), 2.65 (2H, m, CH_2), 4.03 (1H, m, CHN), 4.84 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$, CHO), 7.21-7.30 (20H, m); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 13.48, 30.48, 53.44, 58.09, 78.61, 126.75, 127.75-129.39, 130.42-131.0, 131.99 (d, $J_{\text{PC}} = 10.76$); **Second isomer** $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 0.35-1.93 (m, 3H, BH_3), 1.19 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, C- CH_3), 1.54 (1H, bs, OH), 2.41 (3H, d, $^3J_{\text{PH}} = 7.81$, N- CH_3), 2.65 (2H, m, CH_2), 4.23 (1H, m, CHN), 4.76 (1H, d, $J = 6.1$, CHO), 7.21-7.30 (20H, m); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 13.88, 30.95, 54.66, 58.23, 78.69, 126.34, 127.75-129.39, 130.42-131.0, 133.36 (d, $J_{\text{PC}} = 10.76$); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) -26 (d, $^1J_{\text{BP}} = 76.8$), +71.3 (br s); HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{BNNaOP}_2$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 508.2106; found: 508.2101; Anal. calcd (%) for $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{BNOP}_2$: C, 71.77; H, 7.06; N, 2.89; found: C, 71.82; H, 7.09; N, 3.02.

Preparation of the (Rp)-(+)-diphenylphosphino)-methylphenylphosphino-methane borane **183**

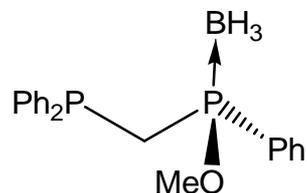


In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, solution of **174** (1.674 g, 4.45 mmol) was stirred with an HCl solution in toluene (44 mL, 0.25 N, 11 mmol) for 1 h at room temperature. precipitated solid was filtered off using micropore filter and esulted solution was concentrated to 15 mL. To this mixture cooled at -78°C, 5 mL (8 mmol) of MeLi (1,6 M in hexane) were added. The resulting solution was allowed to warm slowly without removing of cooling bath and hydrolysed after 2 h at 0°C. The mixture was washed with water and extracted into CH_2Cl_2 . The combined organic layers were extracted, dried over MgSO_4 , and then concentrated. The residue was purified by liquid chromatography using hexane:AcOEt / 10:1 as eluent.

Yield = 46%, white solid (crystallysed in *i*PrOH); $R_f = 0.24$ (hexane:AcOEt / 10:1); mp = 87°C; $[\alpha]_D^{20} = 0.4$ (*c* 1.8, CHCl_3); IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$) 3054, 2939, 2387, 2352, 1435, 1069, 1060; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 1.45 (3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10$, CH_3), 2.52 (2H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10$, CH_2), 7.17-7.28 (13H, m, Arom.), 7.54-7.61 (2H, m, Arom.); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 10.96 (d, $J_{\text{PC}} = 39.6$, CH_3), 27.08 (t, $J_{\text{PC}} = 31.9$, CH_2), 128.52 (C arom.), 129.06 (C arom.), 130.09 (C arom.), 131.21 (C arom.), 131.40 (C arom.), 131.49 (C arom.), 132.75 (C arom.), 137.80 (C arom.); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) -26.38(d, $^1J_{\text{BP}} = 46.9$), 10.43 (br t, $J = 52.6$); HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BNaP}_2$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 359.1264; found 359.1260; Anal. calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BP}_2$: C 71.46, H 6.90, found: C 71.42, H 7.05.

The enantiomeric excess of the methyl (diphenylphosphinomethyl)methylphenylphosphine borane **183** was determined by HPLC analysis on a Chiralpak AD, eluent: hexane/iPrOH 95:5, 0.7 mL/min, $t_R = 10.9$ (*R*) and 13.9 (*S*) min.

Preparation of the (*Sp*)-(-) (diphenylphosphino)-(methoxy-phenyl-phosphinito-borane **184**

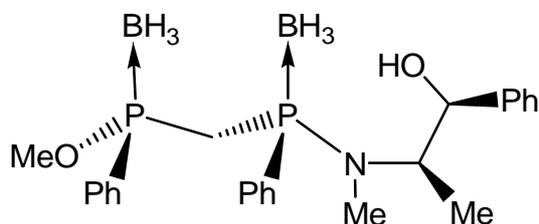


In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, solution of the aminophosphine borane **174** (1.158 g, 3.3 mmol) and 0.3 mL of concentrated sulfuric acid in 25 mL of MeOH were stirred at room temperature overnight. The resulting solution was filtered through a short plug of silica, rinsed with CH₂Cl₂ and washed with water. The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using petroleum ether:AcOEt / 10:1 as eluent and the obtained solid was recrystallized in hexane.

Yield = 51%; white solid; $R_f = 0.33$ (petroleum ether:AcOEt / 10:1); mp = 65°C; $[\alpha]_D^{20} = +18$ (c 0.215, CHCl₃) for 17% e.e.; IR (ν cm⁻¹); 3058, 2945, 2846, 2384, 1483, 1438, 1116, 1064, 1026, 1001 ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.75 (3H, br m, BH₃), 2.78 (1H, ddd, $J = 14.6, 14.6, 19.7$, CH₂), 2.80 (1H, ddd, $J = 14.6, 14.6, 19.7$, CH₂), 3.55 (3H, d, $J = 12.1$, OCH₃), 7.29-7.43 (12H, m, Arom.), 7.50 (1H, m, Arom.), 7.73-7.76 (2H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 31.08 (dd, $J = 33.2, 38.5$, CH₂), 54.09 (OCH₃), 128.47 (*C* arom.), 128.93 (*C* arom.), 130.91 (d, $J_{PC} = 10.34$, *C* arom.), 131.96 (*C* arom.), 132.43 (*C* arom.), 132.69 (*C* arom.), 132.89 (*C* arom.), 138.02 (*C* arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) -27.49 (d, ¹ $J_{BP} = 51$), 116.30 (br s); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₂₀H₂₃BNaOP₂ [M+Na⁺]: 375.1210; found 375.1230; Anal. calcd (%) for C₂₀H₂₃BOP₂: C 68.21, H 6.58, found: C 68.13, H 6.67

The enantiomeric excess of the methyl (diphenylphosphino borane methyl)phenyl phosphinite borane **184** was determined by HPLC analysis on a Chiralpak AD, eluent: hexane/iPrOH 95:5, 0.7 mL/min, 40°C, $t_R = 7.0$ (*S*) and 9.4 (*R*) min.

Preparation of the (+)-(*Rp*)-N-methyl-N-[(1*R*,2*S*)(1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-2-propyl)] amino [(methyl phenylphosphinito borane) methyl]phenylphosphine borane **186**

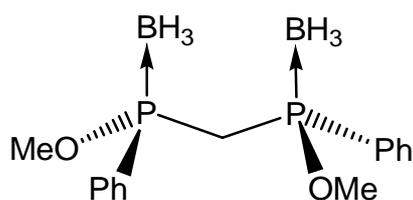


In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum to a solution of methyl (methylphenylphosphinite borane) **189** (400 mg, 2.5 mmol) in 2 mL of THF at -78°C was added dropwise *t*-BuLi (1.5 mL, 1.7 M in pentane, 2.5 mmol). The mixture was slowly allowed to -30°C. At this temperature a solution of oxazaphospholidine borane **173** (0.71 g, 2.5 mmol) in 5 mL of THF was added dropwise. The resulted mixture was allowed to warm slowly without removing of cooling bath and hydrolysed after 2 h at RT. The solution was washed with water and extracted with CH₂Cl₂.

The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using toluene: AcOEt / 8:2 as eluent. A inseparable mixture of diastereoisomers was obtained with ratio 70/30.

Yield = 90%; colorless oil; R_f = 0.4 (toluene:AcOEt / 80:20); [α]²⁰_D = +12 (*c* 2.7, CHCl₃); IR (ν cm⁻¹) 3060-2945, 2389, 1453, 1171, 1064, 1023, 957; **First isomer:** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.75 (6H, m, BH₃), 1.02 (3H, d, ³J_{HH} = 7.0, CH₃), 1.97 (1H, s, OH), 2.51 (2H, m, CH₂), 2.56 (3H, d, ³J_{PH} = 8.4, NCH₃), 3.64 (3H, d, ³J_{PH} = 12.5, OCH₃), 4.04 (1H, m, NCH), 5.03 (1H, d, ³J_{HH} = 4.2, OCH), 7.13-7.78 (15H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.9 (d, J_{PC} = 2.6, CH₃), 30.7 (d, J_{PC} = 3.2, CH₂), 54.6 (d, J_{PC} = 2.4, NCH₃), 58.7 (s, OCH₃), 77.8 (d, J_{PC} = 4.0, OCH), 126.0 (*C* arom.), 128.3-128.8 (*C* arom.), 130.4-131.2 (*C* arom.), 132.3 (*C* arom.); **Second isomer:** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.75 (6H, m), 0.96 (3H, d, ³J_{HH} = 7.0, CH₃), 1.97 (1H, s, OH), 2.51 (2H, m, CH₂), 2.55 (3H, d, ³J_{PH} = 8.2, NCH₃), 3.50 (3H, d, ³J_{PH} = 12.5, OCH₃), 3.87 (1H, m, OCH), 4.85 (1H, d, ³J_{HH} = 4.6, OCH), 7.13-7.78 (15H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.9 (d, J_{PC} = 2.6, CH₃), 30.5 (d, J_{PC} = 3.2, CH₂), 54.2 (d, J_{PC} = 2.1, NCH₃), 58.6 (OCH₃), 77.4 (d, J_{PC} = 4.2, OCH), 126.0 (*C* arom.), 128.3-128.8 (*C* arom.), 130.4-131.2 (*C* arom.), 132.3; ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 65.4 (s), 111.9 (s); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₂₄H₃₅B₂NNaO₂P₂ [M⁺+Na]: 476.2221, found: 476.2215; Anal. calcd (%) for C₂₄H₃₅B₂NO₂P₂: C, 63.58; H, 7.73; N, 3.09; found: C, 63.38; H, 7.94; N, 3.04.

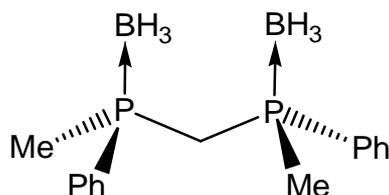
Preparation of the (Rp, Rp)-(+)-bis-(methoxyphenylphosphinito borane)methane **187**



In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, a solution of product **186** (1 mmol) and 1mmol of concentrated sulfuric acid in MeOH were stirred overnight at room temperature. The resulted solution was filtered through short plug of silica, rinsed with CH₂Cl₂ and washed with water. The combined organic layers were extracted, dried over MgSO₄, and then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using toluene as eluent. A inseparable mixture of diastereoisomers was obtained with ratio 70/30.

Yield = 56%; colorless oil; R_f = 0.45 (toluene); [α]²⁰_D = +9.9 (*c* 1.24, CHCl₃); IR (ν cm⁻¹) 3059, 2946, 2944, 2387, 1437, 1172, 1117, 1064, 1034, 914; **First isomer:** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.34-1.70 (6H, brq, ¹J_{BH} = 130, BH₃), 2.70 (2H, q, ²J_{PH} = 9.8, CH₂), 3.41 (6H, d, ³J_{PH} = 12.2, OCH₃), 7.05-7.68 (10H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 33.7 (t, J_{PC} = 31.2, CH₂), 54.2 (d, J_{PC} = 1.6, OCH₃), 128.2 (*C* arom.), 128.7 (d, J_{PC} = 11.2, *C* arom.), 129.0 (*C* arom.), 130.9 (d, J_{PC} = 11.9, *C* arom.), 131.5 (m, *C* arom.), 132.3 (d, J_{PC} = 2.2, *C* arom.); **Second isomer:** ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.34-1.70 (6H, brq, ¹J_{BH} = 130, BH₃), 2.70 (2H, q, ²J_{PH} = 9.8, CH₂), 3.55 (6H, d, ³J_{PH} = 12.5, OCH₃), 7.05-7.68 (10H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 34.1 (t, J_{PC} = 31.2, CH₂), 54.4 (d, J_{PC} = 1.6, OCH₃), 128.2 (*C* arom.), 128.6 (d, J_{PC} = 10.4, *C* arom.), 129.0 (*C* arom.), 130.6 (d, J_{PC} = 11.5, *C* arom.), 131.5 (m, *C* arom.), 132.2 (d, J_{PC} = 1.9, *C* arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 111.6 (q, ¹J_{PB} = 71.3); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 320 (5), 316 (30), 305 (36), 292 (17), 274 (14), 243 (35), 228 (66), 216 (95), 170 (22), 155 (45), 139 (66), 109 (100); Anal. calcd (%) for C₁₅H₂₄B₂O₂P₂: C 56.22, H 7.55, found: C 56.45, H 7.55.

Preparation of the (Sp, Sp)-(+)-bis-(methylphenylphosphino borane) methane **188**



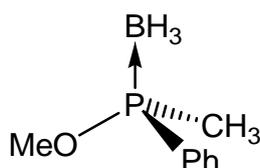
In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, a solution of product **187** (0.3 g, 0.95 mmol) in 2 mL of THF at -78°C was added dropwise MeLi (1.1 mL, 1.9 M, 2 mmol). The mixture was slowly allowed to room temperature and hydrolysed. The solution was washed with water and extracted into CH_2Cl_2 . The combined organic layers were extracted, dried over MgSO_4 , and then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using toluene:petroleum ether / 90:10 as eluent. A inseparable mixture of diastereoisomers was obtained with ratio 70/30.

Yield = 27%; colorless oil; $R_f = 0.51$ (toluene:petroleum ether / 90:10); $[\alpha]_D^{20} = +2.5$ (c 1.01, CHCl_3); IR (ν cm^{-1}) 3422, 2370, 2343, 1434, 1114, 1000, 910, 839; **First isomer:** ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.20-1.50 (6H, br, BH_3), 1.45 (6H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$, CH_3), 2.45 (2H, t, $^2J_{\text{PH}} = 16$, CH_2), 7.30-7.38 (4H, m, Arom.), 7.53-7.62 (4H, m, Arom.), 7.78-7.84 (2H, m, Arom.); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 11.25 (CH_3), 27.77 (t, $J_{\text{PC}} = 23.7$, CH_2), 127.72 (d, $J_{\text{PC}} = 10.02$, C arom.), 130.15 (d, $J_{\text{PC}} = 9.02$, C arom.), 130.49 (C arom.), 131.0 (C arom.); **Second isomer:** ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.20-1.50 (6H, br, BH_3), 1.75 (6H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$, CH_3), 2.45 (2H, t, $^2J_{\text{PH}} = 16$, CH_2), 7.30-7.38 (4H, m, Arom.), 7.53-7.62 (4H, m, Arom.), 7.78-7.84 (2H, m, Arom.); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 11.78 (CH_3), 27.77 (t, $J_{\text{PC}} = 23.7$, CH_2), 128.04 (d, $J_{\text{PC}} = 10.0$, C arom.), 130.49 (C arom.), 130.54 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$, C arom.), 131.0 (C arom.); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm) 9.26 (d, $^1J_{\text{BP}} = 72$); MS (EI) m/z (relative intensity) 287 (1), 284 (30), 273 (20), 227 (39), 200 (61), 184 (65), 149 (82), 109 (100), 91 (80); Anal. calcd (%) for $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{P}_2$: C 62.46, H 8.39, found: C 62.49, H 8.44.

Preparation of methyl phosphinite borane. General procedure.

In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was prepared a solution of aminophosphine borane **174** in anhydrous methanol. 1 equiv. of concentrated sulfuric acid dissolved in methanol was added. The mixture was stirred overnight and filtered on silica bed. Solvent was condensed and the residue was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were extracted, dried over MgSO_4 , and then concentrated. The analysis was carried out after purification by chromatography on a column of silica gel with toluene as eluent.

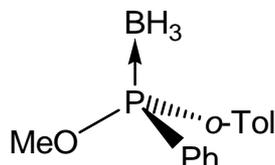
(Rp)-(+)-methyl methylphenylphosphinite of borane **189**



Yield = 74%; colorless liquid; $R_f = 0.71$ (toluene); $[\alpha]_D^{20} = +121$ (c 0.52, CHCl_3); IR (neat, ν cm^{-1}) 2830, 2930, 2970, 3040, 2320, 1410, 1430, 1290, 1115, 1060, 1030, 900; ^1H

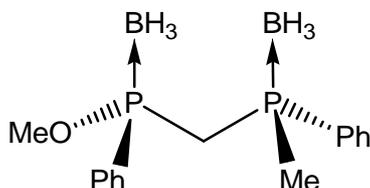
NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.20-1.42 (3H, qd, $J = 15.5$, $^1J_{\text{BH}} = 96$), 1.70 (3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$), 3.57 (3H, d, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$), 7.37-7.52 (3H, m), 7.65-7.78 (2H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 15.9 (d, $J_{\text{PC}} = 47.6$), 53.5, 128.6-148.8; ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +113.1 (q, $^1J_{\text{BP}} = 71$); MS (EI) m/z (relative intensity) 167 (9), 154 (100), 139 (52), 123 (20), 109 (21), 77 (20), 43 (21), 40 (25); Anal. calcd (%) for C₈H₁₄OBP: C, 57.14; H, 8.33; found: C, 57.03; H, 8.33.

(Sp)-(-) methyl phenyl-*o*-tolylphosphinite borane **192**



Yield = 70%; colorless oil, $R_f = 0.77$ (toluene); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.51$ (c 5.36, CHCl₃); IR (KBr, ν cm⁻¹) 2943, 2841, 2391, 1592, 1457, 1437, 1285, 1137, 1064; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.48-1.58 (3H, l), 2.25 (3H, s), 3.72 (3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 12$), 7.19-7.23 (1H, m), 7.32-7.41 (1H, m), 7.41-7.52 (4H, m), 7.62-7.67 (2H, m), 7.70-7.93 (1H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 21.17, 53.70, 125.59-141.74; ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) 109.1 (q, $^1J_{\text{BP}} = 75$); MS (EI) m/z (relative intensity) 230 (100), 215 (80), 199 (30), 91 (30); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₁₄H₁₈OBP [M]: 241.0953; found: 241.0952 Anal. calcd (%) for C₁₄H₁₈OBP: C 68.81, H 7.43; found: C 69.02, H 7.51.

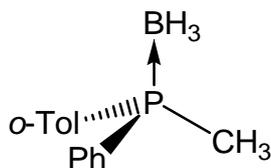
Preparation of the (1*S*, 3*S*)-(+)-(methylphenylphosphino borane)-(methoxyphenyl phosphinito borane) methane**190**



A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged 1 mmol of (*Rp*)-(+)-methyl methylphenylphosphinite borane **189** in 2 mL of THF. The solution was cooled to -78°C and 1 mmol of *sec*-BuLi (1.4 M in cyclohexane) was added. After 15 min at -78°C, the solution was stirred 1 hour between -40°C and -30°C before adding (*Rp*)-(+)-methyl methylphenylphosphinite borane **189** (1 mmol). The mixture was slowly allowed to room temperature in 2 hours. After hydrolysis, the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂, and the combined extracts were dried over MgSO₄, then concentrated. The residue was purified by chromatography on a column of silica gel with toluene:petroleum ether / 8:2 as eluent.

Yield = 38%; colorless oil, $R_f = 0.24$ (toluene:petroleum ether / 80:20); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +70$ (c 0.54, CHCl₃); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3057, 2945, 2385, 2254, 1438, 1173, 1115, 1064, 1034; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0-1.5 (6H, br, BH₃), 1.83 (3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$, CH₃), 2.60 (2H, m, CH₂), 3.61 (3H, d, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$, OCH₃), 7.25-7.50 (6H, m, Arom.), 7.51-7.8 (4H, m, Arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.39 (d, $J_{\text{PC}} = 39$, CH₃), 30.19 (dd, $J_{\text{PC}} = 23$, $J_{\text{PC}} = 32$, CH₂), 54.01 (OCH₃), 127.29 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$, C arom.), 127.64 (d, $J_{\text{PC}} = 5.7$, C arom.), 127.78 (d, $J_{\text{PC}} = 5.86$, C arom.), 128.02 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$, C arom.), 129.52 (d, $J_{\text{PC}} = 11.7$, C arom.), 130.28 (d, $J_{\text{PC}} = 9.76$, C arom.), 130.48 ($J_{\text{PC}} = 2.3$, C arom.), 1331.34 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$, C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +7.70 (d, $^1J_{\text{BP}} = 64.6$), +112.7 (d, $^1J_{\text{BP}} = 73.9$); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₁₅H₂₄B₂NaOP₂ [M+Na⁺]: 327.1381; found: 327.1360; Anal. calcd (%) for C₁₅H₂₄O₂P₂: C, 59.21; H, 7.89; found: C, 59.54; H, 8.09

Preparation of the (Rp)-(-) methylphenyl-*o*-tolylphosphine borane **193**

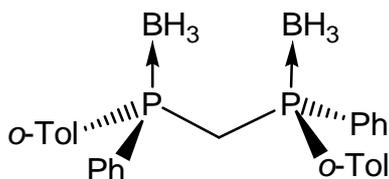


A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged 1 mmol of methyl phenyl-*o*-tolylphosphinite borane of methyl **192** in 1 mL of THF. The solution was cooled to -78°C and 1 mmol of methyllithium was added dropwise under stirring. The mixture was slowly allowed to 0°C . After hydrolysis, the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 and the combined extracts were dried over MgSO_4 , then concentrated. The residue was purified by chromatography on a column of silica gel with toluene/hexane as eluent.

The enantiomeric excess was determined by HPLC (Chiralcel OK, Hexane/*i*PrOH 80:20, 1 mL/min, $\lambda = 254$ nm, $t_{\text{R}}(R) = 11.1$ min, $t_{\text{R}}(S) = 14.4$ min).

Yield = 73%; oil, $R_{\text{f}} = 0.26$ (toluene:petroleum ether 50:50); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31.1$ (c 0.8, CHCl_3); IR (KBr, ν cm^{-1}) 3058, 2367, 2339, 1592, 1454, 1437; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.3-1.4 (3H, brs), 1.87 (3H, d, $^2J_{\text{PH}} = 10$), 2.23 (3H, s), 7.24-7.41 (1H, m), 7.43-7.63 (6H, m), 7.67-7.95 (2H, m); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 12.48 (d, $J_{\text{PC}} = 42$), 125.84-132.39; ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm) +10.5 (d, $^1J_{\text{BP}} = 71$); MS (EI) m/z (relative intensity) 214 (100), 199 (90), 165 (90), 121 (100), 103 (80), 91 (100), 77 (80); HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BP}$ [M]: 227.1004; found: 227.1006; Anal. calcd (%) for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BP}$: C, 73.64; H, 7.95; found: C, 73.89; H, 7.94.

Preparation of the (Rp, Rp)-(+)-bis-(phenyl-*o*-tolylphosphino borane) methane **194**

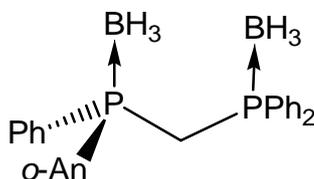


A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged with 2 mmol of (*Rp*)-methylphenyl-*o*-tolylphosphine borane **193** in 4 mL of THF. The solution was cooled to -78°C and 2 mmol of *sec*-BuLi (1.6M in cyclohexane) was added. After 15 min at -78°C , the solution was stirred 1 hour between -40°C and -30°C before adding (*Sp*)-methyl phenyl-*o*-tolylphosphinite borane of methyl **192** (1 mmol). The mixture was slowly allowed to room temperature in 2 hours. After hydrolysis, the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 , and the combined extracts were dried over MgSO_4 , then concentrated. The residue was purified by chromatography on a column of silica gel with toluene/hexane as eluent.

Yield = 70%; colorless oil, $R_{\text{f}} = 0.42$ (hexane:AcOEt / 80:20); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21$ (c 0.71, CHCl_3); IR (KBr, ν cm^{-1}) 3060, 2390, 2362, 1594, 1480, 1454, 1436; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.02-1.70 (6H, br, BH_3), 2.19 (6H, s, CH_3), 2.60 (1H, m, CH_2), 3.01-3.18 (1H, m, CH_2), 7.52 (10H, m, Arom.), 7.56-7.65 (8H, m, Arom.); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 20.35, (CH_3), 33.34 (d, $J_{\text{PC}} = 31.6$), 125.47-132.62 (C arom.), 142.60 (C arom.); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ

(ppm) +15.86 (br); MS (EI) m/z (relative intensity) 436 (1), 416 (7), 363 (5), 349 (15), 335 (14), 214 (20), 199 (30), 183 (20), 177 (10), 165 (18), 121 (35), 103 (60), 91 (100), 77 (70); Anal. calcd (%) for $C_{27}H_{32}B_2P_2$: C, 73.64; H, 7.27; found: C, 73.41; H, 7.40.

Preparation of the (Sp)-(-) (diphenylphosphino borane)-(o-anisylphenylphosphino borane)methane **197** and **198**.



First method **197**

In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, to a solution of methyldiphenylphosphine borane (161 mg, 0.81 mmol) in 2 mL of THF at -78°C was added dropwise *t*-BuLi (0.81 mL, 0.81 mmol, 1.0 M in pentane). The resulted mixture was stirred between -30°C to -40°C for 1 h and then cooled to -78°C . At this temperature, a freshly prepared toluene solution of (*R*)-*o*-anisylchlorophenylphosphine borane complex **199a** (0.7 mmol) was added dropwise. The resulting mixture was allowed to warm slowly without removing of cooling bath in 2 h. $\text{BH}_3\text{Me}_2\text{S}$ (0.65 mL, 6.8 mmol) was added and stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was hydrolysed. The solution was washed with water and extracted with CH_2Cl_2 . The combined extracts were dried over MgSO_4 , then concentrated. The residue was then purified by liquid chromatography using EP:AcOEt / 5:1 as eluent.

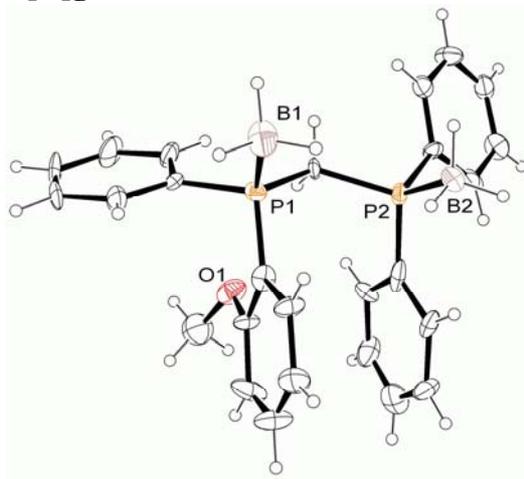
The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralpack AD Daicel column, eluent: hexane /*i*-PrOH 90/10, 1 mL/min, $\lambda = 205$ nm, 20°C , t_R (*R*) = 22.1 min, t_R (*S*) = 31.5 min.

Yield = 18%; white needle crystals; $R_f = 0.20$ (EP:AcOEt / 80:20); mp = 172°C ; $[\alpha]_D^{20} = -0.02$ (c 0.5, CHCl_3); IR (solid) (ν cm^{-1}): 3058, 2839, 2370, 2340, 1590, 1479, 1435, 1059; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.67 (6H, brd, $^1J_{\text{BH}} = 110$, BH_3), 3.10 (1H, ddd, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$, $^2J_{\text{PH}} = 12.7$, $^2J_{\text{PH}} = 21.8$, CH_2), 3.67 (3H, s, CH_3), 3.75 (1H, ddd, $^2J_{\text{HH}} = 9.5$, $^2J_{\text{PH}} = 14.7$, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$, CH_2), 6.70 (1H, dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.1$, Ar), 6.88 (1H, m, Ar), 7.22-7.34 (10H, m, Ar), 7.41-7.55 (7H, m, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 21.4 (t, $J_{\text{PC}} = 26$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}$), 55.2 (OCH_3), 111.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$, C_{arom}), 114.4 (d, $J_{\text{PC}} = 53$, C_q), 121.3 (d, $J_{\text{PC}} = 14$, C_{arom}), 126.3 (d, $J_{\text{PC}} = 56$, C_q), 128.2-128.7 (C_{arom}), 130.3 (d, $J_{\text{PC}} = 53$, C_q), 130.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 2.3$, C_{arom}), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$, C_{arom}), 131.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3$, C_{arom}), 136.9 (d, $J_{\text{PC}} = 17$, C_{arom}), 161.6 (s, C_{arom}); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm): +13.3 (d, $^1J_{\text{PB}} = 47$), + 15.4 (d, $^1J_{\text{BP}} = 44$); MS (EI) (CH_2Cl_2) m/z (relative intensity) 415 ($\text{M}^+ + \text{H} - 2\text{BH}_3$; 95), 427 ($\text{M}^+ - \text{H} - \text{BH}_3$; 100), 439 (59), 443 ($\text{M}^+ + \text{H}$; 23); Anal. calcd (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{OP}_2$: C, 70.59; H, 6.79; found: C, 70.71; H, 6.94.

Second method **198**

A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged with 0.10 g of the methyldiphenylphosphine borane (0.47 mmol, 3 equiv.) in 1.5 mL of THF, and cooled to 0°C . 0.35 mL of *n*-BuLi (1.35 M in hexane, 0.47 mmol, 3 equiv.) was added dropwise. The reaction was maintained at this temperature for 30 min, then the cooling bath was removed and the reaction stirred at room temperature for 90 min. After cooling at -78°C , a freshly prepared toluene solution of the (*R*)-*o*-anisylchlorophenylphosphine borane complex **199a** (0.16 mmol, 1 equiv.), was then added

dropwise under stirring to the anion solution. The mixture was slowly allowed to room temperature overnight. After hydrolysis, the aqueous layer was extracted with 3 x 30 mL of CH₂Cl₂, and the combined extracts were dried over MgSO₄, then concentrated. The residue was purified by chromatography on a short column of silica gel using EP:AcOEt / 5:1 as eluent, to give the diphosphine as diborane complex. The diphosphine diborane was recrystallized in CH₂Cl₂, by slow diffusion of heptane, affording enantiomerically pure white needle crystals: yield: 47%; $[\alpha]_D^{20} = -47$ (c 0.5, CHCl₃) for 99% e.e.



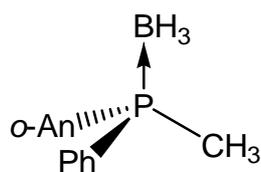
Preparation of the phosphine boranes from the chlorophosphine boranes.

General procedure:

In a 50 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was introduced 2 mmol of the aminophosphine borane **174**. A solution of HCl in toluene (0.38 M, 11.0 mL, 4.2 mmol, 2.1 equiv.) was next added under stirring at room temperature, without previous dissolution of **174**. After 1 h, the precipitate of ephedrine hydrochloride was filtered off with a Millipore 4 μ m filter, and the excess HCl was removed by several vacuum/argon cycles. The toluene solution of chlorophosphine borane **199** obtained was used without further purification.

Then, this solution of **199** was cooled at -78°C and MeLi (0.87 M, 5.7 mL, 5 mmol, 2.5 equiv.) was added. The reaction mixture was let to warm to RT during 1 h, and hydrolysed with water. The organic phase was removed and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂, and the combined extracts were dried over MgSO₄, then concentrated. The residue was purified by chromatography on a short column of silica gel with toluene/petroleum ether: 7/3 as eluent, to give the phosphine borane **200**. It was recrystallized in a mixture of isopropyl alcohol/hexane, affording enantiomerically pure phosphine borane as white needle crystals.

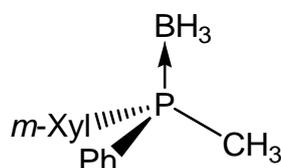
(Rp)-(-)-o-anisylmethylphenylphosphine borane **200a**



The enantiomeric excess was determined by HPLC analysis on a Chiralcel OK, Hexane/iPrOH 80:20, 1 mL/min, 40°C, $\lambda = 254$ nm, t_R (R) = 11.1 min, t_R (S) = 21.4 min.

Yield = 90%; White crystals; mp = 76-77°C; $[\alpha]_D^{25} = -25.8$ (c = 1.3, CH₃OH) for e.e. > 99%; R_f = 0.55 (toluene); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3060 (C-H), 3000-2840 (C-H), 2380 (B-H), 1590, 1580, 1480, 1460, 1430, 1280, 1250, 1180, 1135, 1110, 1060, 1020; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.40-1.50 (q, 3H, ³J_{BH} = 88, BH₃), 1.94 (d, 3H, ²J_{PH} = 10.6, P-CH₃), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 6.88 (dd, 1H, J = 8.3, J = 3.4, H arom *o*-An), 7.05 (t, 1H, J = 7.4, H arom. *o*-An), 7.33-7.56 (m, 4H, H arom), 7.56-7.69 (m, 2H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 10.7 (d, ¹J_{PC} = 42.3, P-CH₃), 55.4 (OCH₃), 129.1 (d, J_{PC} = 11.0, Carom), 111.6 (d, J_{PC} = 4.9, Carom), 119.3 (d, J_{PC} = 62.6, C arom.), 120.8 (d, J_{PC} = 10.9, C arom.), 128.1 (d, J_{PC} = 10.9, C arom.), 131.1 (d, J_{PC} = 11.6, C arom.), 131.3 (d, J_{PC} = 2.4, C arom.), 132.0 (d, J_{PC} = 66.1, C arom.), 133.9 (d, J_{PC} = 11.2, C arom.), 134.1 (d, J_{PC} = 1.7, C arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +9.2 (q, ¹J_{PB} = 66.1); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 230 (M⁺-BH₃, 100), 119 (43), 183 (35), 91 (57); Anal. Calcd for C₁₄H₁₈BOP (244.0769): C 68.89, H 7.43; found: C 68.96, H 7.59.

(R_p)-(-)-methylphenyl-*m*-xylylphosphine borane **200b**



The enantiomeric excess was determined by HPLC analysis on a Chiralcel OJ, Hexane/iPrOH 90:10, 1 mL/min, $\lambda = 254$ nm, t_R (R) = 11.1 min, t_R (S) = 14.8 min.

Yield = 99%; colorless oil; $[\alpha]_D^{25} = -9.9$ (c = 0.57, CHCl₃) for e.e. > 99%; R_f = 0.70 (toluene); IR (KBr, ν cm⁻¹) 3074-2852 (C-H), 2380 (B-H), 1604, 1548, 1459, 1271, 1134, 825, 735; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.56-1.48 (q, 3H, ³J_{BH} = 96, BH₃), 1.86 (d, 3H, ²J_{PH} = 10.2, P-CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 7.14 (br, 1H, H arom), 7.29 (d, 2H, J = 11.1, H arom.), 7.42-7.54 (m, 3H, H arom), 7.65-7.81 (m, 2H, H arom.); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 11.9 (d, ¹J_{PC} = 40.2, P-CH₃), 21.3 (CH₃), 128.8 (d, J_{PC} = 10.5, Carom), 129.3 (d, J_{PC} = 9.7, Carom), 130.4 (d, J_{PC} = 22.5, Cq arom.), 131.0 (d, J_{PC} = 2.6, C arom.), 131.7 (d, J_{PC} = 9.7, C arom.), 133 (d, J_{PC} = 2.6, C arom.), 138.5 (d, J_{PC} = 10.5, Cq arom.); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm) +9.4 (q, ¹J_{PB} = 68.9); MS (EI) *m/z* (relative intensity) 265 (M⁺ + Na, 100), 281 (18); HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₁₅H₂₀BNaP [M+Na⁺]: 265.1288; found: 265.1278; Anal. Calcd for C₁₅H₂₀BP (242.109): C 74.41, H 8.33; found: C 74.04, H 8.34.

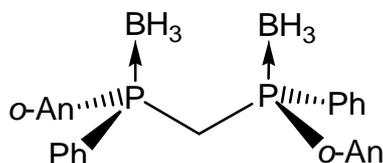
Preparation of the bis(phosphino)methane borane **201**.

General procedure:

A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged with 1.08 g of the phosphine borane **200** (4.40 mmol, 3 equiv.) in 10 mL of THF, and cooled to 0°C. 2.8 mL of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 4.40 mmol, 3 equiv.) was added dropwise. The reaction was maintained at this temperature for 30 min, then the cooling bath was removed and the reaction stirred at room temperature for 90 min. After cooling at -78°C, a freshly prepared toluene solution of the chlorophosphine borane **199** (1.47 mmol, 1 equiv.), was then added dropwise under stirring to the anion solution. The mixture was slowly allowed to room temperature overnight. After hydrolysis, the aqueous layer was extracted with 3 x 30 mL of CH₂Cl₂, and the combined extracts were dried over MgSO₄, then concentrated. The residue was purified by chromatography on a short column of silica gel with toluene as eluent, to give the diphosphine as diborane complex. It was recrystallized in

CH₂Cl₂, by slow diffusion of heptane, affording diastereomerically and enantiomerically pure white needle crystals.

(R,R)-bis(o-anisylphenylphosphino)methane borane 201a.



Yield = 80%; mp = 187°C; R_f = 0.33 (toluene); [α]_D²⁰ = + 45 (c 0.5, CHCl₃) for 99% ee; IR (solid) (cm⁻¹) 3019-2942, 2408, 1589, 1479, 1458, 1435, 1152, 1277, 1152, 1061, 1017; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.2 (6H, m, ¹J_{BH} = 116 Hz, BH₃), 3.53 (6H, s, OCH₃), 3.54 (2H, 2d, ²J_{HH} = 13.9 Hz, ²J_{PH} = 11.6 Hz, CH₂), 6.65 (2H, dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{PH} = 2.9 Hz, Ar), 6.83 (2H, t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar), 7.09-7.21 (6H, m, Ar), 7.28-7.37 (6H, m, Ar), 7.53-7.64 (2H, dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{PH} = 14.8 Hz, Ar); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 18.5 (t, J_{PC} = 28 Hz, CH₂), 55.2 (OCH₃), 111.0 (d, J_{PC} = 4 Hz, C_{arom}), 114.0 (d, J_{PC} = 54 Hz, C_q), 121.0 (d, J_{PC} = 14 Hz, C_{arom}), 128.3 (d, J_{PC} = 10 Hz, C_{arom}), 130.2 (d, J_{PC} = 2 Hz, C_{arom}), 130.6 (d, J_{PC} = 10 Hz, C_{arom}), 132.5 (d, ¹J_{PC} = 60 Hz, C_q), 134.5 (d, J_{PC} = 2 Hz, C_{arom}), 137.3 (d, J_{PC} = 18 Hz, C_{arom}), 162.0 (d, J_{PC} = 3 Hz, C_{arom}), ³¹P NMR (CDCl₃) δ: +13.5 (m, ¹J_{PB} = 34 Hz). HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₂₇H₃₂B₂NaO₂P₂ [M+Na⁺]: 495.1961; found: 495.1956. Anal. calcd (%) for C₂₇H₃₂B₂O₂P₂·0.9CH₂Cl₂: C 60.70, H 6.17; found: C 60.96, H 6.30.

The diastereomeric and enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralpak AD Daicel column, eluent: hexane/i-PrOH 9:1, 1 mL/min, λ = 254 nm; (R,R), t_R = 52 min; (S,S)-enantiomer t_R = 9 min; (R,S), t_R = 26 min.

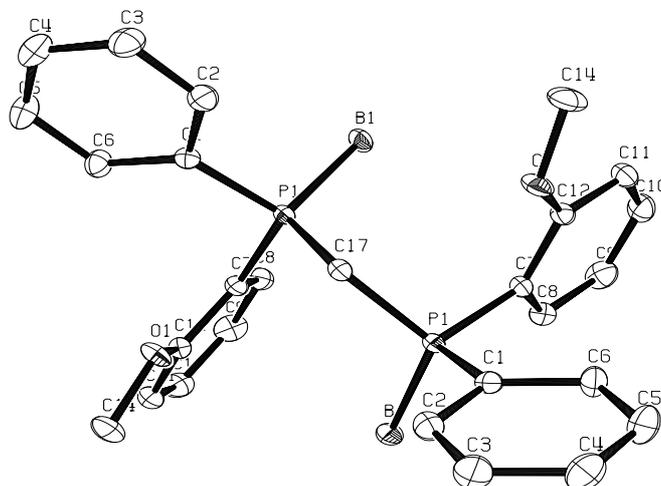


Table 2. Crystal data and structure refinement for **201a**.

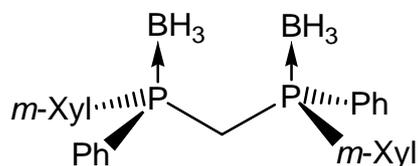
Compound	201a
Formula	C ₂₇ H ₃₂ B ₂ O ₂ P ₂ ·CH ₂ Cl ₂
M	557.02
T; K	115(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2
a; Å	17.5035(3)
b; Å	7.7139(2)
c; Å	12.3608(3)

β ; deg	119.452(2)
V ; Å ³	1453.27(6)
Z	2
$F(000)$	584
D_{calc} ; g/cm ³	1.273
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ ; Å	0.71073
μ ; mm ⁻¹	0.357
Crystal size; mm ³	0.45 x 0.25 x 0.20
$\sin(\theta) / \lambda$ max; Å ⁻¹	0.65
Index ranges	h:-22; 22 k:-9; 10 l:-16; 15
RC = Refl. Collected	2866
IRC = independent RC	2866
IRCGT = IRC and [$I > 2\sigma(I)$]	2803
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2866 / 1 / 168
R for IRCGT	$R1^a = 0.0235$, $wR2^b = 0.0566$
R for IRC	$R1^a = 0.0244$, $wR2^b = 0.0572$
Absolute structure parameter	0.00(5)
Goodness-of-fit ^c	1.042
Largest diff. peak and hole; e.Å ⁻³	0.209 and -0.220

^a $R1 = \sum (| |F_o| | - |F_c| |) / \sum |F_o|$.

^b $wR2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum [w (F_o^2)^2]]^{1/2}$ where $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.79 * P + (0.0167 * P)^2]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$ Goodness of fit = $[\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$.

Preparation of the (*R,R*)-(+)-bis(phenyl-*m*-xylylphosphino)methane **201b**.



Yield = 70%; mp = 154°C; $R_f = 0.1$ (toluene:EP / 1:1); $[\alpha]_D^{20} = +26$ (c 0.5, CHCl₃) for 99% e.e.; IR (solid) (cm⁻¹) 3057-2860, 2384, 1437, 1136, 1060. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0.75-1.15 (6H, m, ¹ J_{BH} = 116, BH₃), 2,17 (6H, s, CH₃), 3,14 (2H, t, ² J_{PH} = 10,75, CH₂), 6,83 (2H, s, Ar), 7,11 (6H, d, ³ J_{HH} = 12, Ar), 7,39-7,23 (6H, m, Ar), 7,61-7,48 (4H, m, Ar); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 21.2 (CH₃), 23.6 (t, J_{PC} = 26, CH₂), 127.0 (d, J_{PC} = 61, C_q), 128.6 (d, J_{PC} = 10, C_{arom}), 129.5 (s, C_q), 130.3 (d, J_{PC} = 10, C_{arom}), 131.2 (d, J_{PC} = 2, C_{arom}), 132.4 (d, J_{PC} = 10, C_{arom}), 133.2 (d, J_{PC} = 2, C_{arom}), 138.1 (d, ¹ J_{PC} = 11, C_q); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm): +14,4 (m). HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for C₂₉H₃₆B₂NaP₂ [$M + \text{Na}^+$]: 491.2371; found: 491.2362. Anal. calcd (%) for C₂₉H₃₆B₂P₂: C 74.36, H 7.69; found: C 74.11, H 8.15.

The diastereomeric and enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD-H Daicel column, eluent: hexane/*i*-PrOH 98:2, 0.25 mL/min, $\lambda = 254$ nm; (*R,R*), $t_R = 35$ min; (*S,S*)-enantiomer $t_R = 37$ min; (*R,S*), $t_R = 26$ min.

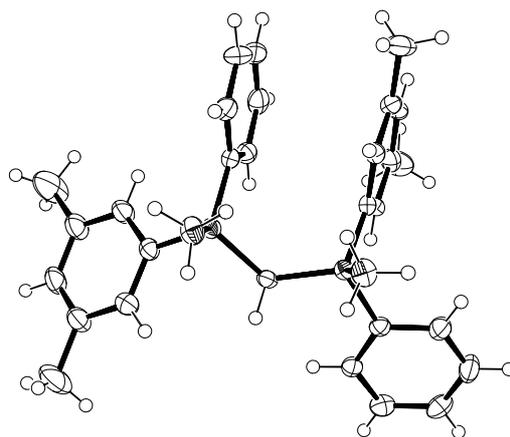


Table 3. Crystal data and structure refinement for **201b**.

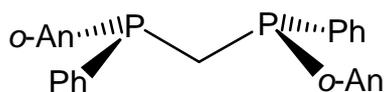
Identification code	08cs03bsg
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ B ₂ P ₂
Formula weight	936.28
Temperature	115(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 12.346(5) Å alpha = 90.000(5) deg. b = 18.590(5) Å beta = 110.583(5) deg. c = 12.837(5) Å gamma = 90.000(5) deg.
Volume	2758.2(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.127 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.172 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.5 x 0.25 x 0.075 mm
Theta range for data collection	1.97 to 27.48 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 24, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	11357 / 11357 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.48	99.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11357 / 1 / 608
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0970
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1062
Absolute structure parameter	0.01(6)
Largest diff. peak and hole	0.269 and -0.274 e.Å ⁻³

Decomplexation of the diphosphine diboranes into free bis(phosphino)methanes **202**.

General procedure:

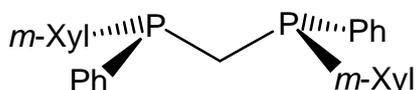
The diphosphine diborane **201** (0.11 mmol) was placed in a three-necked flask fitted with a reflux condenser, a magnetic stirrer, and an argon inlet. A solution of DABCO (0.44 mmol) in toluene (4 mL) was added, and the flask was purged three times with argon. The mixture was heated to 50 °C for 12 h and the crude product was rapidly filtered off on a neutral alumina column (15 cm height, 2 cm diameter) using a degassed toluene/AcOEt (9 : 1) mixture as eluent. After removal of the solvent, the free ligand **202** was obtained quantitatively and used without further purification

(R,R)-(-)-bis(o-anisylphenylphosphino)methane 202a



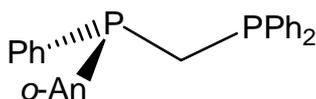
$R_f = 0.45$ (toluene; CCM silicagel, flash chromatography on neutral alumina gel); $[\alpha]_D^{20} = -48$ (c 0.5, CHCl_3) for 99% ee; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 2.82 (2H, s, CH_2), 3.64 (6H, s, OCH_3), 6.70 (2H, d, $J=8.19$ Ar), 6.79 (2H, t, $J=7.24$, Ar), 6.97-7.04 (2H, m, Ar), 7.08-7.23 (2H, m, Ar), 7.24-7.29 (6H, m, Ar), 7.47-7.55 (4H, m, Ar); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 22.2 (t, $J_{\text{PC}} = 22$ Hz, CH_2), 54.3 (OCH_3), 109.1 (s, C_{arom}), 119.7 (s, C_{arom}), 126.9 (t, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C_q), 127.1 (t, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C_{arom}), 127.4 (s, C_{arom}), 128.9 (s, C_{arom}), 131.5 (t, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C_{arom}), 132.4 (t, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C_{arom}), 136.3 (t, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, C_q), 159.8 (t, $J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, C_q); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ : -30.6. HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}_2$ [M^+]: 445.1481; found: 445.1497.

(R,R)-(-)-bis(phenyl-m-xylylphosphino)methane 202b



$R_f = 0.87$ (toluene; CCM silicagel flash chromatography on neutral alumina gel); $[\alpha]_D^{20} = -3.0$ (c 0.5, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.21 (12H, s, CH_3), 2.70 (2H, t, $J=1.01$, CH_2), 6.84 (2H, s, Ar), 6.96-6.94 (4H, t, $J=3.28$, Ar), 7.22-7.18 (6H, m, Ar), 7.39-7.32 (4H, m, Ar). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 21.3 (s, CH_3), 27.8 (t, $J_{\text{PC}} = 2.30$, CH_2), 77.2 (C_{arom}), 128.2 (t, $J_{\text{PC}} = 3.31$, C_{arom}), 128.5 (s, C_{arom}), 130.6 (t, $J_{\text{PC}} = 10.0$, C_{arom}), 132.8 (t, $J_{\text{PC}} = 10.0$, C_{arom}), 137.7 (t, $J_{\text{PC}} = 3.8$, C_q), 138.2 (t, $J_{\text{PC}} = 2.7$, C_q), 139.2 (t, $J_{\text{PC}} = 3.9$, C_q); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): -22.5 (s). HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NaP}_2$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 463.1715; found: 463.1691

(Sp)-(+)(diphenylphosphinomethyl)-o-anisylphenylphosphine 247



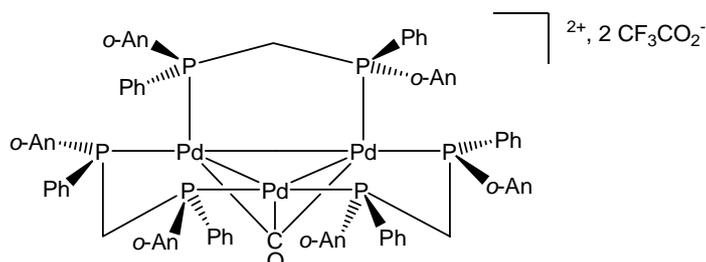
$R_f = 0.57$ (toluene; CCM silicagel flash chromatography on neutral alumina gel); $[\alpha]_D^{20} = +10$ (c 0.5, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.62 (1H, dt, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$, $^2J_{\text{PH}} = 13.3$, CH_2), 2.88 (1H, dd, $^2J_{\text{HH}} = 2.6$, $^2J_{\text{PH}} = 13.3$, CH_2), 3.61 (3H, s, CH_3), 6.70 (1H, m, Ar), 6.80 (1H, m, Ar), 7.02-7.06 (1H, m, Ar), 7.07-7.10 (1H, m, Ar), 7.16-7.26 (9H, m, Ar), 7.029-7.36 (2H, m, Ar), 7.37-7.45 (4H, m, Ar). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 24.7 (t, $J_{\text{PC}} = 22.5$, CH_2), 54.3 (OCH_3), 109.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.1$, C_{arom}), 119.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.7$, C_{arom}), 124.3 (C_{arom}), 126.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 9.2$, $J_{\text{PC}} = 18.0$, C_q arom), 127.1 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.4 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$, C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 131.6 (m, C_{arom}), 131.8 (m, C_{arom}), 132.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 1.08$, $J_{\text{PC}} = 20.3$, C_q arom), 136.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 4.84$, $J_{\text{PC}} = 12.6$, C_{arom}), 136.8 (C_{arom}), 138-138.6 (m, C_{arom}), 160.4 (d, $J_{\text{PC}} = 12.6$, C_q arom); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): -30.5 (d, $J_{\text{PP}} = 127$), -21.9 (d, $J_{\text{PP}} = 127$). MS (EI) m/z (relative intensity) 415 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 55), 437 ($\text{M}^+ + \text{Na}$, 100), ($\text{M}^+ + \text{K}$, 41), 469 (14), 550 (19); HRESI-MS (CH_2Cl_2) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{OP}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 415.1375; found: 415.1411

Preparation of the cluster $[\text{Pd}_3(\mu\text{-202})_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$.

General procedure:

A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged with **202** (51.5 mg, 0.116 mmol) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (25.4 mg, 0.113 mmol) in acetone (7 mL), trifluoroacetic acid (1.5 mL), and H_2O (1 mL). The mixture was transferred into the bomb and was allowed to react under CO pressure for 16 h. The solvent was removed under vacuum after filtration, and the resultant dark red oil was extracted with toluene several times. After filtration, the solvent of the red solution was removed under vacuum and was recrystallized by slow diffusion of hexane in a solution in acetone/toluene.

$[\text{Pd}_3(\mu\text{-202a})_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CF}_3\text{CO}_2)](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ **216**



Yield 40 %; mp= 130°C (decomp.). $[\alpha]_D^{20} = -113$ (c 0.01, CHCl_3). IR (solid) ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 2973-2865, 1817, 1681, 1489, 1468, 1277, 1237, 1198, 1108, 750. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.32 (br, 3H, Ar), 7.25-7.10 (m, 15H, Ar), 7.10-6.85 (m, 24H, Ar), 6.60 (br, 6H, Ar), 6.35 (br, 3H, Ar), 6.05 (br, 3H, Ar), 4.90 (br, 4H, CH_2), 4.70 (br, 2H, CH_2), 3.60 (br, 6H, OCH_3), 3.55 (br, 3H, OCH_3), 3.01 (br, 6H, OCH_3), 2.88 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 133.0 (C_{arom}), 131.6 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 120.2 (C_{arom}), 110.5 (C_{arom}), 110.1 (C_{arom}), 54.5 (OCH_3), 29.7 (CH_2). ^{31}P NMR (CDCl_3) δ : -7.6 (m), -11.4 (m). ESI m/z (relative intensity): 826.07 ($[\text{C}_{81}\text{H}_{78}\text{O}_6\text{P}_6\text{Pd}_3]^{2+}$, 100). HRESI-MS (acetone/MeOH) calcd for $[\text{C}_{84}\text{H}_{78}\text{F}_3\text{O}_9\text{P}_6\text{Pd}_3]^+$: 1791.1165; found: 1791.1251. Anal. calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{78}\text{F}_6\text{O}_{11}\text{P}_6\text{Pd}_3$: C 54.17, H 4.12; found: C 54.15, H 3.86.

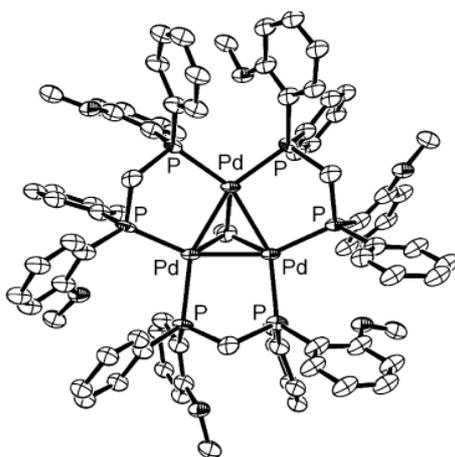
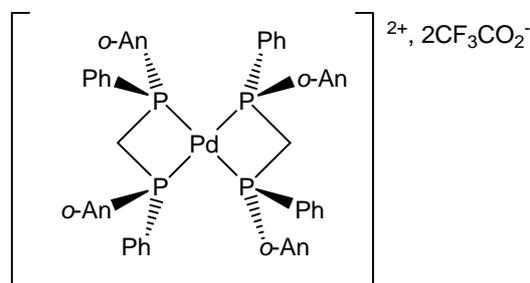


Table 4. Crystal data and structure refinement for **216**

Identification code	19a
Empirical formula	$\text{C}_{88}\text{H}_{78}\text{F}_9.50\text{O}_{15}\text{P}_6\text{Pd}_{3.50}$
Formula weight	2114.22
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system	Orthorhombic
Space group	P22121
Unit cell dimensions	a = 13.832(9) Å α = 90°. b = 15.828(9) Å β = 90°. c = 45.124(13) Å γ = 90°.
Volume	9879(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.421 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.800 mm ⁻¹
F(000)	4250
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.20 mm ³
Theta range for data collection	1.36 to 25.56°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 0, -54 ≤ l ≤ 0
Reflections collected	16019
Independent reflections	15835 [R(int) = 0.0546]
Completeness to theta = 25.56°	95.1 %
Absorption correction	Psi-Scan
Max. and min. transmission	0.8564 and 0.6905
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15835 / 16 / 487
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1246, wR2 = 0.2897
R indices (all data)	R1 = 0.2753, wR2 = 0.3525
Absolute structure parameter	0.00(8)
Largest diff. peak and hole	3.102 and -2.420 e.Å ⁻³

During the course of this synthesis the complex [Pd(202a)₂](CF₃CO₂)₂ **217** was isolated and characterized.



mp = 182°C. $[\alpha]_D^{20} = +158$ (c 0.05, CHCl₃) IR (solid) (ν cm⁻¹): 3091-2949, 1691, 1586, 1477, 1432, 1279, 1253, 1193, 1143, 750. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 7.94 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Ar), 7.69 (t, 4H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Ar), 7.58-7.48 (m, 8H, Ar), 7.27 (m, 2H, Ar), 7.24 (m, 2H, Ar), 7.09-6.86 (m, 12H, Ar), 6.43 (m, 4H, Ar), 5.30 (m, 2H, CH₂), 4.27 (m, 2H, CH₂), 3.59 (s, 12H, OCH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 160.1 (C_{arom}), 136.8 (C_{arom}), 135.4 (d, J_{PC} = 40 Hz, C_{arom}), 132.9 (d, ¹J_{PC} = 70 Hz, C_q), 129.7 (d, J_{PC} = 80 Hz, C_{arom}), 122.1 (d, J_{PC} = 60 Hz, C_{arom}), 111.7 (d, J_{PC} = 47 Hz, C_{arom}), 55.8 (d, ⁴J_{PC} = 40 Hz, OCH₃), 39.7 (t, J_{PC} = 10 Hz, CH₂), 37.6 (t, J_{PC} = 32 Hz, CH₂). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: -54.4 (s), -56.0 (s). ESI m/z (relative intensity): 497.0943 (100) [M-2CF₃CO₂]²⁺. HRESI-MS (DCM/MeOH) calcd for [C₅₄H₅₂O₄P₄Pd]²⁺: 497.09292; found: 497.09430. Anal. calcd for C₅₈H₅₂F₆O₈P₄Pd, 3CH₂Cl₂: found: C 49.63, H 3.96; found: C 49.99, H 3.68.

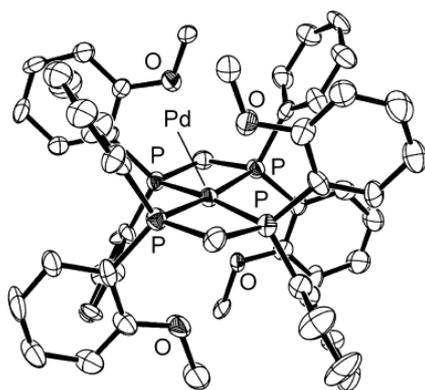
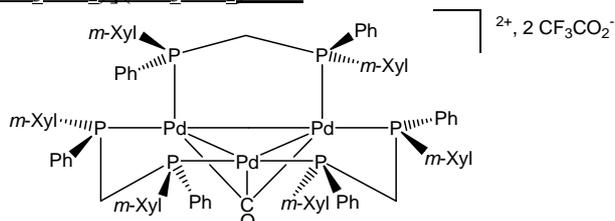


Table 5. Crystal data and structure refinement for **217**.

Identification code	css20
Empirical formula	C62 H54 F12 O12 P4 Pd
Formula weight	1449.39
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21
Unit cell dimensions	a = 11.380(8) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 18.497(11) Å $\beta = 97.32(8)^\circ$. c = 15.375(16) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3210(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.500 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.483 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.30 mm ³
Theta range for data collection	1.73 to 25.47°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	6069
Independent reflections	6069 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.47°	98.5 %
Absorption correction	Psi-Scan
Max. and min. transmission	0.8686 and 0.7603
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6069 / 1 / 821
Goodness-of-fit on F ²	0.993
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1191
R indices (all data)	R1 = 0.1189, wR2 = 0.1367
Absolute structure parameter	0.06(5)
Extinction coefficient	0.0008(4)
Largest diff. peak and hole	0.727 and -0.904 e.Å ⁻³

Pd₃(μ-202b)₃(μ₃-CO)(CF₃CO₂)](CF₃CO₂) 218



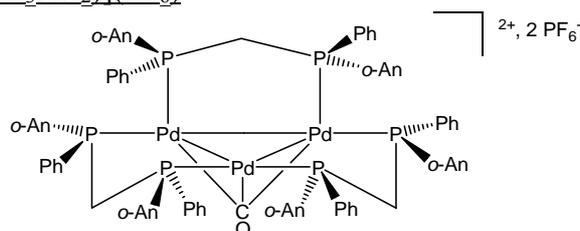
Yield 40% (53 mg), mp = 100°C (decomp.); $[\alpha]_D^{20} = -87$ (c 0.08, CHCl₃); IR (solid) (ν cm⁻¹): 3065-2867, 1814, 1687, 1436, 1196, 1140, 743. ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.79-7.27 (m, 6H, Ar), 7.80 (br, 16H, Ar), 7.18-6.92 (m, 18H, Ar), 6.72 (br, 4H, Ar), 6.66 (br, 2H, Ar), 6.56 (br, 2H, Ar), 4.71 (br, 2H, CH₂), 4.11 (br, 2H, CH₂), 2.96 (br, 2H, CH₂), 2.35 (br, 6H, CH₃), 2.28-2.17 (m, 9H, CH₃), 2.03 (br, 6H, CH₃), 1.98 (br, 6H, CH₃), 1.25 (br, 6H, CH₃), 0.88 (br, 3H, CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 137.9 (C=O), 132.9 (C_{arom}), 132.0 (C_{arom}), 130.8 (C_{arom}), 129.6 (C_{arom}), 129.0 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 29.7 (CH₂), 21.4 (CH₃), 20.9 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ : -9.1 (s). ESI m/z (relative intensity): 1703.22([C₈₈H₉₀P₆Pd₃ + Cl]⁺, 100). HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for [C₈₈H₉₀O₁P₆Pd₃]: 1701.2205; found: 1701.2224. Anal. calcd for C₉₂H₉₀F₆O₅P₆Pd₃: C 58.35, H 4.76; O 4.23 found: C 58.02, H 5.04, O 3.98.

Preparation of the cluster [Pd₃(μ -**202**)₃(μ ₃-CO)](PF₆)₂.

General procedure:

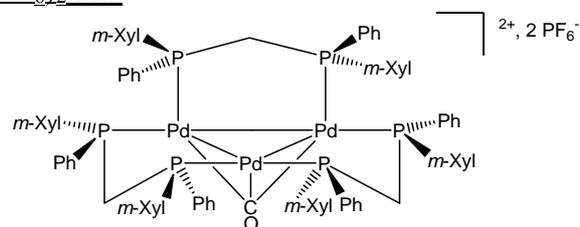
A 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum was charged with **202** (0.05 mmol, 1 equiv.) in acetone (25 mL), NH₄PF₆ (14 mmol, 100 equiv.) and 7 mL of water. The mixture was stirring for 24 h. The product precipitated and after filtration, the crude product was washed with water and diethyl ether and dried under vacuo. Yield 77%

[Pd₃(μ -**202a**)₃(μ ₃-CO)(CF₃CO₂)](PF₆)



Mp = 158°C (decomp); $[\alpha]_D^{20} = -156$ (c 0.01, CHCl₃); IR (solid) (ν cm⁻¹): 3073-2838, 1821, 1713, 1570, 1477, 1436, 1245, 1027, 844. ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.69 (brs, 3H, Ar), 7.59-7.51 (m, 15H, Ar), 7.24-6.97 (m, 24H, Ar), 6.86-6.63 (m, 6H, Ar), 6.44-6.32 (m, 3H, Ar), 6.16 (br, 3H, Ar), 4.96 (br, 4H, CH₂), 4.88 (br, 2H, CH₂), 3.81 (br, 6H, OCH₃), 3.63 (br, 3H, OCH₃), 3.61 (br, 6H, OCH₃), 2.90 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 133.2 (Carom), 131.5 (Carom), 130.1 (Carom), 128.4 (Carom), 127.6 (Carom), 120.5 (Carom), 110.8 (Carom), 55.6 (OCH₃), 29.6 (CH₂). ³¹P NMR (CDCl₃) δ : 59.6 (br), 34.0 (br), -5.25 (br), -10.9 (br), -12.82 (br), -56.4 (br), -131.1 to -148.7 (PF₆).

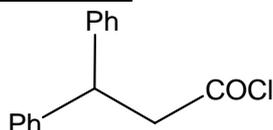
[Pd₃(μ -**202b**)₃(μ ₃-CO)](PF₆)₂ **219**



Mp = 180°C (decomp.); $[\alpha]_D^{20} = -1200$ (c 0.003, CHCl₃); IR (solid) (ν cm⁻¹): 3103-2897, 1825, 1597, 1436, 1163, 1129, 844. ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.92-7.83 (m, 2H, Ar), 7.63-7.52 (m, 2H, Ar), 7.42-7.31 (m, 2H, Ar), 7.15 (br, 16H, Ar), 7.10 (br, 9H, Ar), 6.88 (br, 9H, Ar), 6.73 (br, 4H, Ar), 6.69 (br, 2H, Ar), 6.63 (br, 2H, Ar), 4.19 (br, 2H, CH₂), 3.73 (br, 2H, CH₂), 3.50 (br, 2H, CH₂), 2.25 (br, 6H, CH₃), 2.10-2.02 (m, 9H, CH₃), 1.94 (br, 6H, CH₃), 1.88 (br, 6H,

CH₃), 1.26 (br, 6H, CH₃), 0.88 (br, 3H, CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 139.3 (C=O), 138.1 (Carom), 135.1 (Carom), 134.6 (Carom), 132.4 (Carom), 131.6 (Carom), 131.0 (Carom), 129.3 (Carom), 128.2 (Carom), 37.8 (CH₂), 21.0 (CH₃), 20.7 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: 60.4 (br), 36.1 (br), -3.3 (br), -8.2 (br), -9.3 (br), -46.2 (br), -125.0 -160.3 (sept). HRESI-MS (CH₂Cl₂) calcd for [C₈₈H₉₀Cl₁OP₆Pd₃]: 1701.2205; found: 1701.2257; calcd for [C₉₀H₉₀F₃O₃P₆Pd₃] 1779.2367, found 1779.2424.

Preparation of diphenylpropionyl chloride **223**

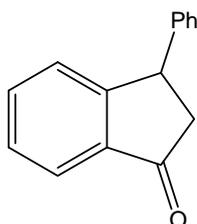


This product was synthesized following a procedure described by Carrié R. in *Bulletin de la société chimique de France* **1982**, 3-4, II-116-II124.

22 mmol of 3,3-diphenylpropionic acid and 6 mL of distilled SOCl₂ was progressively warmed at 65-70°C during 30-40 minutes. This temperature was maintained for 1 h and product was distilled.

Yield 70%, bp (0.5 mm/Hg) = 145°C, IR ν (cm⁻¹) 3003-2888, 1794, 1495, 1452, 1398, 1028, 955; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 3.56 (d, 2H, J = 7.8, CH₂COCl), 4.58 (t, 1H, J = 7.8, CH-CH₂COCl), 7.11-7.21 (10H, Ar); HRESI-MS calcd for C₁₅H₁₃OCl 244.065, found 244,065.

Preparation of tetralone **224**



This product was synthesized following a procedure described by Vebrel; J.; Carrié, R. in *Bulletin de la société chimique de France* **1982**, 3-4, II-116-II124.

To 6.0 g of polyphosphoric acid maintained at 80-90°C, was added progressively under stirring 0.6 g of 3,3-diphenylpropionic acid. The addition was exothermic. The temperature of reactional mixture was warmed at 95-100°C although a characteristic yellow-orange then red coloration of the mixture was appeared. The reaction was then warmed at 105-115°C and this temperature was maintained for 1 or 2 h until a brown sirop was obtained. The reactionnel mixture was poured on 30 g of ice for hydrolysed and stirred overnight. Crude product was extracted with diethyl ether and the organic phase was washed with a solution of sodium carbonate then several times with water. The organic phase was then dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuo.

The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OJ Daicel column, eluent: hexane/i-PrOH 90/10, 1 mL/min, λ = 254 nm; (R) t_R = 10.7 min, (S) t_R = 13.1 min.

Yield = 90%, R_f = 0.44 (toluene/ EtOAc 5%), IR ν (cm⁻¹) 3008-2871, 1712, 1597, 1454, 1273, 1239, 1195, 1042; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 2.62 (dd, 1H, J = 4.0, J = 7.8, CH₂), 3.18 (dd, 1H, J = 4.0, J = 7.8, CH₂), 4.55 (dd, 1H, J = 4.0, J = 7.8, Ph₂CH), 7.35 (m, 8H, Harom), 7.80 (m, 1H, Harom).

Friedel Craft reaction catalysed by the clusters.

General procedure:

In a 100 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a rubber septum, the cluster (25.5 μmol), the compound **223** (0.41 mmol) (or 3,3-diphenylpropionic acid) and the solvent (0.5 mL of THF or cyclohexane) were introduced. The mixture was stirred for 2 days and monitored by TLC (toluene/ EtOAc 5%). The solvent was removed under vacuo and the residue was purified by liquid chromatography using toluene/ EtOAc 5% as eluent.

Preparation of pre-catalyst for asymmetric hydrogenation:

Preparation of the $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ from RhCl_3 and COD

A 25 mL three-necked flask under argon and equipped with a reflux condenser was charged with 1 eq (380 μmol , 100 mg) of RhCl_3 trihydrate and 4.3 eq. of cyclooctadiene perfectly degassed (1.63 mmol, 177 mg, 200 μL). 3 mL of anhydric ethanol are added and mixture is stirred at reflux during 3 h (A orange precipitate appears). The solid is filtered on Millipore et washed with ethanol to eliminate excess of rhodium chloride. The orange solid is solubilized in dichloromethane.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 1.70 (2H, m), 2.40 (4H, m), 4.20 (4H, m, CH=CH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 30.8 (s, CH_2), 78.6 (s, CH=CH), 78.8 (s, CH=CH).

Preparation of the cationic complex $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+ \text{BF}_4^-$

In a Schlenk tube filled with argon, 200 mg (0.406 mmol) of $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ is dissolved in 4 mL of dichloromethane and 0.4 mL of cyclooctadiene. 0.81 mmol of silver tetrafluoroborate (AgBF_4) are added and the mixture is allowed to stir for 20 minutes with exclusion of light. The solution is filtered on celite and washed with dry dichloromethane. The solvent is evaporated to a volume of 1 mL and 1.5 mL of dry ether is added to precipitate the yellow-brown complex.

Preparation of the complex from $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ and diphosphine

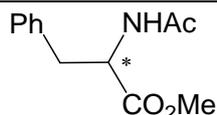
In a round-bottom flask filled with argon, 1 eq. of $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ and 2 eq. of diphosphine **202** and 1 mL of distilled dichloromethane are introduced and stirred at room temperature during 1.5 h. The solvent is evaporated to obtain a yellow solid.

Asymmetric hydrogenation

General procedure:

In a bomb filled with argon, 130 mg of **231**, **232**, or **233** and 1 mol % of catalyst are dissolved in 8 mL of solvent. The bomb is purged then filled with hydrogen. After reaction, the solvent is evaporated and the product purified on silica gel column with a mixture toluene/AcOEt 3/1 as eluent.

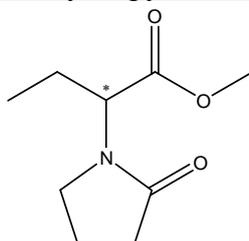
Hydrogenation compound of methyl α -acetamidocinnamate **231**



The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD Daicel column, eluent: hexane /*i*-PrOH 95/5, 1 mL/min, $\lambda = 254$ nm, 40°C, t_R (*R*) = 17.4 min, t_R (*S*) = 22.7 min.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 1.90 (3H, s, COCH_3), 3.04 (2H, m, CH_2), 3.64 (3H, s, CO_2CH_3), 4.81 (1H, m, CHCO_2CH_3), 5.90 (1H, bs, NHCOCH_3), 6.90-7.30 (5H, m, H arom); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 22.9 (COCH_3), 37.7 (CH_2), 52.1 (CHCO_2CH_3), 53.1 (CO_2CH_3), 127 (*C* arom), 128.4 (*C* arom), 129.1 (*C* arom), 135.8 (*C* arom), 169.6 (NCO), 172.0 (CO_2CH_3).

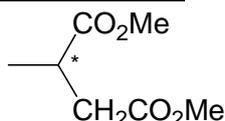
Hydrogenation compound of methyl α -ethyl-1-pyrrolidine butanoate **232**



The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD Daicel column, eluent: hexane /*i*-PrOH 95/5, 1 mL/min, $\lambda = 205$ nm, 20°C, t_R (*R*) = 20.0 min, t_R (*S*) = 15.0 min.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 0.84 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, CH_2CH_3), 1.69 (1H, m, CH_2), 1.97 (3H, m, CH_2), 2.36 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, CH_2CO), 3.27 (1H, m, CH_2N), 3.43 (1H, m, CH_2N), 3.63 (3H, s, OCH_3), 4.61 (1H, dd, CH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 10.97, 14.30, 18.46, 22.26, 30.99, 43.63, 55.31, 61.22.

Hydrogenation compound of dimethyl itaconate **233**



The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD-H Daicel column, eluent: hexane /*i*-PrOH 95/5, 0.5 mL/min, $\lambda = 205$ nm, 20°C, t_R (*R*) = 13.4 min, t_R (*S*) = 21.8 min.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 1.15 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, CH_3), 2.34 (1H, dd, $^2J_{\text{H-H}} = 12$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, CH_2), 2.68 (1H, dd, $^2J_{\text{H-H}} = 12$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, CH_2), 2.84 (1H, m, CH_3CH), 3.61 (3H, s, CO_2CH_3), 3.63 (3H, s, CO_2CH_3).

Hydrosilylation of acetophenone **234** catalyzed by rhodium complex

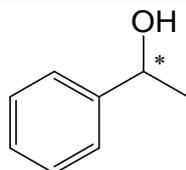
In a round bottom flask filled with argon, 0.014 mmol (6.9 mg) of $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 0.028 mmol of freshly decomplexed diphosphine **202** (1eq. diphosphine/Rh) are dissolved in 2mL of toluene. The mixture is stirred at room temperature during 30 minutes to obtain a yellow solution. The solvent is removed and the residue is dissolved in 2 mL of THF. Successively, 2.2 mmol of acetophenone **234** (0.26 mL) and 2.4 mmol of Ph_2SiH_2 (0.44 mL)

are introduced and the mixture is allowed to stir at room temperature. The reaction is neutralized by addition of 15 mL of HCl/acetone 1/6, then 25 mL of a saturated solution of sodium carbonate. The aqueous layer is extracted 3 times with 25 mL of dichloromethane. The organic layers are combined, dried with magnesium sulfate and evaporated. The residue is purified on silica gel column with a mixture petroleum ether/diethyl ether 3/1 as eluent.

Hydrosilylation of styrene **235** catalyzed by palladium complex

In a round bottom flask filled with argon, 0.019 mmol (7.0 mg) of $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$, 0.038 mmol of freshly decomplexed diphosphine **202** (1eq. diphosphine/Pd) and 3.80 mmol (0.44 mL) of styrene are introduced. The mixture is stirred at room temperature during 30 minutes and 4.56 mmol of trichlorosilane are then added and the yellow solution blurs to become a paste. The mixture is stirred at RT. After reaction, the crude product is distilled under vacuum (8.10^{-2} mmHg, 70°C) to obtain an oil which is dissolved in 2 mL of THF. This mixture is added to a solution containing 38.9 mmol of sodium carbonate (3.26 g) and 44.0 mmol of potassium fluoride in 10 mL of methanol and 8 mL of THF. The mixture is stirred for 10 minutes at room temperature and 32.7 mmol of hydrogen peroxide (30% aq., 3.3 mL) is added. After 12 h of stirring at RT, 6 g of sodium thiosulfate is introduced and the mixture is stirred one more hour, then filtered on celite and washed with 100 mL of ether. The solvents are removed by evaporation and the residue is extracted by 50 mL of dichloromethane. After drying on magnesium sulfate, the solvent are evaporated and the product is purified on silica gel column with a mixture petroleum ether/diethyl ether 8/2 as eluent.

Hydrogenation compound of acetophenone **234** and styrene **235** : 1-phenylethan-1-ol



The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD Daicel column, eluent: hexane /i-PrOH 96/4, 0.5 mL/min, $\lambda = 254$ nm, 40°C , t_R (R) = 17.4 min, t_R (S) = 21.3 min.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 1.36 (3H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH_3), 2.20 (1H, sl, OH), 4.76 (1H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH), 7.00-7.30 (4H, m, H arom); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 25.0 (CH_3), 70.2 (CH), 125.3 (C arom), 127.3 (C arom), 128.4 (C arom), 145.8 (C arom).

Catalytic hetero Diels-Alder reaction of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene with phenylglyoxal.

General procedure:

This procedure was described by Oi, S.; Terada, E.; Ohuchi, K.; Kato, T.; Tachibana, Y.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8660-8667.

To a mixture of tetrafluoroborate bis(benzonitrile)diphosphinomethane Platinum(II) **239** (0.04 mmol), 4 Å molecular sieves (powder) (100 mg), and CHCl_3 (4 mL) were added phenylglyoxal (2.0 mmol) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (3.0 mmol). The mixture was then stirred at 0°C for 24 h under argon atmosphere. Diethyl ether (25 mL) was added to the mixture, and the solution was filtered through a short silica gel column, and eluted with diethyl ether. After the solvent was removed, the residue was purified by silica gel column chromatography using hexane/EtOAc (10:1) as the eluent to give the hetero DA product.

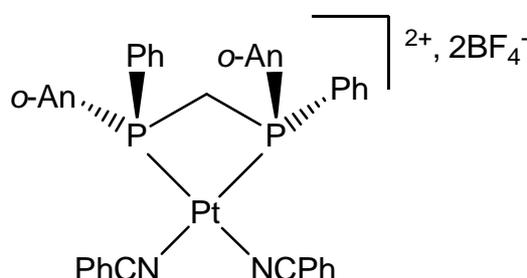
Preparation of complex of platinum (II) 239.

General procedure:

This complex was synthesized starting from [Pt(μ -**202**)Cl₂] following a procedure described for [Pt(BINAP) (PhCN)₂] analogous by Oi, S.; Terada, E.; Ohuchi, K.; Kato, T.; Tachibana, Y.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8660-8667.

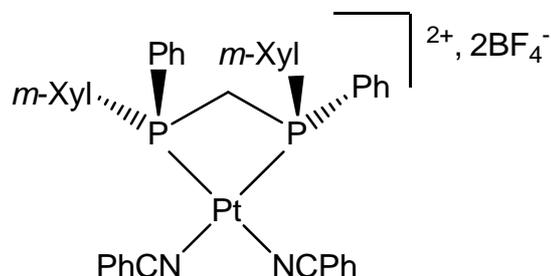
To a suspension of **240** (70 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) were added benzonitrile (0.44 mL) and AgBF₄ (48 mg, 0.25 mmol) dissolved in nitromethane (0.9 mL) with stirring under Ar. A white precipitate of AgCl appeared immediately. After stirring for 3 h the solution was filtered through a millipore filter and reduce to ca. 5 mL in vacuo. A white solid was precipitated by dropwise addition of diethyl ether with stirring, and the precipitate was filtered, washed with diethyl ether and dried in vacuo.

Tetrafluoroborate of bis(benzonitrile)-(R,R)-bis(o-anisylphenylphosphino)methane Platinum (II) 239a



Yield 85 % (85.4 mg); mp < 40°C; IR (solid, ν cm⁻¹) 3071-2846, 2275, 1588, 1477, 1438, 1282, 1252, 1036, 801, 744; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.50 (6H, s, OCH₃), 5.15 (2H, m, CH₂), 6.89-6.99 (4H, m, H arom), 7.25-7.33 (2H, m, H arom), 7.39-7.44 (7H, t, ²J_{HH} = 7.6, H arom), 7.52 (4H, t, ²J_{HH} = 8.1), 7.59 (6H, br, H arom), 7.70 (3H, br, H arom), 7.98 (2H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 38.9 (t, J_{PC} = 66, CH₂), 56.2 (OCH₃), 109.3 (t, J_{PC} = 35.2, Cq arom), 112.3 (s, C_{arom}), 122.0 (t, J_{PC} = 6.2, C_{arom}), 122.8 (t, J_{PC} = 36.4, C_{arom}), 129.5 (s, C_{arom}), 130.2 (t, J_{PC} = 6.5, C_{arom}), 133.4 (t, J_{PC} = 6.2, C_{arom}), 133.8 (s, C_{arom}), 135.3 (t, J_{PC} = 4.28, C_{arom}), 136.7 (br, CN), 161.2 (C_{arom}); ³¹P NMR (CDCl₃) δ (ppm): -74.25 (s, ¹J_{Pt-P} = 3076); Elemental Analysis : decomposition in the air; HRESI-MS (CH₂Cl₂/ACN) calcd for C₂₇H₂₆ClO₂P₂Pt [M⁺ - 2PhCN - 2BF₄ + Cl]: 674.0739; found: 674.0786.

Tetrafluoroborate of bis(benzonitrile)-(R,R)-bis(m-xyllylphenylphosphino)methane Platinum (II) 239b



Yield 83 % (83.4 mg); mp < 40°C; IR (solid, ν cm⁻¹) 3066-2923, 2274, 1596, 1449, 1438, 1284, 1034, 860; ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.28 (12H, s, CH₃), 4.88-5.05 (2H, m, CH₂), 7.14 (2H, br, H arom), 7.41-7.53 (12H, m, H arom), 7.62 (3H, m, H arom), 7.86 (4H, m, H arom), 7.87 (5H, br, H arom); ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 21.13 (CH₃), 37.2 (t, J_{PC} = 64, CH₂), 77.24 (C_{arom}), 129.5 (br, C arom), 130.2 (t, J_{PC} = 6.1, C_{arom}), 130.8 (t, J_{PC} = 6.1,

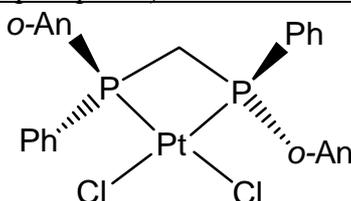
C_{arom}), 133.1 (t, $J_{\text{PC}} = 6.1$, C_{arom}), 133.8 (br, CN), 135.9 (C_{arom}), 140.5 (C_{arom}); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm): -66.6 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3047$); Elemental Analysis : decomposition in the air; HRESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACN}$) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClP}_2\text{Pt}$ [$\text{M}^+ - 2\text{PhCN} - 2\text{BF}_4 + \text{Cl}$]: 670.1154; found: 670.1196

Preparation of the platinum (II) complex **240**.

General procedure:

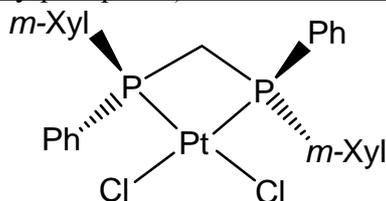
In a first flask, a solution of HCl 4 M (12 mL) in distilled ethanol (40 mL) were degassed with argon for 20 min, before use. In a second flask, equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet and a condenser, 0.42 mmol of the *P*-stereogenic diphosphine **202** and 0.42 mmol of $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ were introduced. The alcoholic HCl solution were then added using a canula. The mixture was heated under reflux for 4.5 h, then cooled at room temperature to afford a white solid $[\text{Pt}(\mu\text{-202})\text{Cl}_2]$ which was collected by filtration, washed with diethyl ether (2 x 20 mL), and dried under vacuum for 2 h.

Dichloro-(*R,R*)-bis(*o*-anisylphenylphosphino)methane Platinum(II) **240a**



Yield 94 % (0.2807 g); mp > 260°C; IR (solid, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 3054, 2838, 1586, 1574, 1433, 1284, 1255, 1012, 748, 734, 703, 689. Insoluble product in all NMR solvents. HRESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 674.0744; found: 674.0754. Anal. calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C 45.65, H 3.69; found: C 45.68, H 3.70.

Dichloro-(*R,R*)-bis(phenyl-*m*-xylylphosphino)methane Platinum(II) **240b**



Yield 77 % (81mg); mp > 260°C; IR (solid, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 3046, 2918, 1436, 1133, 1101, 859, 771, 748, 731, 694. Insoluble product in all NMR solvents. HRESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClP}_2\text{Pt}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 671.1152; found: 670.1154. Anal. calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C 49.36, H 4.26; found: C 49.16, H 4.48.

Preparation of the platinum(II) complex **241**.

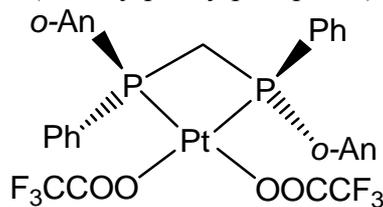
General procedure:

This complex was synthesized starting from $[\text{Pt}(\mu\text{-202})\text{Cl}_2]$ following a procedure described for the achiral $[\text{Pt}(\text{dppm})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ analogous by Ferguson, G.; Lloyd, B.R.; Puddephatt, R.J. *Organometallics* **1986**, 5, 344.

$[\text{Pt}(\mu\text{-202})\text{Cl}_2]$ (0.4 mmol) and $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ (0.8 mmol) were placed in acetone (4.5 mL) in the presence of TFA in excess (1.3 mL). The suspension was stirred for 30 min at room temperature under argon, then heated briefly to 60°C, and finally allowed to cool at room

temperature for 1 h. The solution was filtered, and the solvent was removed under vacuum to give the complex $[\text{Pt}(\mu\text{-202})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ as a white solid.

(+)-Bis(trifluoroacetato)-(R,R)-bis(o-anisylphenylphosphino)methane Platinum(II) 241a



Yield 61 % (0.2107 g); mp = 242°C; $[\alpha]_D^{20} = +28$ (c 0.5, CHCl_3). IR (solid, $\nu \text{ cm}^{-1}$) 1702, 1576, 1477, 1180, 1137, 1115, 726, 692; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.47 (3H, s, CH_3), 3.55 (3H, s, CH_3), 4.59 (2H, s, CH_2), 7.02-7.81 (18H, m, Ar); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): degraded in solution during acquisition; $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): -71.8 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3398$); Anal. calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Pt}$: C 43.02, H 3.03; found: C 42.96, H 3.08. HRESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt} [\text{M}^+ - 2\text{COOCF}_3]$: 639.1049; found: 639.1050

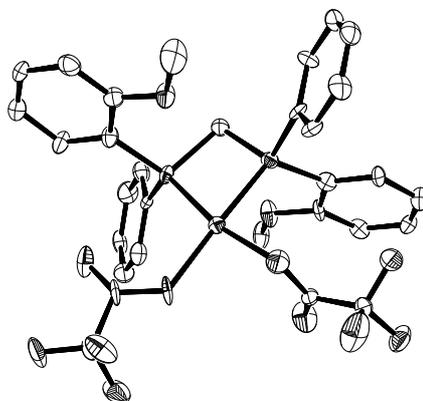


Table 6. Crystal data and structure refinement for **241a**.

Compound	Chrijug1
Formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Pt}$
M	865.55
T; K	115(2)
Crystal system	triclinic
Space group	P1
a; Å	8.421(5)
b; Å	10.373(5)
c; Å	10.526(5)
α ; °	108.780(5)
β ; °	104.758(5)
γ ; °	104.994(5)
V; Å ³	781.3(7)
Z	1
F(000)	422
D_{calc} ; g/cm ³	1.840
diffractometer	Enraf-Nonius KappaCCD
scan type	mixture of ϕ rotations and ω scans
λ ; Å	0.71073
μ ; mm ⁻¹	4.671
Crystal size; mm ³	0.125x 0.1 x 0.075
$\sin(\theta) / \lambda$ max; Å ⁻¹	0.70
Index ranges	h: -10; 10 k: -13; 13

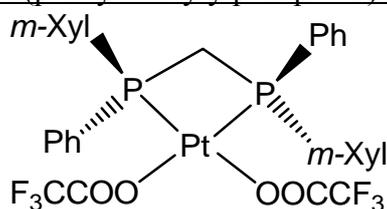
RC = Refl. Collected	l: -13; 13
IRC = independent RC	6797
IRCGT = RC and [$I > 2\sigma(I)$]	6797 [R(int) = 0.000]
Refinement method	6118
Data / restraints / parameters	Full-matrix least-squares on F^2
R for IRCGT	6797 / 9 / 417
R for IRC	$R1^a = 0.0522$, $wR2^b = 0.0967$
Goodness-of-fit ^c	$R1^a = 0.0660$, $wR2^b = 0.1039$
Abs. structure parameter	1.010
Largest diff. peak and hole; $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.028(12)
	2.037 and -2.183

$$^a R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}}{[\sum w(F_o^2) / \sum w(F_o^2)]^{1/2}}$$
 where $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + 3.5836P + (0.0298P)^2]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

$$^c \text{Goodness of fit} = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$$

(-)-Bis(trifluoroacetato)-(R,R)-bis(phenyl-*m*-xylylphosphino)methane Platinum(II) 241b.



Yield 68 % (42 mg); mp = 226°C; $[\alpha]_D^{20} = -15$ (c 0.5, CHCl_3). IR (solid $\nu \text{ cm}^{-1}$) 1716, 1599, 1485, 1180, 1140, 1104, 725, 686; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.31 (6H, s, CH_3), 4.31 (2H, s, CH_2), 7.88-7.17 (16H, m, Ar); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): degraded in solution during acquisition; $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): -66.9 (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2042$); Anal. calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$: C 46.00, H 3.48; found: C 45.97, H 3.66. HRESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt} [\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{COO}]$: 748.1318; found: 748.1315

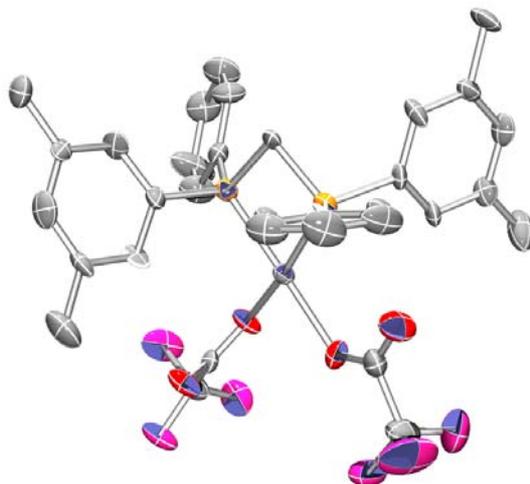


Table 7. Crystal data and structure refinement for **241b**.

Identification code	csa39	
Empirical formula	$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$	
Formula weight	861.60	
Temperature	198(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	$a = 9.852(4) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$.

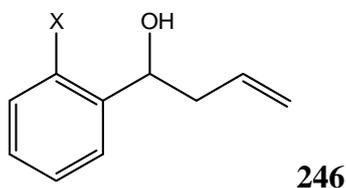
	b = 16.277(6) Å	β = 90°.
	c = 21.098(9) Å	γ = 90°.
Volume	3383(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.310 mm ⁻¹	
F(000)	1688	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	1.58 to 25.53°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	3523	
Independent reflections	3523 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.50°	99.5 %	
Absorption correction	Psi-Scan	
Max. and min. transmission	0.9619 and 0.6265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3523 / 0 / 420	
Goodness-of-fit on F ²	0.976	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1074	
R indices (all data)	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1193	
Absolute structure parameter	-0.024(18)	
Largest diff. peak and hole	1.788 and -3.013 e.Å ⁻³	

General procedure for the asymmetric allylation of aldehydes with allylic tributyltin reagents catalyzed by **202**-AgOTf complex

This procedure was described by Yanagisawa, A.; Nakashima, H.; Ishiba, A.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723-4724.

A mixture of AgOTf (0.1 mmol) and diphosphinomethane **202** (0.1 mmol) was dissolved in dry THF (3 mL) under argon atmosphere and exclusion of direct light, and stirred at room temperature for 10 min. The complex formation was monitored by ³¹P NMR (ref. H₃PO₄). To the resulting solution was added a THF solution (3 mL) of aldehyde (2 mmol) and then dropwise at -20°C allyltributyltin (2 mmol). The mixture was stirred for 8 h at this temperature and treated with a mixture of 1 N HCl (10 mL) and solid KF (ca. 1 g) at ambient temperature for 30 min. The resulting precipitate was filtered off and the filtrate was dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica gel to afford the homoallylic alcohol **246**.

Allylation compound of **245**



The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD-H Daicel column, eluent: hexane/*i*-PrOH 97/3, 0.5 mL/min, 20°C, λ = 254 nm; (*R*) *t*_R = 24.5 min; (*S*) *t*_R = 29.9 min

³¹P NMR of silver complexes, with

- **202a** δ (ppm): -2.5 (m)
- **202b** δ (ppm): 9.6 (m)
- **247** δ (ppm): 1.09 (m), 10.15 (m)

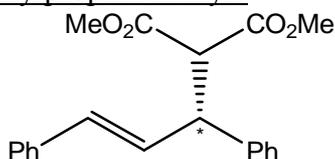
X = H: Rf = 0.34 (ethyl acetate/hexane 1/3); IR (neat, ν , cm^{-1}) 3700-3120, 3077, 3031, 2907, 1642, 1493, 1455, 1316, 1198, 1115, 1076, 1048, 916, 870, 758, 700; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 2.01 (d, 1H, $J = 2.5$, OH), 2.52 (m, 2H, CH_2), 4.75 (dt, 1H, $J = 6.9$, $J = 2.5$, CH), 5.14-5.20 (m, 2H, 2 vinyls), 5.82 (m, 1H, vinyl), 7.25-7.37 (m, 5H, Harom).

X = Br: Rf = 0.34 (ethyl acetate/hexane 1/3); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 2.25 (s, 1H, OH), 2.31-2.38 (m, 1H, CH_2), 2.62-2.65 (m, 1H, CH_2), 5.10 (t, 1H, $J = 3.2$, CH), 5.17-5.22 (m, 2H, 2 vinyls), 5.82-5.93 (m, 1H, vinyl), 7.11-7.56 (m, 5H, Harom)

Allylation catalyzed by palladium complexes

In a round bottom flask filled with argon, 0.019 mmol (7.0 mg) of $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$, 0.019 mmol of freshly decomplexed diphosphine **202** (1eq. diphosphine/Pd) and 110 mg (0.43 mmol) of allyl acetate are dissolved in 5 mL of dichloromethane. The mixture is stirred at room temperature during 20 minutes to obtain a yellow solution. Successively, 0.78 mmol of methyl malonate (0.09 mL), 0.78 mmol of BSA (0.19 mL) and 2 mg of potassium acetate are introduced and the mixture is stirred at RT. After reaction, the mixture is dissolved in 70 mL of dry ether and washed two times with a saturated solution of ammonium chloride. Aqueous layers are extracted with 20 mL of ether and the organic layers are combined, dried and evaporated. The product is purified on silica gel column with a mixture petroleum ether/diethyl ether 8/2 as eluent.

Allylation compound of 1,3-diphenylprop-2-en-1-yl



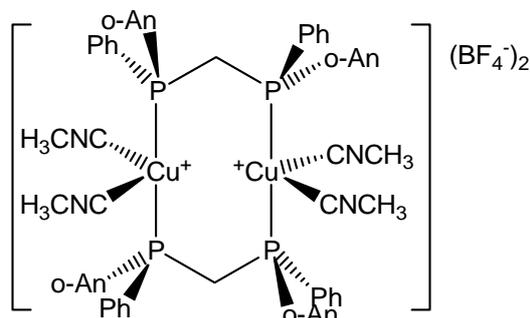
The enantiomeric excess was controlled by HPLC analysis on a Chiralcel OD-H Daicel column, eluent: hexane /*i*-PrOH 96/4, 0.4 mL/min, $\lambda = 254$ nm, 20°C , $t_R(R) = 19.0$ min, $t_R(S) = 20.0$ min.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 3.52 (3H, s, CO_2CH_3), 3.70 (3H, s, CO_2CH_3), 3.95 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.9\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$), 4.27 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.9$ and 8.6 Hz, $\text{PhCHCH}(\text{CO}_2\text{Me})$), 6.33 (1H, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 15.9$ and 8.5 , $\text{PhCH}=\text{CH}$), 6.48 (1H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.9$ Hz, $\text{PhCH}=\text{CH}$), 7.10-7.40 (10H, m, *H* arom); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 49.1 (CH), 52.4 (CO_2CH_3), 52.6 (CO_2CH_3), 126.3 (*C* arom), 127.8 (*C* arom), 128.4 (*C* arom), 128.7 (*C* arom), 129.0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 136.7 (*C* arom), 140.1 (*C* arom), 167.7 (CO_2Me_2), 172.0 (CO_2Me).

Preparation of the Copper (II) dimer **268**. General procedure:

In a first flask, equipped with a magnetic stirred, an argon inlet, 0.207 mmol of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ and 5 mL of acetonitrile distilled were introduced. A small amount of metallic Copper was added. The mixture was stirred for 1.5 h with exclusion of light. In a second flask, equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet, 0.207 mmol of *P*-stereogenic diphosphine **202** and 10 mL of distilled acetonitrile were introduced. The first solution prepared was then added using a canula and the mixture was stirred overnight. After filtration, the volume of the filtrate was then reduced under reduced pressure, and $[\text{Cu}_2(\text{202})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ was precipitated by adding diethyl ether.

[Cu₂(**202a**)₂(CH₃CN)₄](BF₄)₂ **268a**



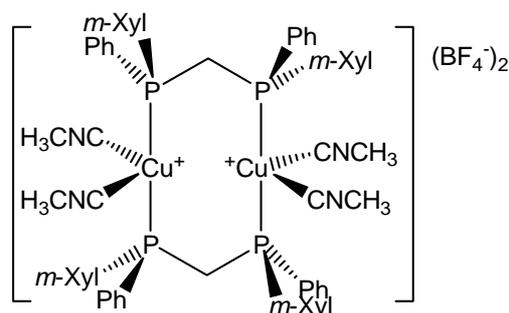
Yield 92% (0.1291 g), white solid, mp = 226°C; $[\alpha]_D^{20} = -8.2$ (c 0.09, CHCl₃); IR (solid) (cm⁻¹) 2279, 1634, 1582, 1481, 1432, 1275, 1245, 1058. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.73 (br, 4H, Ar), 7.38 (m, 4H, Ar), 7.21 (m, 4H, Ar), 7.10 (br, 20H, Ar), 6.45 (br, 4H, Ar), 3.41 (m, 4H, CH₂), 3.14 (s, 12 H, OCH₃), 1.98 (s, 12H, CH₃CN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 139.5 (C_{arom}), 139.2 (C_{arom}), 138.7 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 136.5 (C_{arom}), 135.0 (C_{arom}), 133.5 (C_{arom}), 126.0 (C_{arom}), 122.7 (CH₃CN), 116.8 (C_{arom}), 110.0 (C_{arom}), 60.0 (OCH₃), 27.1 (CH₂), 2.89-5.06 (CNCH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: -10.3 (s). Anal. calcd. for C₆₂H₆₄O₄P₄N₄B₂F₈Cu₂: C 54.95, H 4.73, O 4.73, N 4.14; found: C 55.23, H 4.89, O 4.54, N 3.85.

Table 8 Electrospray data for **268a**

HRESI-MS (CH ₂ Cl ₂)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
507,0756 (z = 2)	507,0699	Cu ₂ (202a) ₂	C ₅₄ H ₅₂ O ₄ P ₄ Cu ₂
1049,1100	1049.1091	Cu ₂ (202a) ₂ Cl ^a	C ₅₄ H ₅₂ Cl ₁ O ₄ P ₄ Cu ₂

a. chloride anion probably due to solvent used to dissolve the sample.

Preparation of [Cu₂(**202b**)₂(CH₃CN)₄](BF₄)₂ **268b**



Yield 87% (0.1267 g), white solid, mp = 92°C, $[\alpha]_D^{20} = -6$ (c 0.05, CHCl₃); IR (solid) (cm⁻¹) 2316, 2271, 1632, 1597, 1440, 1054. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.26 (br, 12H, Ar), 7.16 (m, 8H, Ar), 6.89 (br, 12H, Ar), 3.42 (m, 4H, CH₂), 2.12 (s, 24 H, CH₃), 1.97 (s, 12H, CH₃CN). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 143.97 (C_{arom}), 143.74 (C_{arom}), 139.29 (C_{arom}), 137.5 (C_{arom}), 137.0 (C_{arom}), 135.7 (C_{arom}), 135.1 (C_{arom}), 133.7 (C_{arom}), 122.7 (CNCH₃), 40.4 (CH₂), 25.62 (CH₃), 6.12-5.07 (CNCH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: -5.54 (s). Anal. calcd. for C₆₆H₇₂P₄N₄B₂F₈Cu₂: C 58.84, H 5.35, N 4.16; found: C 59.11, H 5.52, N 3.96.

Table 9 Electrospray data for **268b**

HRESI-MS (CH ₂ Cl ₂)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
943.2946	943.2936	Cu(202b) ₂	C ₅₈ H ₆₀ Cu ₁ P ₄
959.2899	959.2885	Cu(202b) ₂ (O) ^a	C ₅₈ H ₆₀ Cu ₁ O ₁ P ₄
975.2818	975.2834	Cu(202b) ₂ (O) ₂ ^a	C ₅₈ H ₆₀ Cu ₁ O ₂ P ₄
1041.1927	1041.1921	Cu ₂ (202b) ₂ Cl ^b	C ₅₈ H ₆₀ Cl ₁ Cu ₂ P ₄

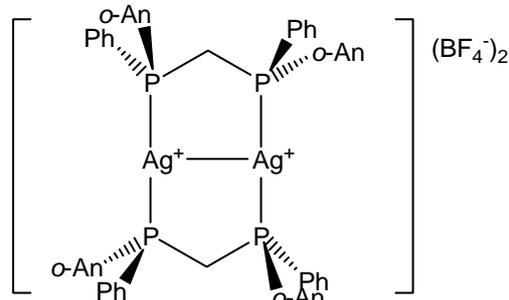
a. successive oxydation of one and two phosphines of ligands. b. chloride anion probably due to solvent using to dissolve the sample.

Preparation of the dimer Silver(II) complex **269**.

General procedure:

A 25 mL two necked flask equipped with a magnetic stirrer, an argon inlet, and a rubber septum was charged with **202** (43.6 mg, 0.098 mmol) and Ag(BF₄) (19 mg, 0.098 mmol) in distilled acetonitrile (5 mL). The mixture was stirred overnight with exclusion of light. After evaporation of solvent, product was precipitated with a mixture CH₂Cl₂/Hexane.

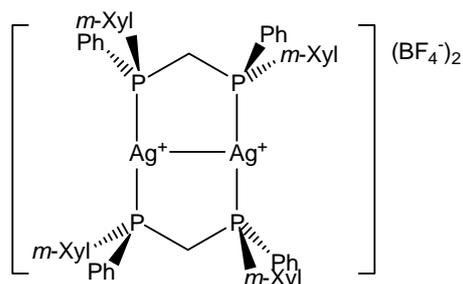
[Ag₂(**202a**)₂](BF₄)₂ **269a**



Yield 66% (41.6 mg), white solid, mp = 186°C (decomp), $[\alpha]_D^{20} = -22$ (c 0.51, CHCl₃), IR (solid) (cm⁻¹) 1627, 1571, 1586, 1473, 1432, 1274, 1249, 1058, 743. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.46 (br, 2H, Ar), 7.41 (br, 8 H, Ar), 7.28 (br, 10H, Ar), 7.90 (br, 6H, Ar), 6.80 (br, 8H, Ar), 6.56 (br, 2H, Ar), 3.77 (m, 4H, CH₂), 3.48 (s, 12 H, OCH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 139.5 (C_{arom}), 138.9 (C_{arom}), 137.7 (C_{arom}), 137.5 (C_{arom}), 136.9 (C_{arom}), 135.9 (C_{arom}), 133.8 (C_{arom}), 133.6 (C_{arom}), 126.3 (C_{arom}), 110.0 (C_{arom}), 60.4 (OCH₃), 27.3 (CH₂). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: 9.7 (br, ²J_{P-P} = 181), 5.6 (br, ¹J_{Ag-P} = 343). Anal. calcd. for C₅₄H₅₂O₄P₄B₂F₈Ag₂: C 50.70, H 4.07; found: C 50.80, H 4.27.

Table 10 Electrospray data for **269a**

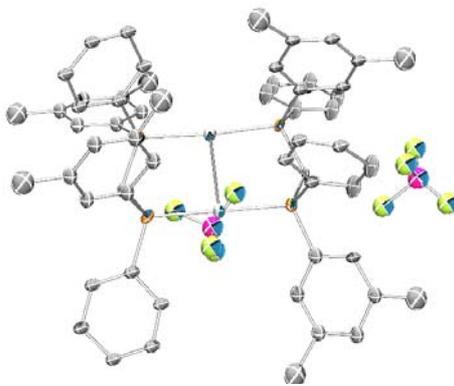
HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
551.0482 (z = 2)	551.0454	Ag ₂ (202a) ₂	C ₅₄ H ₅₂ Ag ₂ O ₄ P ₄
995.1839	995.1862	Ag(202a) ₂	C ₅₄ H ₅₂ Ag ₁ O ₄ P ₄

[Ag₂(202b**)₂](BF₄)₂**269b****

Yield 95% (70.5 mg), white solid, mp = 248°C; IR (solid) (cm⁻¹) 1601, 1582, 1488, 1488, 1440, 1058. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.30 (br, 12H, Ar), 7.01 (m, 18 H, Ar), 6.85 (br, 2H, Ar), 3.58 (m, 4H, CH₂), 2.06 (s, 24 H, CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 144.3 (C_{arom}), 138.2 (C_{arom}), 137.7 (C_{arom}), 136.5 (C_{arom}), 135.2 (C_{arom}), 135.0 (C_{arom}), 134.2 (C_{arom}), 110.1 (C_{arom}), 27.7 (CH₂), 25.5 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: 15.8 (br), 9.5 (s, ¹J_{Ag-P} = 808). Anal. calcd. for C₅₈H₆₀P₄B₂F₈Ag₂·(CH₃CH₂)₂O: C 55.38, H 5.21; found: C 55.22, H 5.08.

Table 11 Electrospray data for **268b**

HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
547.0885 (z = 2)	547.0868	Ag ₂ (202b) ₂	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₂ P ₄
987.2645	987.2691	Ag(202b) ₂	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₁ P ₄

**Table 12.** Crystal data and structure refinement for **269b**.

Identification code	new	
Empirical formula	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₂ B ₂ F ₈ P ₄	
Formula weight	1270.30	
Temperature	198(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 14.579(5) Å	α = 90°.
	b = 14.681(7) Å	β = 90°.
	c = 26.306(16) Å	γ = 90°.
Volume	5630(5) Å ³	
Z	4	

Density (calculated)	1.499 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.873 mm ⁻¹
F(000)	2576
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.55 to 25.64°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 17, -2 ≤ k ≤ 17, -32 ≤ l ≤ 0
Reflections collected	6528
Independent reflections	6469 [R(int) = 0.0465]
Completeness to theta = 25.50°	97.6 %
Absorption correction	Psi-Scan
Max. and min. transmission	0.9178 and 0.6693
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6469 / 0 / 302
Goodness-of-fit on F ²	0.831
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0847, wR2 = 0.0862
R indices (all data)	R1 = 0.3124, wR2 = 0.1157
Absolute structure parameter	0.10(7)
Extinction coefficient	0.00012(3)
Largest diff. peak and hole	1.037 and -1.713 e.Å ⁻³

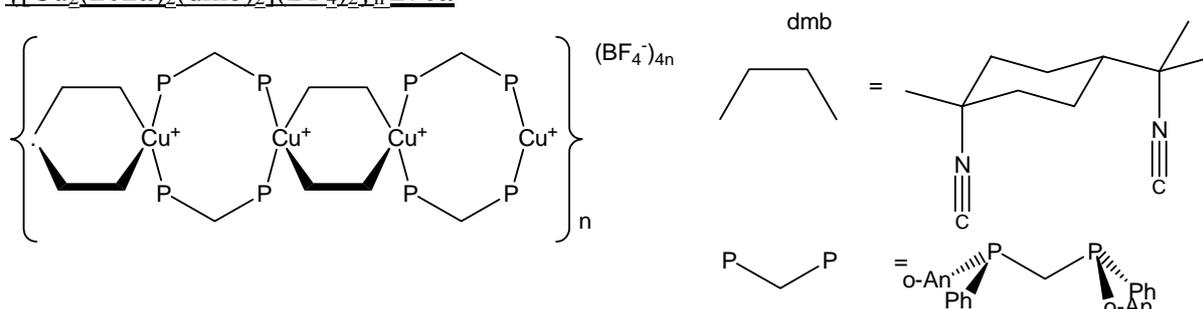
Preparation of the Copper(II) polymer **270**.

General procedure:

This complex was synthesized starting from [Cu₂(**202**)₂(CH₃CN)₄](BF₄)₂ following a procedure described for the achiral {[Cu(dppm)(dmb)](BF₄)}_n analogous, described by Fournier, E.; Lebrun, F.; Drouin, M.; Decken, A.; Harvey, P.D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3127-3135.

[Cu₂(**202**)₂(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (0.1056 g, 0.078 mmol) was dissolved in 14 mL of distilled acetonitrile. A 29.6 mg (0.156 mmol) amount of dmb was dissolved separately in a round flask containing 25 mL of distilled acetonitrile. This latter colorless solution was slowly added dropwise to the former. The mixture was stirred for 2 h prior to being reduced to 7.5 mL in vacuo. A 75 mL volume of diethyl ether was added to the reaction mixture precipitating the white product, which was filtered off and dried in vacuo.

{[Cu₂(**202a**)₂(dmb)₂](BF₄)₂}]_n **270a**



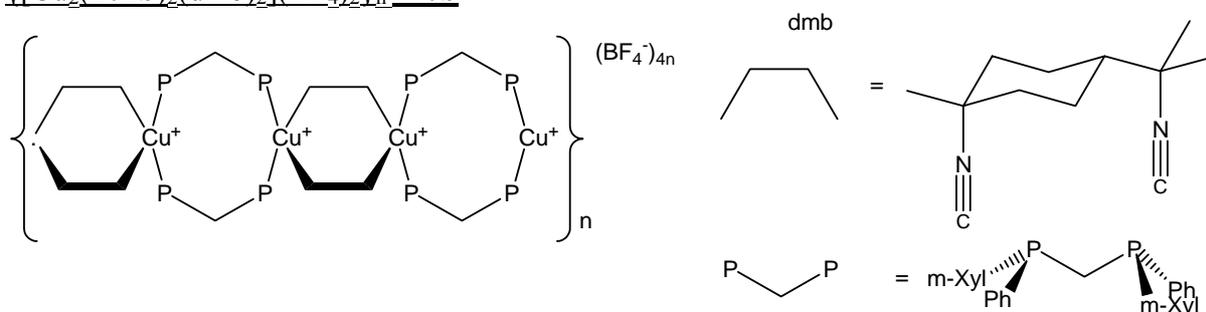
Yield 74% (89 mg), mp = 146°C; $[\alpha]_D^{20} = -14$ (c 0.24, CHCl₃); IR (solid) (cm⁻¹) 2185, 1585, 1470, 1436, 1275, 1245, 1058. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.86 (br, 3H, Ar), 7.49 (br, 1H, Ar), 7.32 (m, 3 H, Ar), 7.16 (m, 6H, Ar), 7.10 (m, 3H, Ar), 7.02 (br, 15H, Ar), 6.74 (br, 1H, Ar), 6.36 (br, 4H, Ar), 3.49 (m, 4H, CH₂), 3.25 (s, 12 H, OCH₃), 2.15-1.50 (m, 36H, DMB). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 142.9 (CN), 141.1 (C_{arom}), 138.0-135.1 (brm, C_{arom}), 133.5 (C_{arom}) 125.9 (br, C_{arom}), 116.9 (C_{arom}), 66.1 (C_q), 60.7 (C_q), 60.3(OCH₃), 46.3 (CH), 40.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 27.5 (CH₃), 27.2 (PCH₂P), 26.4 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: -2.1 (br), -9.3 (br), -13.69

(br). Anal. calcd. for $(C_{39}H_{44}O_2P_2N_2BF_4Cu)_n$: C 59.62, H 5.61, O 4.08, N 3.57; found: C 59.47, H 5.44, O 4.19, N 3.34.

Table 13 Electrospray data for **270a**

HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
507.0708 (z = 2)	507.0699	$Cu_2(\mathbf{202a})_2$	$C_{54}H_{52}Cu_2O_4P_4$
602,1434 (z = 2)	302,1441	$Cu_2(\mathbf{202a})_2(dmb)$	$C_{66}H_{70}Cu_2N_2O_4P_4$
697,2169	697,2136	$Cu(\mathbf{202a})(dmb)$	$C_{39}H_{44}Cu_1N_2O_2P_2$
786,1495	786,1461	$Cu_2(\mathbf{202a})(dmb)CN$	$C_{40}H_{44}Cu_2N_3O_2P_2$
951.2074	951.2107	$Cu(\mathbf{202a})_2$	$C_{54}H_{52}Cu_1O_4P_4$
1040,1433	1040,1375	$Cu_2(\mathbf{202a})_2CN$	$C_{55}H_{52}Cu_2N_1O_4P_4$

$\{[Cu_2(\mathbf{202b})_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ **270b**



Yield 73% (28 mg), mp = 172°C; $[\alpha]_D^{20} = -3.5$ (c 0.19, $CHCl_3$), IR (solid) (cm^{-1}) 2178, 1627, 1451, 1476, 1316, 1174, 1095, 1062. 1H NMR (CD_3CN) δ : 7.24 (br, 12H, Ar), 7.12 (br, 10 H, Ar), 6.87 (br, 10H, Ar), 3.28 (br, 4H, CH_2), 2.12 (s, 24 H, CH_3), 1.47 (br, 36H, dmb). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 143.7 (CN), 139.4 (C_{arom}), 137.5 (br, C_{arom}), 135.9 (C_{arom}), 135.0 (C_{arom}), 134.4 (C_{arom}), 133.6 (C_{arom}), 110.1 (C_{arom}), 48.7 (C_q), 41.5 (CH), 33.1 (CH_2), 31.5 (CH_3), 27.6 (PCH_2P), 25.7 (CH_3). ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ : -2.2 (s). Anal. calcd. for $(C_{41}H_{48}P_2N_2BF_4Cu)_n$: C 63.0, H 6.15, N 3.59; found: C 63.13, H 5.87, N 3.81

Table 14 Electrospray data for **270b**

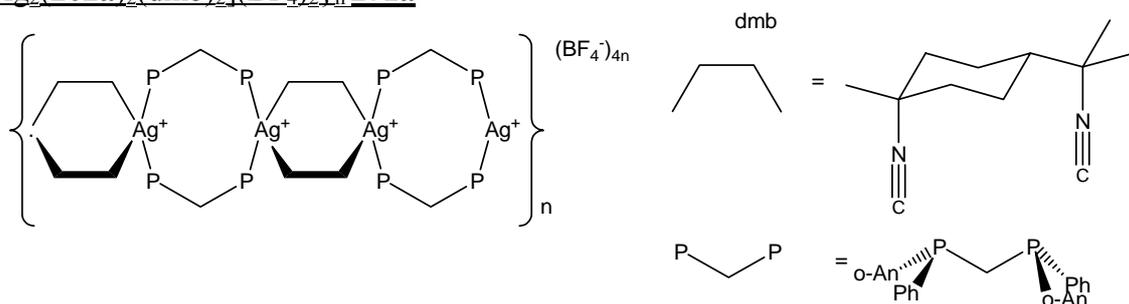
HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
693.2550	693.2583	$Cu(\mathbf{202b})(DMB)$	$C_{41}H_{48}Cu_1N_2P_2$
598.1859 (z = 2)	598.1848	$Cu_2(\mathbf{202b})_2(DMB)$	$C_{70}H_{78}Cu_2N_2P_4$
503.1123 (z = 2)	503.1113	$Cu_2(\mathbf{202b})_2$	$C_{58}H_{60}Cu_2P_4$
443.2225	443.2231	$Cu(DMB)_2$	$C_{24}H_{36}CuN_4$

Preparation of Silver(II) polymer **271**.

General procedure:

This polymer was prepared in the same manner as $\{[Cu(\mathbf{202})(dmb)](BF_4)\}_n$ except $[Cu_2(\mathbf{202})_2(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ was replaced by $[Ag_2(\mathbf{202})_2](BF_4)_2$.

$\{[Ag_2(202a)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ 271a

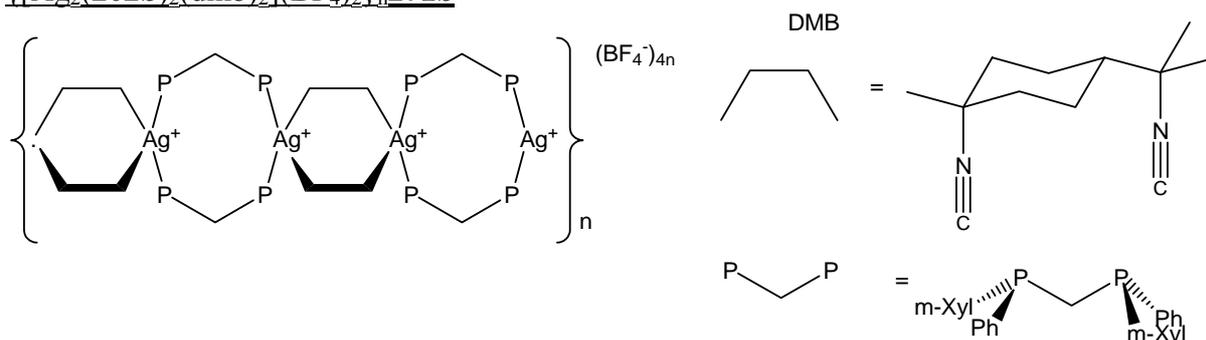


Yield 51%, white product, mp = 190°C; $[\alpha]_D^{20} = -9.3$ (c 0.21, CHCl₃); IR (solid) (cm⁻¹) 2185, 1591, 1480, 1436, 1280, 1250. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.72 (br, 2H, Ar), 7.41 (m, 4H, Ar), 7.15 (m, 26H, Ar), 6.59 (br, 4H, Ar), 3.58 (br, 4H, CH₂), 3.44 (s, 12 H, OCH₃), 1.62-1.58 (m, 36H, DMB). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 139.1 (CN), 136.9 (br, C_{arom}), 135.7 (br, C_{arom}), 133.7 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 117.8-116.9 (C_{arom}), 62.4 (C_q), 60.6 (C_q), 60.5 (OCH₃), 40.8 (CH), 31.9 (CH₂), 31.5 (CH₂), 31.1 (CH₃), 27.1 (PCH₂P), 26.4 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: 6.73 (br), 3.49 (br). Anal. calcd. for (C₃₉H₄₄O₂P₂N₂BF₄Ag)_n: C 56.45, H 5.31, O 3.86; found: C 56.34, H 5.20, O 4.14.

Table 15 Electrospray data for 271a

HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
551.0464 (z = 2)	551.0454	Ag ₂ (202a) ₂	C ₅₄ H ₅₂ Ag ₂ O ₄ P ₄
995.1865	995.1862	Ag(202a) ₂	C ₅₄ H ₅₂ Ag ₁ O ₄ P ₄

$\{[Ag_2(202b)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ 271b



Yield 82%, white product, mp = 154°C; $[\alpha]_D^{20} = -20$ (c 0.48, CHCl₃); IR (solid) (cm⁻¹) 2174, 2134, 1599, 1586, 1435, 1372. ¹H NMR (CD₃CN) δ: 7.32 (br, 12H, Ar), 7.17 (br, 8 H, Ar), 6.96 (br, 12H, Ar), 3.34 (br, 4H, CH₂), 2.12 (s, 24 H, CH₃), 1.88-1;39 (m, 36H, DMB). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 143.8 (CN), 138.0-137.4 (C_{arom}), 136.1-135.2 (C_{arom}), 133.9 (C_{arom}), 48.9 (CH₃), 41.7 (C_q), 40.36 (C_q), 36.55 (CH), 33.3 (CH₂), 31.4 (CH₂), 30.5 (CH₃), 27.4 (PCH₂P), 25.6 (CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃) δ: -5.9 (s). Anal. calcd. for (C₄₁H₄₈P₂N₂BF₄Ag)_n: C 59.64, H 5.82; found: C 59.48, H 5.63.

Table 16 Electrospray data for **271b**

HRESI-MS (ACN/MeOH)			
found mass (m/z)	exact calculated mass	fragment	Sum formula
487,1985	487,2021	Ag(dmb) ₂	C ₂₄ H ₃₆ Ag ₁ N ₄
547.0860 (z = 2)	547.0868	Ag ₂ (202b) ₂	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₂ P ₄
737,2338	737,2345	Ag(202b)(dmb)	C ₄₁ H ₄₈ Ag ₁ N ₂ P ₂
987.2612	987.2691	Ag(202b) ₂	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₁ P ₄
1181,1771	1181,1827	Ag ₂ (202b) ₂ BF ₄	C ₅₈ H ₆₀ Ag ₂ B ₁ F ₄ P ₄

Annexes

Tableau 16 - Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des ligands **202a** et **202b**

Composés	(R,R)			(S,S)		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ (mdeg)	θ (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
202a	208	43	336000	208	-42	-334000
	221	46	359000	221	-44	-346000
	238	-15	-118000	238	14	111000
	284	-7	-57200	285	7	54800
202b	232	-10,15	-11900	234	20,93	24500
	246	5,77	6800	246	-6,54	-7700
	259	-1,34	-1600	259	1,59	1900
	276	0,98	1100	278	-1,09	-1300
	291	1,64	1900	293	-1,71	-2000

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

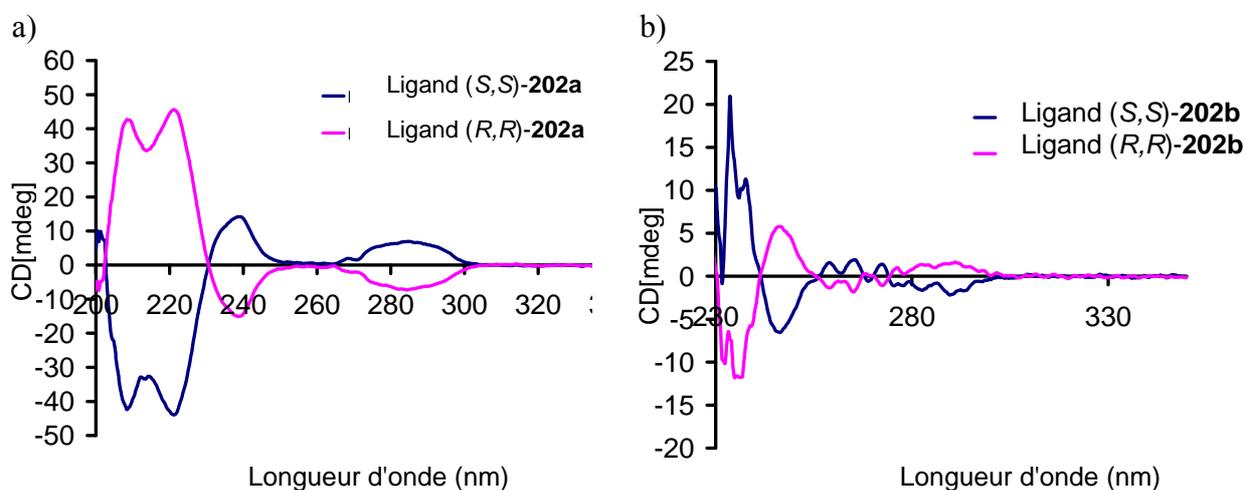


Figure 36 – Spectre CD des ligands **202** dans l'acétonitrile à 298K.
a) ligand **202a** et b) ligand **202b**.

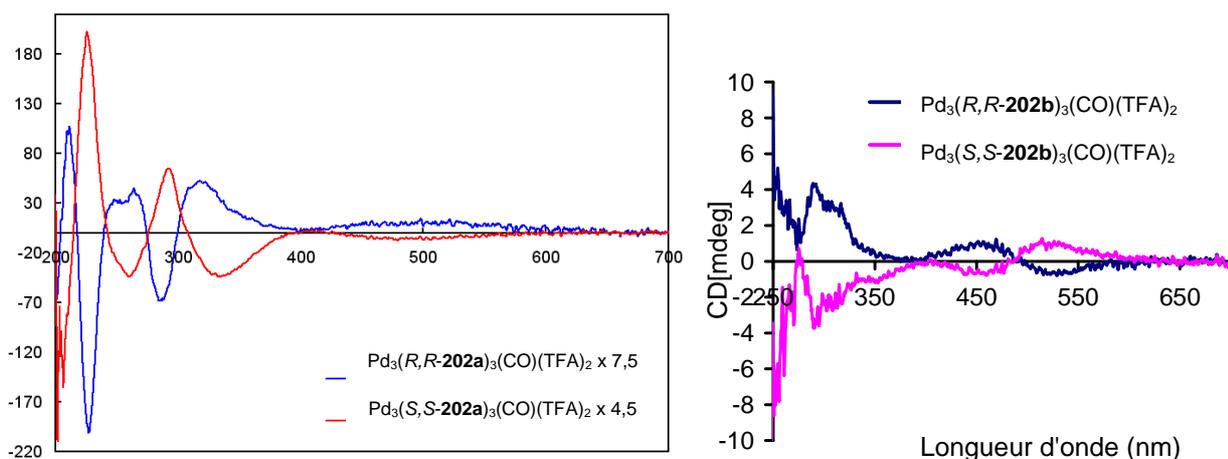


Figure 37 – Spectre CD des clusters $[Pd_3(\mathbf{202})_3(CO)(CF_3CO_2)](CF_3CO_2)$ dans l'acétonitrile à 298K.
a) **216** préparé à partir du ligand **202a**. b) **218** préparé à partir du ligand **202b**.

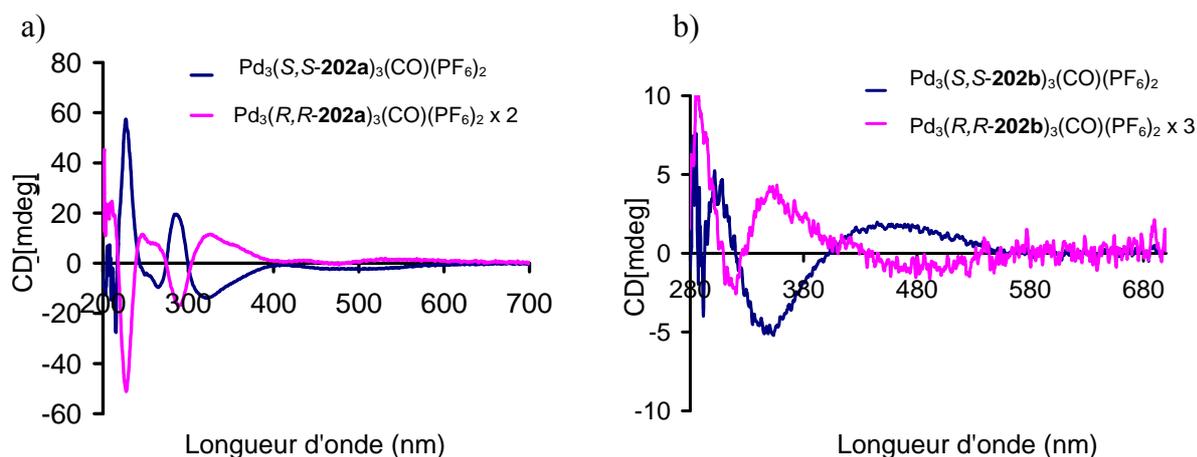


Figure 38 – Spectre CD des clusters $[Pd_3(\mathbf{202})_3(CO)](PF_6)_2$ dans l'acétonitrile à 298K. a) préparé à partir du ligand **202a**. b) **219** préparé à partir du ligand **202b**.

Tableau 17 – Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des complexes bimétalliques de cuivre et d'argent $[M_2(\mathbf{202})_2(CH_3CN)_4](BF_4)_2$, respectivement **268** et **269**.

Composés	(R,R)			(S,S)		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
268a	210	25,2	190000	212	-16,8	-127000
	226	-14,2	-107000	225	14,7	110000
	238	5,1	38200	238	-4,2	-31200
	265	-5,3	-39900	263	4,6	34800
	294	3,3	24500	296	-4,5	-34000
268b	212	-18,3	-137000	213	18,7	126000
	228	3,2	23500	226	-6,5	-43700
	248	1,3	9500	249	-1,7	-11400
	254	1,5	11200	258	-1,3	-8700
	284	-0,9	-6900	285	1,1	7100
269a	201	49,9	319000	206	-47,1	-335000
	224	-19	-122000	224	13,5	95500
	259	-2	-12900	253	2,6	18400
	276	14,7	93900	278	-15,4	-110000
	297	-7,1	-45200	301	6,4	45500
269b	207	-45,1	-319000	209	45,3	262000
	249	1,2	8300	248	-0,7	-5100
	272	1,4	10000	273	-1,3	-9400
	281	2,1	14600	280	-1,7	-12300
	288	1,8	12500	289	-1,5	-10800

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

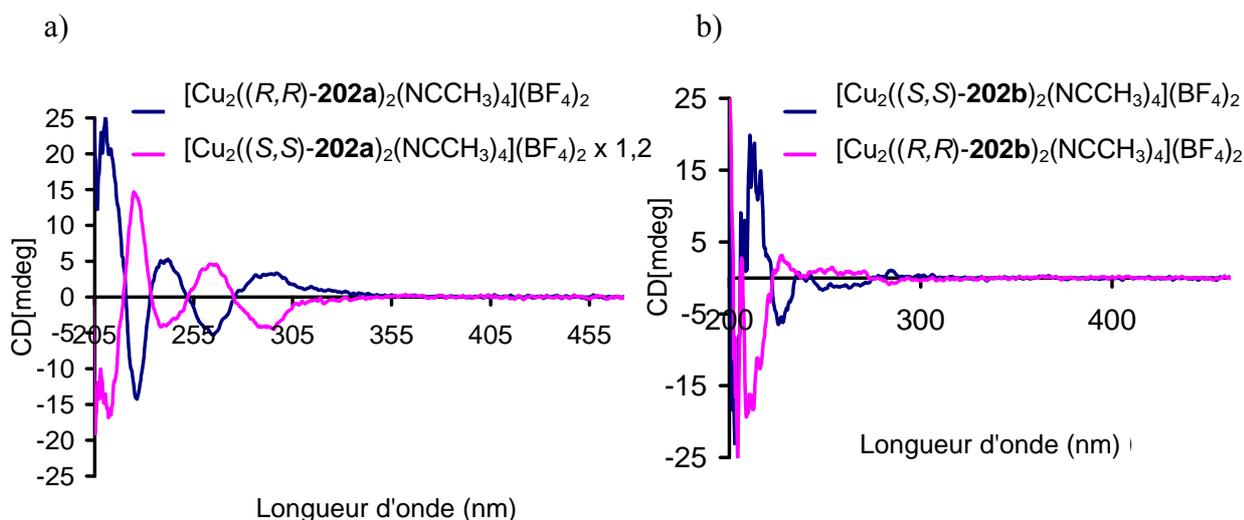


Figure 39 – Spectre CD des complexes bimétalliques **268** dans l'acétonitrile à 298K. a) **268a** - $[\text{Cu}_2((R,R)\text{-202a})_2(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$. b) **268b** - $[\text{Cu}_2((S,S)\text{-202b})_2(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$

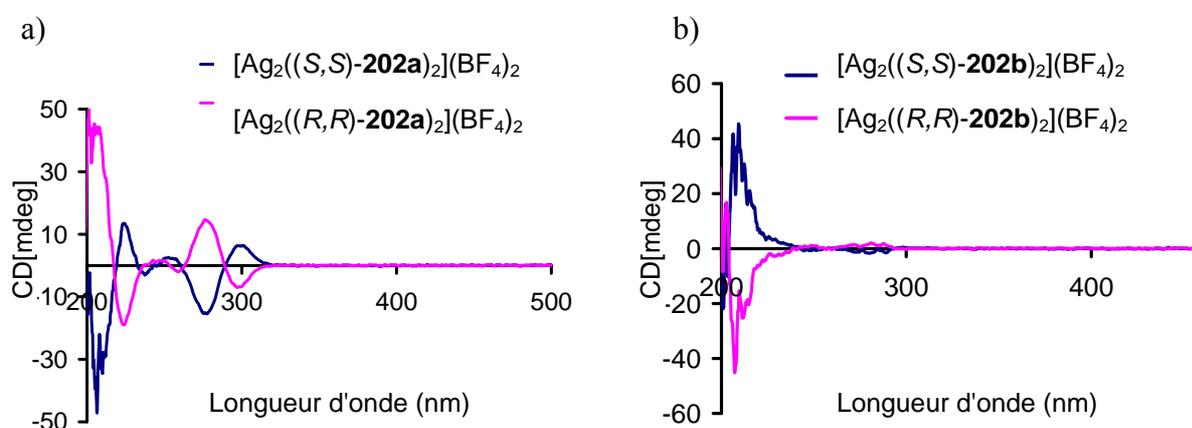


Figure 40 – Spectre CD des complexes bimétalliques **269** dans l'acétonitrile à 298K. a) **269a** - $[\text{Ag}_2((R,R)\text{-202a})_2](\text{BF}_4)_2$. b) **269b** - $[\text{Ag}_2((S,S)\text{-202b})_2](\text{BF}_4)_2$

Tableau 18 – Caractérisation par spectroscopie de dichroïsme circulaire des polymères de cuivre et d'argent $\{[\text{M}_2(\mathbf{202})_2(\text{dmb})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$, respectivement **270** et **271**.

Composés	(R,R)			(S,S)		
	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)	λ max (nm)	θ^a (mdeg)	θ^b (deg.cm ² .dmol ⁻¹)
270a	208	12,5	82000	209	-15,3	-120000
	222	-10	-65300	225	12,1	94800
	240	-10,3	-67300	241	11,9	93400
	294	7,6	49900	292	-9,7	-76000
	335	-2,2	-14200	332	2,2	17600
270b	210	-18,3	-119000	208	18,3	119000
	226	3,1	20200	228	-4	-25900
	246	1	6400	245	-1,4	-8900
	278	1,2	7600	278	-1	-6400
271a	207	26,2	181000	208	-32	-220000
	225	-1,2	-8400	224	3,5	23900
	234	6,2	42900	235	-5,4	-37100
	256	-5,1	-35100	254	5	34900
	278	14,2	97800	276	-13,3	-92100

271b	213	-25,2	-174000	212	21,1	145000
	241	2	13900	239	-1,7	-11700
	258	-1,2	-8200	259	1	7100
	271	2,4	16400	273	-2,3	-15600
	298	-1,5	-10500	297	1,1	7800

Précision : a) $\pm 0,5$ mdeg. b) $\theta = (\theta_{\text{mesuré}} \times M / c \times l \times 10) \pm 100$ deg.cm².dmol⁻¹ avec M : Masse molaire (g.mol⁻¹), c : Concentration (g.mL⁻¹), l : longueur de la cuve (0,2cm)

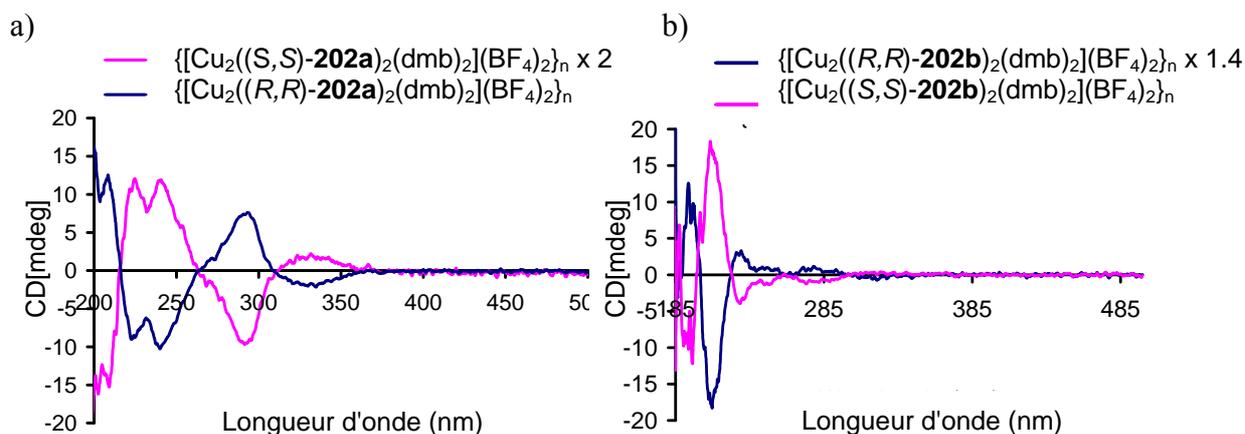


Figure 41 – Spectre CD des polymères **270** dans l'acétonitrile à 298K. a) **270a** - $[Cu_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$. b) **270b** - $[Cu_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$.

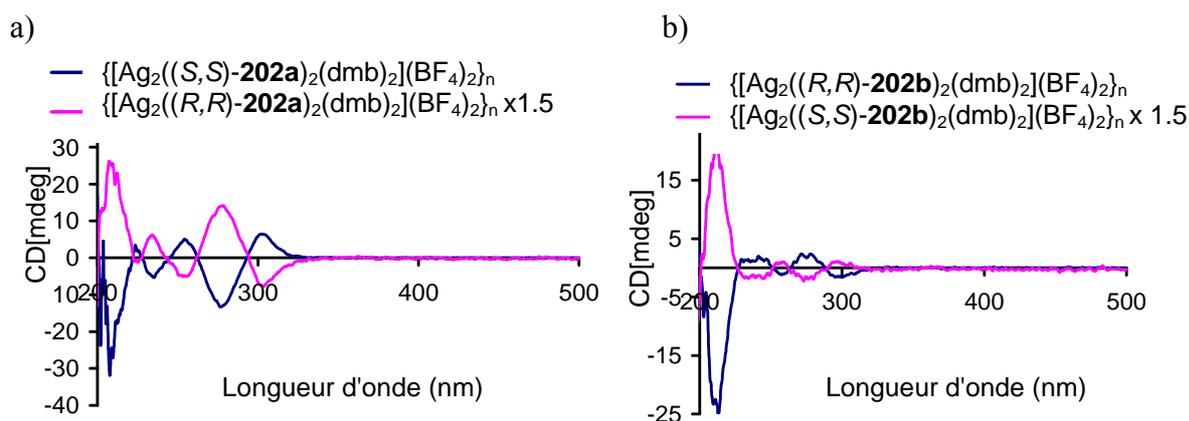


Figure 42 – Spectre CD des polymères **271** dans l'acétonitrile à 298K. a) **271a** - $[Ag_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$. b) **271b** - $[Ag_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$.

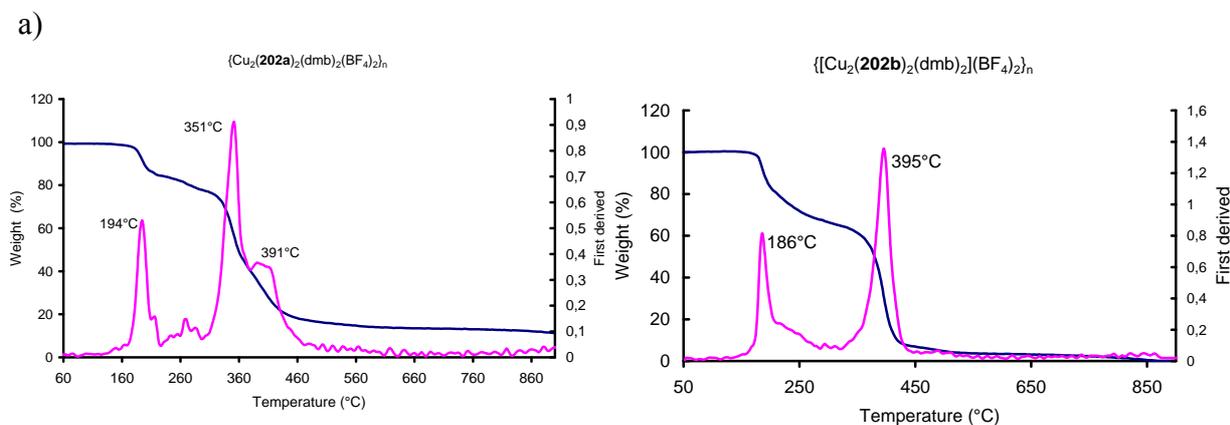


Figure 43 : Analyse thermogravimétrique (TGA) du polymère **270**. a) **270a** - $[Cu_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$. b) **270b** - $[Cu_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$.

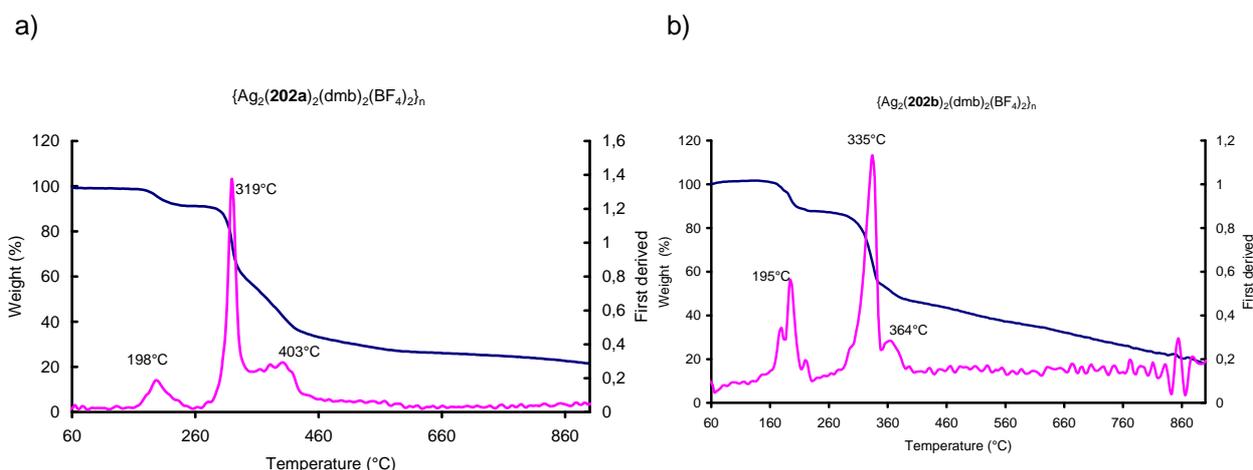


Figure 44 : Analyse thermogravimétrique (TGA) du polymère 271. a) 271a - $[Ag_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$. b) 271b - $[Ag_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2]_n$.

Tableau 19 –Propriétés spectrales des ligands, des complexes bimétalliques et des polymères à l'état solide à 77K et à température ambiante.^a

Entrée	Composés	λ_{abs} (nm) ^b	$\epsilon \square$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) ^c	λ_{em} (nm) 77K	λ_{em} (nm) Ta
1	$\{(Cu_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	291	29000	550	504
2	$\{(Cu_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	293	5600	536	496
3	$\{(Cu_2(dppm)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	295	14200	543	507
4	$\{(Ag_2(202a)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	295	35600	479	494
5	$\{(Ag_2(202b)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	286	10300	480	503
6	$\{(Ag_2(dppm)_2(dmb)_2(BF_4)_2)\}_n$	290	10300	481	502
7	$[(Cu_2(202a)_2(NCCH_3)_4)(BF_4)_2]$	320	28400	482	490
8	$[(Cu_2(202b)_2(NCCH_3)_4)(BF_4)_2]$	311	74200	492	491
9	$[(Cu_2(dppm)_2(NCCH_3)_4)(BF_4)_2]$	300	71300	488	438
10	$[(Ag_2(202a)_2)(BF_4)_2]$	295	29100	440	479
11	$[(Ag_2(202b)_2)(BF_4)_2]$	295	-	449	436
12	$[(Ag_2(dppm)_2)(BF_4)_2]$	294	47200	447	422
13	202a	296	5300	436	320
14	202b	286	2300	350	352
15	dppm	293	18000	430	429

a) tableau des longueurs d'onde en solution dans le butyronitrile à 77K. b) mesures effectuées à l'état solide et à température ambiante. c) mesures effectuées à température ambiante en solution dans l'acétonitrile.

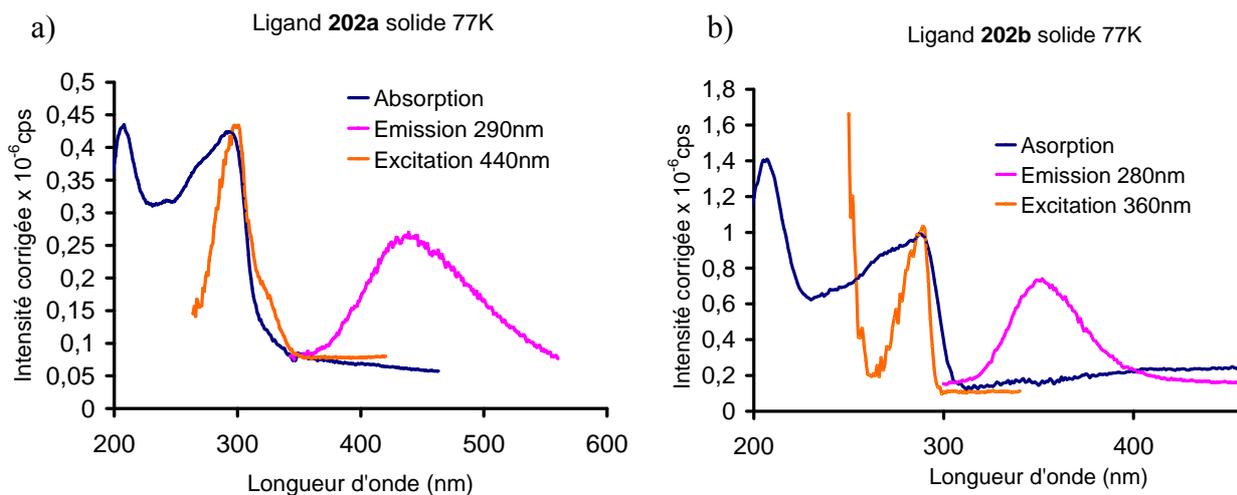


Figure 45 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (77K) et d'excitation (77K) : a) de **202a** à l'état solide. b) de **202b** à l'état solide.

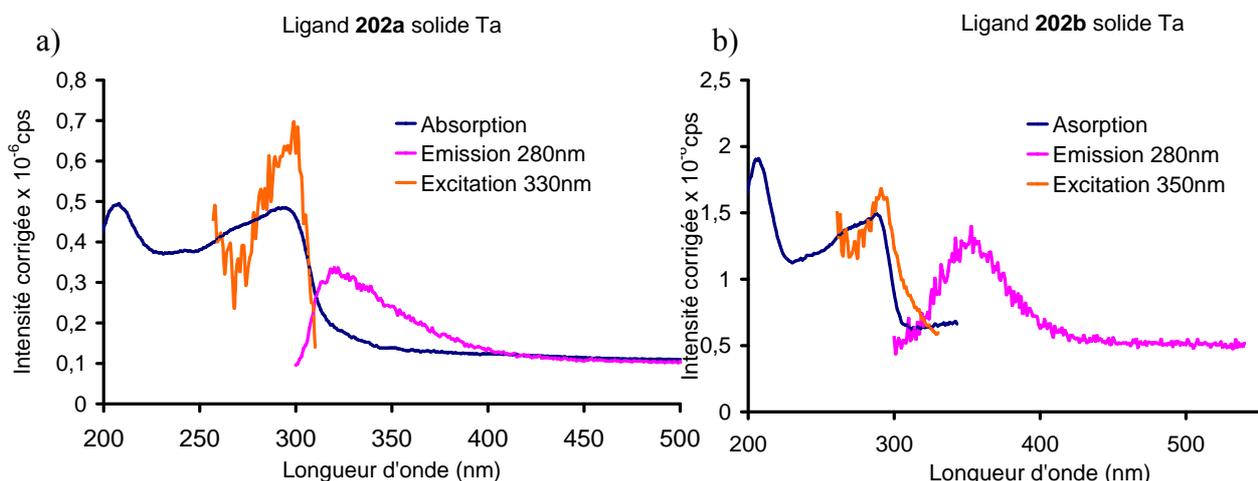


Figure 46 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (298K) et d'excitation (298K) : a) de **202a** à l'état solide. b) de **202b** à l'état solide.

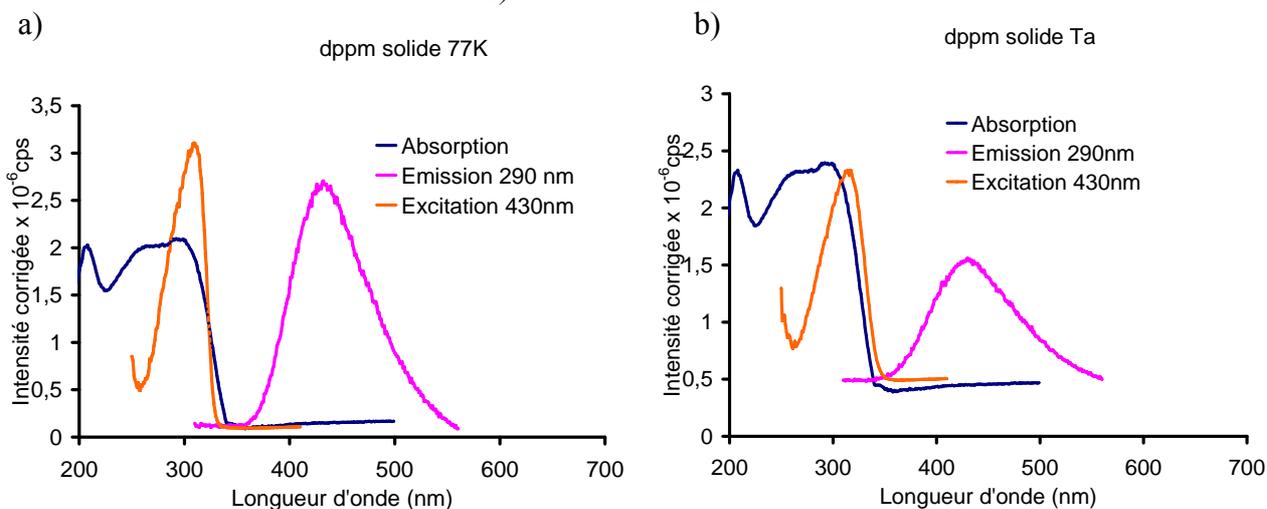


Figure 47– Spectres d'absorption (298K), d'émission et d'excitation : a) de dppm à l'état solide à 77K. b) de dppm à l'état solide à température ambiante.

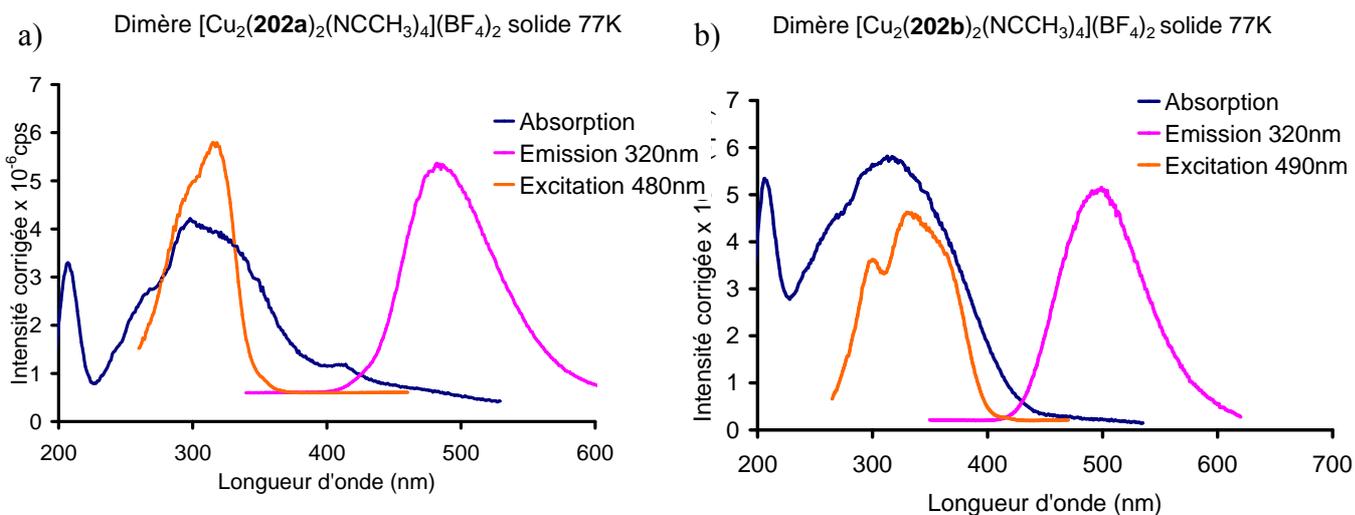


Figure 48– Spectres d'absorption (298K), d'émission (77K) et d'excitation (77K) : a) de **268a** à l'état solide. b) de **268b** à l'état solide.

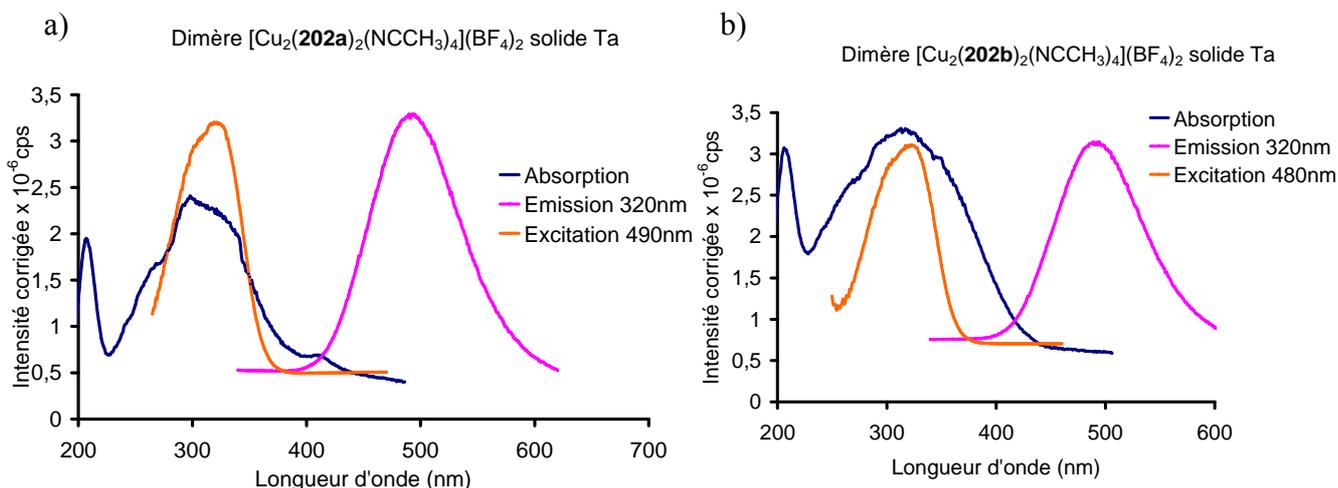


Figure 49 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (298K) et d'excitation (298K) : a) de **268a** à l'état solide. b) de **268b** à l'état solide.

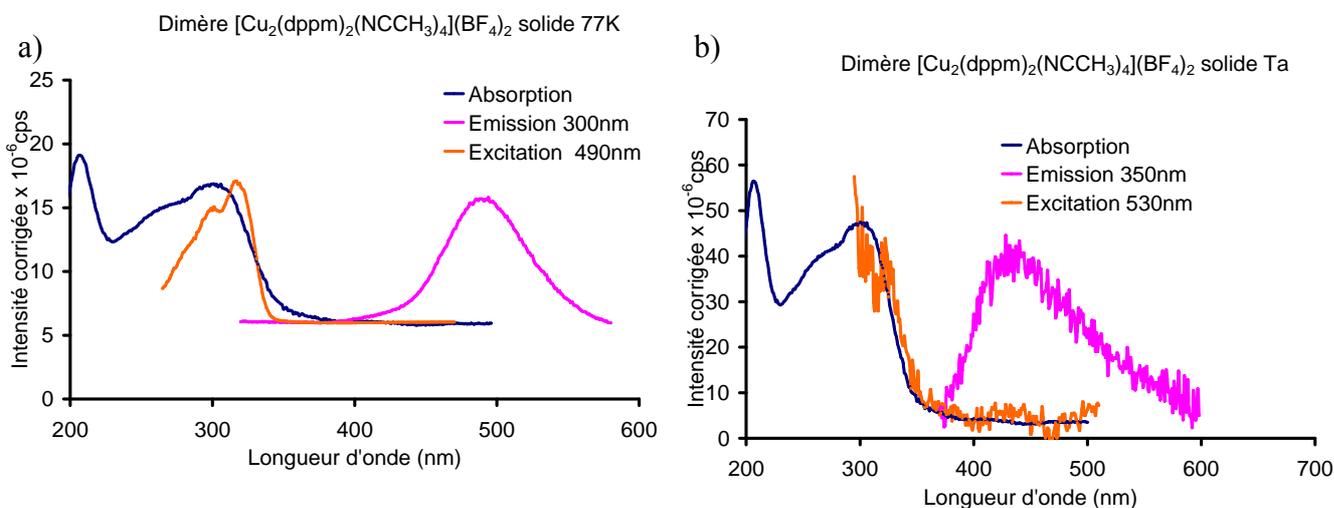


Figure 50– Spectres d'absorption (298K), d'émission et d'excitation : a) de $[Cu_2(dppm)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ à l'état solide à 77K. b) de $[Cu_2(dppm)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ à l'état solide à température ambiante.

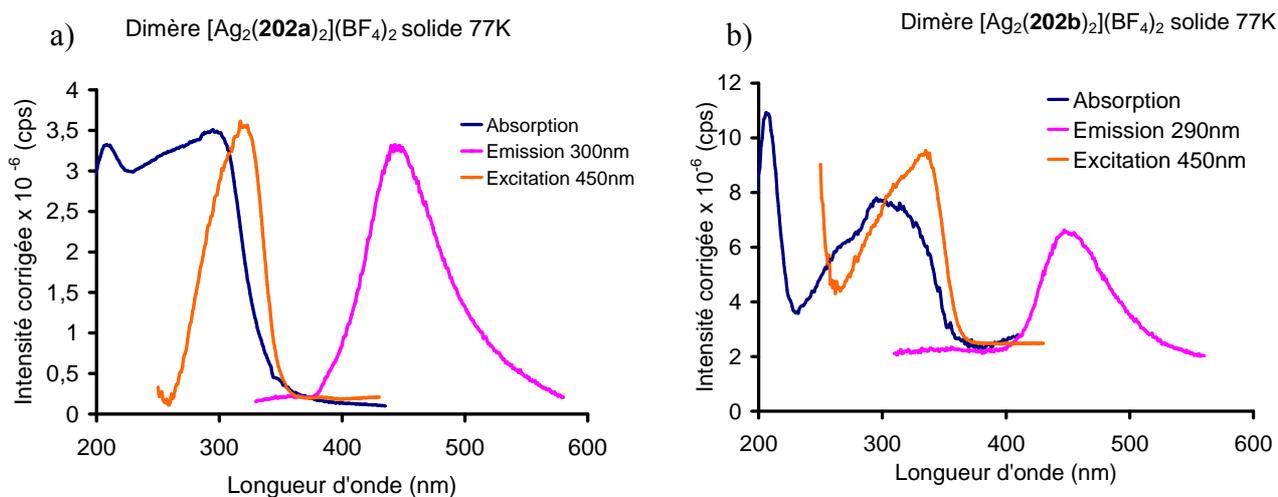


Figure 51 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (77K) et d'excitation (77K) : a) de **269a** à l'état solide b) de **269b** à l'état solide.

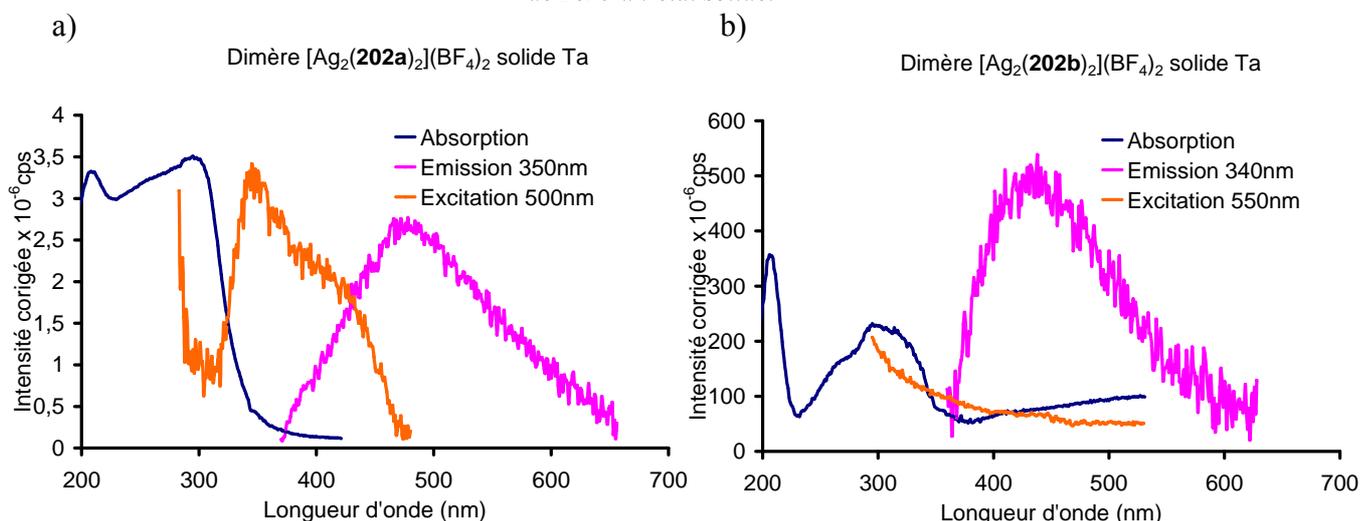


Figure 52– Spectres d'absorption (298K), d'émission (298K) et d'excitation (298K) : a) de **269a** à l'état. b) de **269b** à l'état solide.

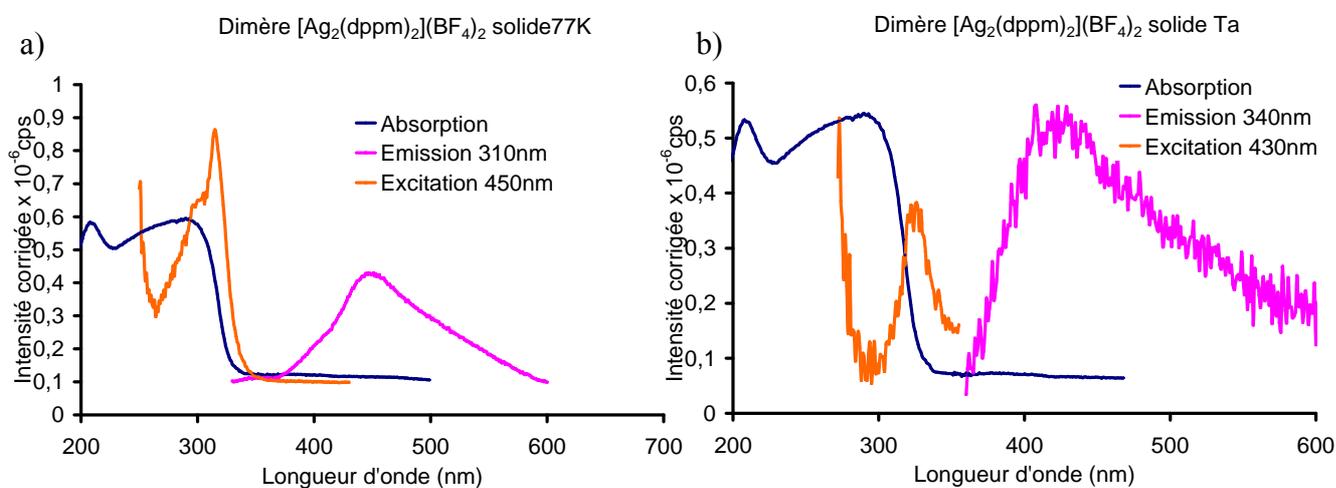


Figure 53 – Spectres d'absorption (298K), d'émission et d'excitation : a) de $[Ag_2(dppm)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ à l'état solide à 77K. b) de $[Ag_2(dppm)_2(NCCH_3)_4](BF_4)_2$ à l'état solide à température ambiante.

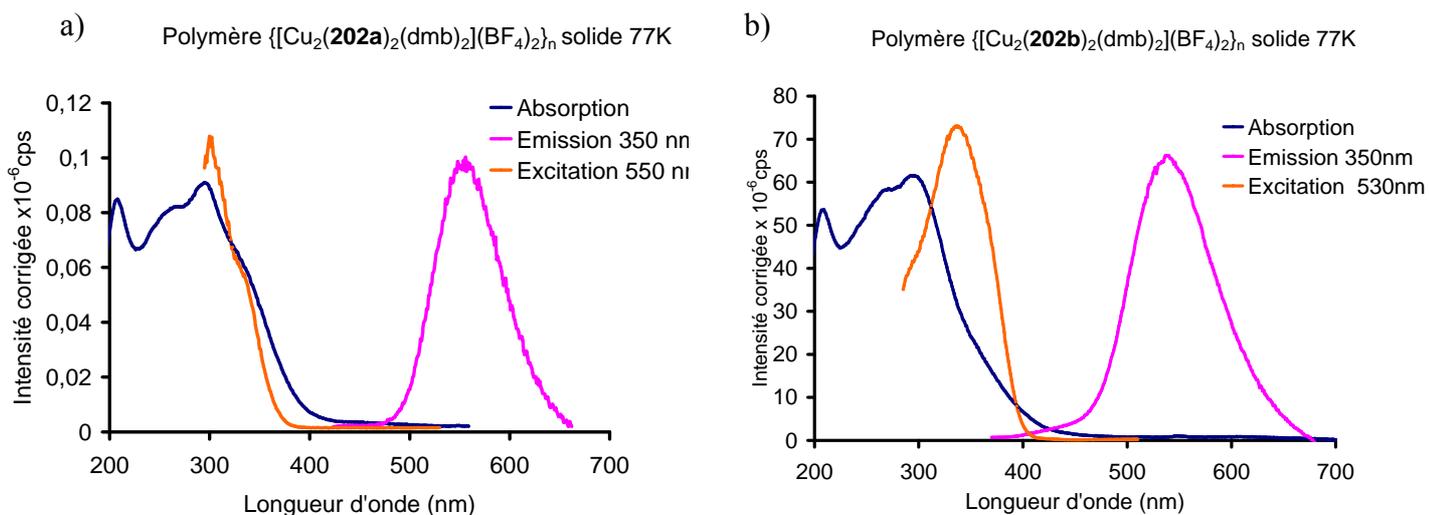


Figure 54– Spectres d'absorption (298K), d'émission (77K) et d'excitation (77K) : a) de **270a** à l'état solide. b) de **270b** à l'état solide.

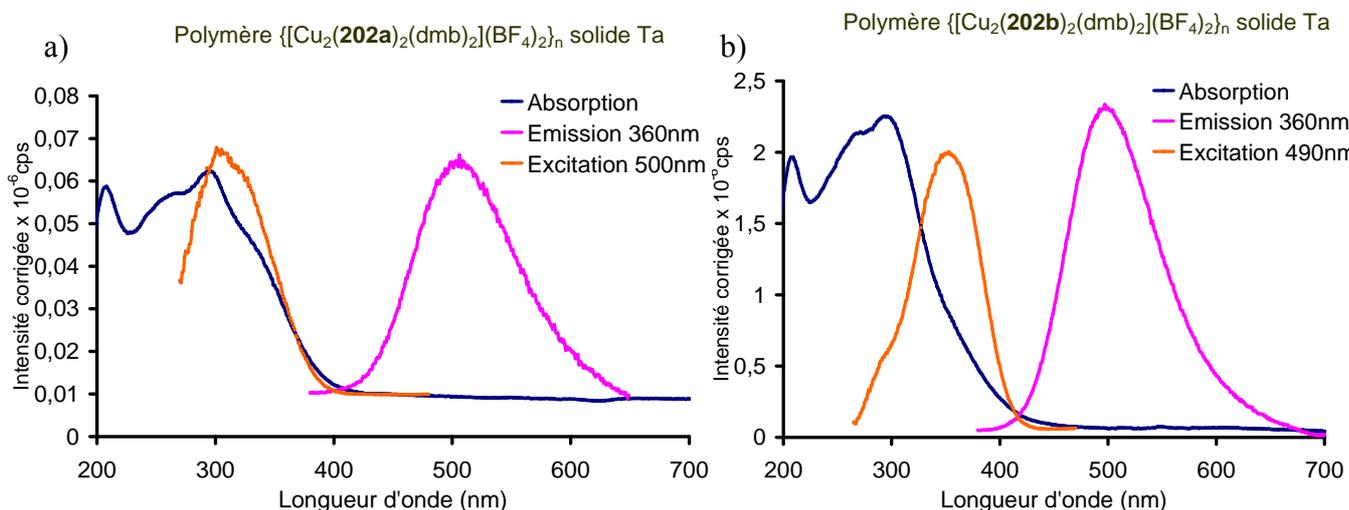


Figure 55– Spectres d'absorption (298K), d'émission (298K) et d'excitation (298K) : a) de **270a** à l'état solide. b) de **270b** à l'état solide.

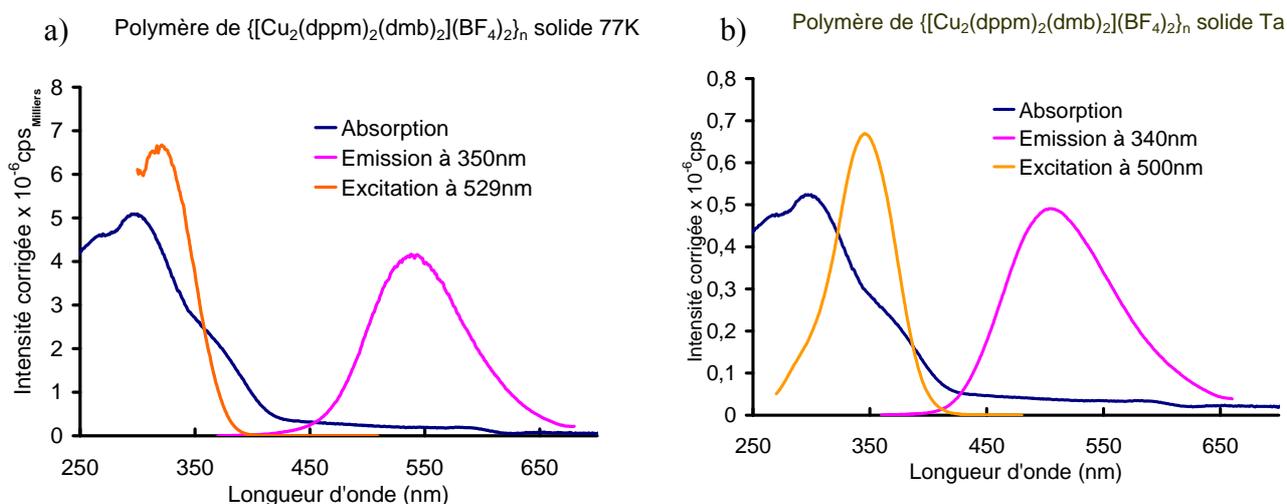


Figure 56 – Spectres d'absorption (298K), d'émission et d'excitation : a) de $\{[Cu_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ à l'état solide à 77K. b) de $\{[Cu_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ à l'état solide à température ambiante.

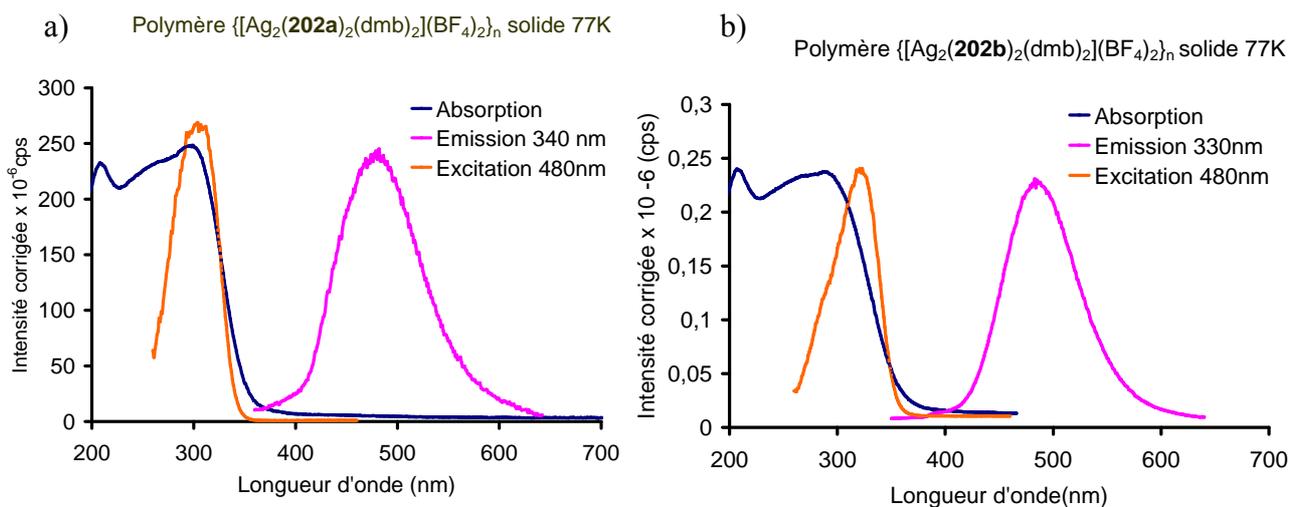


Figure 57 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (77K) et d'excitation (77K) : a) de **271a** à l'état solide. b) de **271b** à l'état solide.

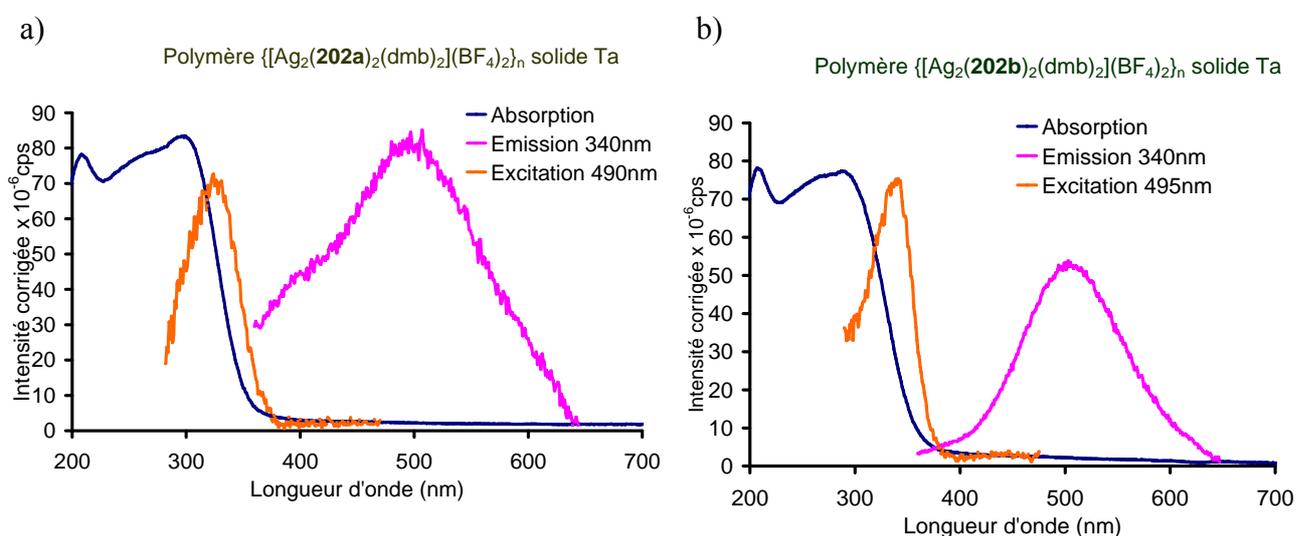


Figure 58 – Spectres d'absorption (298K), d'émission (298K) et d'excitation (298K) : a) de **271a** à l'état solide. b) de **271b** à l'état solide.

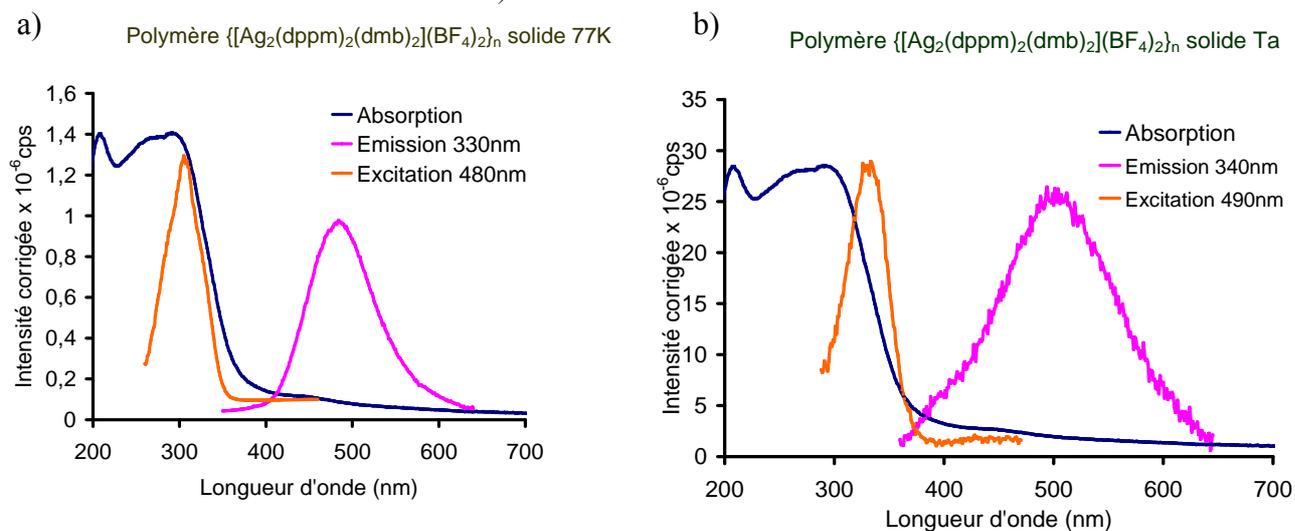


Figure 59 – Spectres d'absorption (298K), d'émission et d'excitation a) de $\{[Ag_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ à l'état solide à 77K. b) de $\{[Ag_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ à l'état solide à température ambiante.

Tableau 20 – Propriétés spectrales des polymères et complexes bimétalliques suffisamment stables en solution dans le butyronitrile à 77K

Composés	λ_{abs} (nm) ^a	λ_{em} (nm)
$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	295	450
$\{(\text{Cu}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	260	448
$\{(\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	280	555
$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202a})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	290	479
$\{(\text{Ag}_2(\mathbf{202b})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	270	456
$\{(\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{dmb})_2(\text{BF}_4)_2)_n\}$	280	452
$[(\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{NCCH}_3)_4)(\text{BF}_4)_2]$	290	458

a) mesures effectuées en solution dans le butyronitrile à 77K

Dimère $[\text{Cu}_2(\mathbf{202a})_2(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ solution 77K

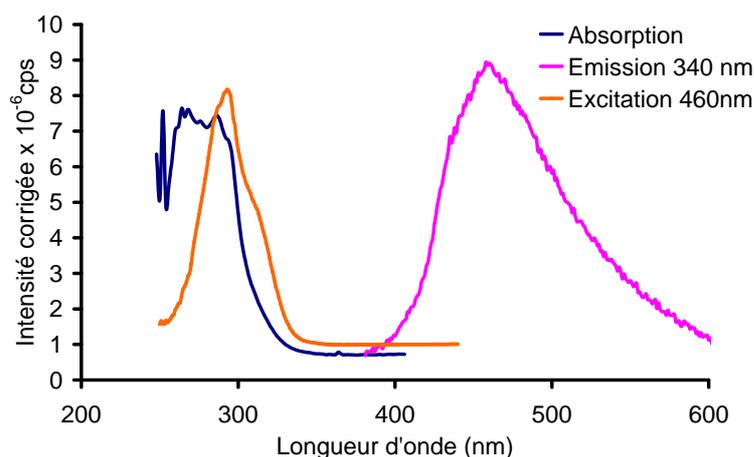


Figure 60 – Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de **269a** en solution dans le butyronitrile à 77K

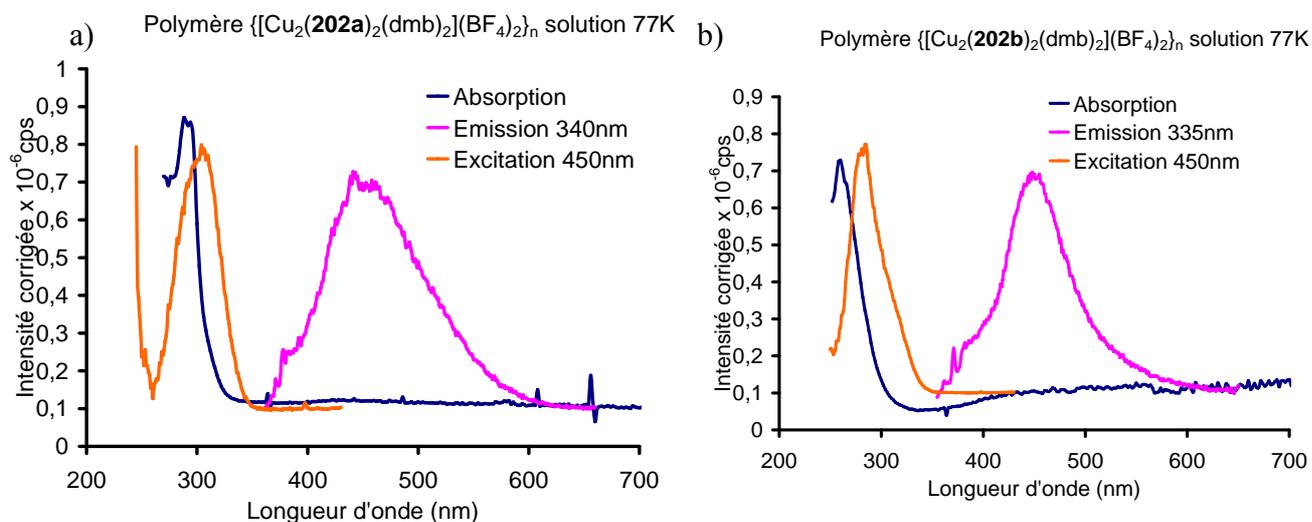


Figure 61– Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation : a) de **270a** en solution dans le butyronitrile à 77K. b) de **270b** en solution dans le butyronitrile à 77K.

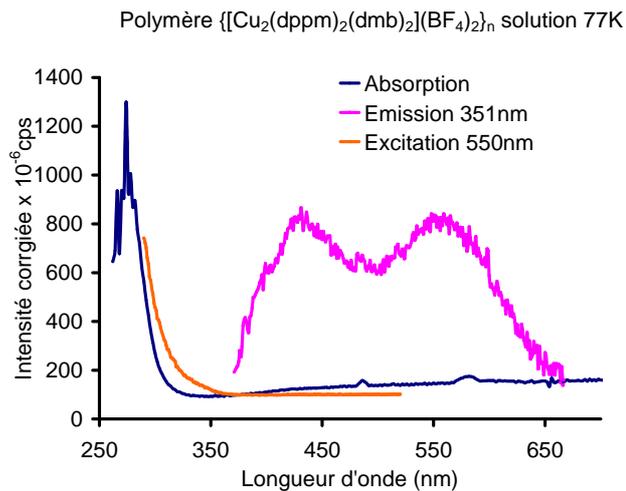


Figure 62 – Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation $\{[Cu_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ en solution dans le butyronitrile à 77K.

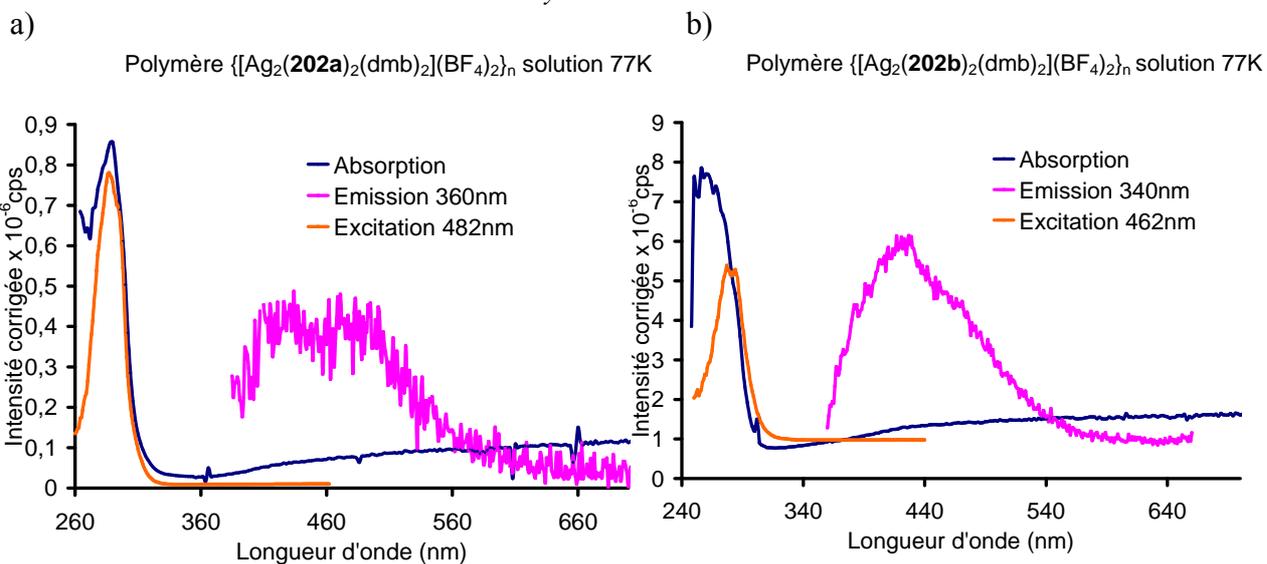


Figure 63– Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation : a) de **271a** en solution dans le butyronitrile à 77K. b) de **271b** en solution dans le butyronitrile à 77K.

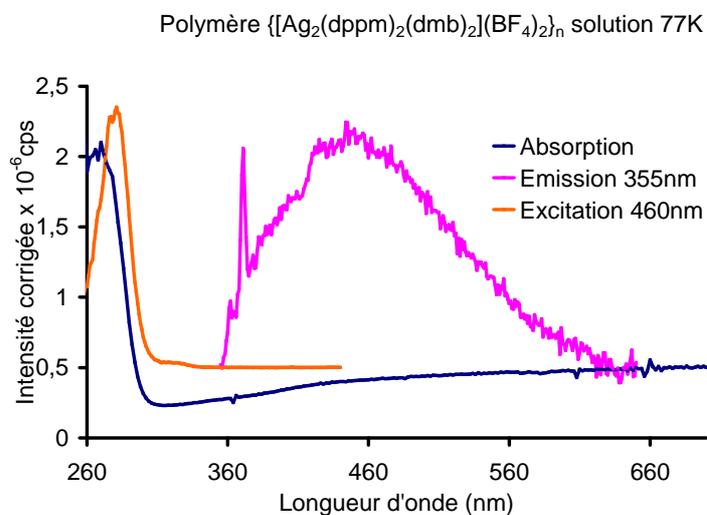


Figure 64 – Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation $\{[Ag_2(dppm)_2(dmb)_2](BF_4)_2\}_n$ en solution dans le butyronitrile à 77K.

Nouvelle synthèse stéréosélective de diphosphines à pont méthano *P*-stéréogéniques.

Applications en catalyse asymétrique et pour la préparation de clusters ou de polymères de coordination chiraux.

Résumé

Ce mémoire porte sur la synthèse asymétrique de ligands à pont méthano *P*-stéréogénique, ainsi que sur leurs applications en catalyse asymétrique, en chimie de coordination et pour la préparation de polymères de coordination avec des métaux de transition.

Les diphosphines *P*-stéréogéniques sont synthétisées par création d'une liaison phosphore-carbone au niveau du pont méthano, à partir d'un anion formé en position α d'une méthylphosphine borane. Plusieurs stratégies ont été étudiées selon que l'électrophile est un complexe d'oxazaphospholidine borane, un phosphinite borane ou une chlorophosphine borane. L'utilisation de chlorophosphine borane dans cette synthèse s'est révélée la plus stéréosélective car les excès énantiomériques obtenus sont supérieurs à 99%. Les différentes stratégies étudiées montrent qu'il est possible d'accéder à des diphosphines diborane à pont méthano variées, dissymétriques ou de symétrie C_2 , porteuses de substituants alkyl ou aryl, tels que Me, OMe, Ph, *o*-An...

Les diphosphines *P*-stéréogéniques obtenues ont été utilisées pour la synthèse des premiers clusters chiraux du palladium. Ceux-ci sont obtenus par réaction des ligands diphosphines, fraîchement décomplexées avec du DABCO, avec l'acétate de palladium en présence d'acide trifluoroacétique dans un mélange eau/acétone sous pression de CO. La structure cristallographique d'un des clusters de palladium préparés a pu être établie, confirmant la structure avec un cœur trimétallique de palladium. L'étude des propriétés électrochimiques et l'analyse RPE de ces clusters a permis de mettre en évidence la formation du premier radical dans un environnement chiral hautement structuré. Une étude de la réactivité de ces clusters chiraux dans une réaction de Friedel Craft a été réalisée, mais le produit est obtenu de façon non catalytique et sans activité optique significative.

Par contre dans le cas de réactions asymétriques, tels que l'hydrogénation, l'hydrosilylation, l'allylation ou la réaction de Diels Alder, catalysées par des complexes du rhodium, du palladium ou d'argent, des inductions asymétriques de 30-38% sont obtenus. Il ressort que les synthèses stéréosélectives mises au point dans ce travail, permettent d'envisager maintenant les modifications structurales nécessaires à l'optimisation de ces catalyses asymétriques.

Enfin dans une dernière partie, les diphosphines à pont méthano *P*-stéréogéniques ont été utilisées pour la préparation d'une nouvelle classe de polymères de coordination chiraux, dérivés du cuivre ou de l'argent. Les études photophysiques et le dichroïsme circulaire ont permis d'établir pour la première fois la structure 1-D de tels polymères et de mettre en évidence les propriétés optiques des macrocomplexes énantiomères.

Mots clés :

- Phosphines *P*-stéréogéniques
- Synthèses stéréosélectives
- Ligands chiraux
- Clusters chiraux
- Polymères chiraux
- Catalyse asymétrique

New stereoselective synthesis of *P*-stereogenic diphosphines with methano bridge.

Applications in asymmetric catalysis and for the preparation of chiral clusters or coordination polymers.

Summary

We were interested in asymmetric synthesis of *P*-stereogenic methano bridged ligands and in their applications in asymmetric catalysis, coordination chemistry and in the preparation of coordination polymers of transition metals.

P-stereogenic diphosphines were obtained highly stereoselectively by creation of a phosphorus-carbon bond on the methano bridge, starting from the anion formed in α position of methylphosphine borane. Several strategies were investigated, with the electrophiles varying from oxazaphospholidine borane complex, phosphinite borane, to chlorophosphine borane. The most stereoselective synthesis was obtained using chlorophosphine borane leading enantiomeric excesses up to 99%. Various methano bridge diphosphine diboranes, dissymmetric or C_2 -symmetric, bearing alkyl or aryl substituents (Me, OMe, Ph, *o*-An...), have been synthesised.

The first chiral palladium clusters was prepared by reaction of the freshly decomplexed diphosphine with palladium acetate and trifluoroacetic acid in water/acetone mixture under CO pressure. The palladium trimetallic center structure of the cluster was confirmed by X-ray analysis. Electrochemical properties and EPR analysis pointed out the formation of the first radical in highly structured chiral environment. Preliminary studies of the chiral clusters in asymmetric Friedel Craft reaction were carried out, but lead to the product in a non-catalytic way and with no significant optical activity.

The prepared chiral ligands were tested in asymmetric catalyzed hydrogenation, hydrosilylation, allylation and Diels Alder reaction using rhodium, palladium and silver derived catalysts and afforded low selectivities from 30 to 38% e.e. Nevertheless, the stereoselective syntheses of the diphosphine ligands elaborated in this work allow to pursue the optimisation of asymmetric catalysis by structural modifications.

In the last chapter, *P*-stereogenic methano bridge diphosphines were used for the preparation of a new class of chiral coordination polymers derived from copper and silver. Photophysical studies and circular dichroism confirmed the 1-D structure and the optical properties of such polymers.

Key-words :

- *P*-stereogenic phosphines
- Stereoselective synthesis
- Chiral ligands
- Chiral clusters
- Chiral polymers
- Asymmetric catalysis