



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de phosphine, borane, amine sur plateforme ferrocène polyfonctionnelle

Emmanuel Lerayer

► **To cite this version:**

Emmanuel Lerayer. Synthèse et caractérisation de phosphine, borane, amine sur plateforme ferrocène polyfonctionnelle. Chimie de coordination. Université de Bourgogne, 2016. Français. NNT : 2016DI-JOS051 . tel-01918837

HAL Id: tel-01918837

<https://theses.hal.science/tel-01918837>

Submitted on 12 Nov 2018

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

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



THÈSE

Présentée

À L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Mention : Chimie

Par

Emmanuel LERAYER

Maître ès Sciences

Synthèse et caractérisation de phosphine, borane, amine sur plateforme ferrocène polyfonctionnelle

Soutenue le 10 novembre 2016 devant la commission d'examen :

A. AUFRANT	Chargée de Recherche au CNRS à l'École polytechnique	Rapporteur
J.-B. SORTAIS	Maître de Conférences à l'université de Rennes I	Rapporteur
D. BOURISSOU	Directeur de Recherche au CNRS à Toulouse	Examineur
L. GRIMAUD	Chargée de Recherche au CNRS à l'École normale supérieure	Examinatrice
N. PIRIO	Professeur à l'université de Bourgogne	Examinatrice
J.-C. HIERSO	Professeur à l'université de Bourgogne	Directeur de thèse

« La dernière démarche de la raison est de reconnaître qu'il y a une infinité de choses qui la surpassent. »

Blaise Pascal

« La plus belle chose que nous puissions éprouver, c'est le côté mystérieux de la vie. »

Albert Einstein

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES	3
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES SCHÉMAS	9
TABLE DES FIGURES	15
TABLE DES TABLEAUX	16
RÉSUMÉ	17
ABSTRACT	18
NOTATIONS ET ABRÉVIATIONS	19
INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
CHAPITRE 1 :.. COMPOSÉS BORYL-CYCLOPENTADIÉNYLIQUES	23
1.1. .. Synthèse et propriétés des cyclopentadiénylboranes dans la bibliographie.....	23
1.1.1. <i>Approche structurale des cyclopentadiénylboranes</i>	23
1.1.2. <i>Synthèses de cyclopentadiénylboranes : isomérisation et réarrangements sigmatropiques</i>	24
1.1.3. <i>Stabilité et réactivité des cyclopentadiénylboranes</i>	31
1.2. .. Synthèse de borylcyclopentadiénures dans la bibliographie.....	53
1.3. .. Synthèse de borylmétallocènes dans la bibliographie.....	61
1.3.1. <i>Borylmétallocènes du groupe 4</i>	61
1.3.2. <i>Borylmétallocènes du groupe 8</i>	63
1.3.3. <i>Borylmétallocènes du groupe 9</i>	66
1.4. .. Nouveaux métallocènes borylés au départ de cyclopentadiènes	69
1.4.1. <i>Synthèse et déprotonation de (tert-butyl)cyclopentadiénylboranes</i>	71
1.4.2. <i>Construction de borylmétallocènes par assemblage de boryl(tert-butyl)cyclopentadiénures</i>	79
CHAPITRE 2 :.. LIGANDS AMBIPHILES FERROCÉNIQUES OBTENUS PAR ASSEMBLAGE DE CYCLOPENTADIÉNURES	87
2.1. .. Introduction : Paires de Lewis frustrées et ligands ambiphiles	87
2.1.1. <i>Réactivité des paires de Lewis</i>	88
2.1.2. <i>Considérations thermodynamiques</i>	89
2.1.3. <i>Développement des paires de Lewis</i>	91
2.2. .. Ligands ambiphiles ferrocéniques dans la bibliographie	94
2.2.1. <i>Paires de Lewis : relation réactivité-structure ?</i>	94
2.2.2. <i>Structure ferrocénique pour les ligands ambiphiles</i>	96
2.3. .. Ferrocènes polyfonctionnalisés dans la bibliographie	105
2.4. .. Nouvelles structures ferrocéniques pour les ligands ambiphiles	109
2.4.1. <i>Voie de synthèse de t-BuCpPB</i>	112
2.4.2. <i>Synthèse de ligands ambiphiles (P,P,B)-ferrocéniques</i>	116
2.4.3. <i>Synthèse de ligands ambiphiles (P,B)-ferrocéniques par assemblage</i>	139
CHAPITRE 3 :.. LIGANDS AMBIPHILES (P,B)- ET (N,B)-FERROCÉNIQUES : POSTFONCTIONNALISATION DE LA PLATEFORME FERROCÈNE	147
3.1. .. Difonctionnalisation de la plateforme ferrocénique dans la bibliographie	147
3.2. .. Nouveaux ligands ambiphiles (P,B)-ferrocéniques	155
3.3. .. Nouveaux ligands ambiphiles (N,B)-ferrocéniques.....	179
CONCLUSION GÉNÉRALE	187

Table des matières

CHAPITRE 4 :.. EXPERIMENTAL PART	191
4.1. .. Materials and methods	191
4.2. .. EPR studies	191
4.3. .. Electrolysis	192
4.4. .. Synthesis of <i>t</i> -BuCpB: 64-69	193
4.5. .. Synthesis of borylmetallocenes: 70-74	199
4.6. .. Synthesis of <i>t</i> -BuCpP ₂ B: 147-150	203
4.7. .. Synthesis of <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B: 151-153	207
4.8. .. Synthesis of bromoferrocene precursors: 188-193 and 200-202	213
4.9. .. Synthesis of <i>t</i> -Bu ₂ FcPB: 167-168 and 194-199	221
4.10. Synthesis of <i>t</i> -Bu ₂ FcNB: 203-206	231
4.11. Crystal data	235
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	249

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du groupe Organométallique et Catalyse pour une Chimie Bio- et éco-Compatible (OMBC3), UMR CNRS 6302, à l'institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) sous la direction du Professeur Jean-Cyrille Hierso.

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur Jean-Cyrille Hierso pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je lui adresse mes sincères remerciements pour ses précieux conseils, pour la formation qu'il m'a prodiguée et pour sa confiance. Je retiendrai son attention particulière à chacun, tant au niveau scientifique que personnel, sa passion pour la connaissance scientifique et son ouverture d'esprit.

Je remercie vivement Madame Audrey Auffrant, Chargée de Recherche au CNRS à l'École polytechnique, et Monsieur Jean-Baptiste Sortais, Maître de Conférences à l'université de Rennes I, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Madame Nadine Pirio, Professeur à l'université de Bourgogne, d'avoir accepté de présider le jury de thèse, Madame Laurence Grimaud, Chargée de Recherche au CNRS à l'École normale supérieure, et Monsieur Didier Bourissou, Directeur de Recherche au CNRS à Toulouse, pour leur contribution scientifique en tant qu'examineurs.

Je remercie particulièrement les Docteurs Didier Bourissou et Ghenwa Bouhadir et leur équipe pour leur accueil au sein de leur laboratoire et pour leur étroite collaboration dans le cadre du Projet ANR MENOLEP. Je remercie également le Professeur Gerhard Erker pour sa collaboration dans le cadre de ce projet ANR.

J'adresse des remerciements particuliers au Docteur Patrice Renaut qui a ouvert cette nouvelle thématique au laboratoire. Je te remercie pour tes précieux conseils, pour ton amitié, tes valeurs humaines et ton profond respect de chacun. Sans ta haute contribution, cette thématique ne serait rien en comparaison de ce qu'elle est devenue. Durant ces quelques mois à tes côtés au laboratoire, tu as su me transmettre ta passion et me partager de nombreux et précieux conseils. Je te souhaite une retraite paisible et tout le bonheur possible pour ta famille grandissante.

Remerciements

Je remercie les Docteurs Hélène Cattey et Philippe Richard de l'ICMUB pour leur disponibilité, les conseils avisés pour ce qui concerne la cristallisation des produits et pour leur contribution dans la détermination de structures à l'état solide, pierre importante de ce mémoire. Je les remercie de leur patience, en particulier en ce qui concerne les cristaux instables et le travail acharné qu'ils ont effectué pour parvenir à ces résultats.

Je remercie le Professeur Paul Fleurat-Lessard pour les calculs en chimie théorique qui nous ont permis de mieux comprendre nos réactions. Je remercie le Docteur Stéphane Brandès pour les analyses RPE et leurs interprétations. Je remercie le Professeur Dominique Lucas et le Docteur Charles Devillers pour leur contribution dans l'utilisation de l'électrochimie comme méthode de purification. Je remercie Monsieur Didier Poinot pour sa contribution dans la réalisation des tests de réactivité avec des gaz. Je remercie particulièrement chacun de sa disponibilité à chaque instant, sa sympathie, sa joie de vivre et sa volonté d'aller au fond des choses. Même lorsque ce n'était pas le bon moment, vous m'avez toujours réservé un bon accueil et je vous en suis reconnaissant.

Je remercie les Docteurs Michel Meyer et David Monchaud de leur disponibilité pour les analyses UV et de fluorescence. Je remercie également les membres du PACSMUB pour les analyses RMN (Marie-Jo, Michel et Alain), pour les analyses par spectrométrie de masse haute résolution (Fanny, Marie-Jo et Myriam), pour les analyses élémentaires (Marcel).

Je remercie chaleureusement Pierre-Emmanuel, Noëlle et Pierre pour leurs corrections et suggestions apportées à ce mémoire.

Je remercie les membres de l'équipe OMBC³, en particulier ceux du troisième, pour ces quatre années passées parmi eux.

Je remercie les doctorants de l'ICMUB, et en particulier ceux du Club-Jeune de la SCF-BFC et les habitués du RU et du tarot, pour les bons moments passés ensemble. J'adresse une pensée particulière à Quentin (« c'est pas faux »), P-E (« certes »), Christelle (pour nos nombreux craquages), Néjib, Mylène, Adrien et Maria. Merci pour votre amitié et votre soutien sans faille.

Je souhaite bonne chance dans leur recherche aux nouveaux (et un peu moins nouveaux) de l'équipe que j'ai eu le plaisir de rencontrer : Léa, Clève, Johan et Antoine.

Remerciements

Enfin j'adresse mes remerciements les plus profonds à ma famille, à l'Oratoire et à mes amis. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance pour leur amour et leur soutien depuis toutes ces années.

À ma famille et en particulier à Papa, Maman et Mamie, ainsi qu'à Papi et Mémé dont l'absence s'est fait sentir. Cet accomplissement et l'être que je suis ne seraient rien sans votre présence, votre soutien, votre amour et tout ce que vous m'avez transmis.

Merci aux Pères Raphaël, Bruno et Matthieu pour leur charité fraternelle, leur soutien infaillible, leurs prières et leurs enseignements. Merci pour les moments d'approfondissement et de détente ayant rythmé ces deux dernières années.

À mes amis : Mathilde et Cyril (Bwaaa), Cyrille et Juliana, Clémence et P-A (21h21), Marie-Cécile (Bwaaa bis), Sarah, Justine (Prout), Clément et Sophie (les fines gueules), Émilie (l'Ardennaise), Marie-Alice et Jean-Roch, Lorraine, Claire, Brice, Hombeline et Louis, Chloé, Hélène, Edmond, Vianney et Camille, Camille et Vincent (et leur petit Marceau), Clément, Philibert et Charlotte (et leurs enfants), Marie-Sophie..., sans oublier les grimpeurs, Geneviève et J-E, Thomas, Nicolas et Jeanne, Pauline, Eugénie...

Je ne pourrai pas tous les citer, mais je remercie également les différents groupes autour de l'Oratoire, ainsi que les paroissiens de Saint Paul–Sainte Jeanne d'Arc, de leur accueil et de leur soutien. Je voudrais citer en particulier Catherine et Alain, Annabelle et Édouard, et Françoise et Paul.

Enfin je rends grâce au Seigneur d'avoir mis sur mon chemin toutes ces personnes qui ont été, sont et resteront précieuses pour mon devenir.

Remerciements

Table des schémas

Schéma 1.1 : Différentes fonctionnalisations sur le cyclopentadiène	23
Schéma 1.2 : Isomères du cyclopentadiénylborane.....	24
Schéma 1.3 : Synthèse de cyclopentadiénylboranes à partir d'un réactif de Grignard	25
Schéma 1.4 : Synthèse du cyclopentadiényldiéthylborane 4	25
Schéma 1.5 : Mécanisme d'addition du cyclopentadiénure sur un électrophile.....	26
Schéma 1.6 : Mécanisme des réarrangements sigmatropiques [1,3] et [1,5]	26
Schéma 1.7 : Réarrangement sigmatropique [1,5] de l'hydrogène sur un cyclopentadiène.....	27
Schéma 1.8 : Réarrangements H-sigmatropiques [1,5] d'un cyclopentadiénylborane.....	28
Schéma 1.9 : Réarrangement sigmatropique [1,5] d'un borane ou d'un silane sur un cyclopentadiène	28
Schéma 1.10 : Isomères du cyclopentadiénylborane par réarrangement sigmatropique [1,5] du bore	29
Schéma 1.11 : Migration [1,3] du bore par changement de mode de complexation	29
Schéma 1.12 : Synthèse du (méthylcyclopentadiényldiéthyl)borane 6	30
Schéma 1.13 : Isomères du pyridine-(méthylcyclopentadiényl)diéthylborane 5	31
Schéma 1.14 : Produits issus de la réaction de Diels-Alder de cyclopentadiénylboranes	32
Schéma 1.15 : Mécanisme de la réaction de Diels-Alder de cyclopentadiénylboranes.....	33
Schéma 1.16 : Réaction du cyclopentadiénure de sodium avec le B-chlorocatécholborane	34
Schéma 1.17 : Synthèse du dichlorocyclopentadiénylborane 9	35
Schéma 1.18 : Voie de synthèse Cp-silane de cyclopentadiénylboranes	35
Schéma 1.19 : Synthèse du dichloro-tétraméthylcyclopentadiénylborane 14	35
Schéma 1.20 : Synthèse de (cyclopentadiényl)di(boranes).....	36
Schéma 1.21 : Synthèse sélective de cyclopentadiénylboranes de structure type A	36
Schéma 1.22 : Synthèse de l'adduit de 16a avec la pyridine.....	37
Schéma 1.23 : Synthèse du dibromopentaméthylcyclopentadiénylborane 16b	38
Schéma 1.24 : Synthèse d'un cyclopentadiénylborane de structure E	38
Schéma 1.25 : Réaction d'abstraction d'halogène sur un cyclopentadiényldihalogénoborane	39
Schéma 1.26 : Synthèse d'un bis(pentaméthylcyclopentadiényl)borane de structure E	39
Schéma 1.27 : Synthèse de dialkylcyclopentadiénylboranes	40
Schéma 1.28 : Synthèse de cyclopentadiénylbis(diméthylamino)boranes	41
Schéma 1.29 : Monoalkylation de cyclopentadiényldihalogénoboranes.....	42
Schéma 1.30 : Synthèse de cyclopentadiényldiéthoxyboranes par transmétallation	42
Schéma 1.31 : Synthèse de cyclopentadiényldiéthoxyboranes par déprotonation et substitution de cyclopentadiènes	43
Schéma 1.32 : Synthèse du pentaméthylcyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane 33	43
Schéma 1.33 : Synthèse du cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane 34	44
Schéma 1.34 : Synthèse du cyclopentadiénylpinacolborane 35	44
Schéma 1.35 : Synthèse du cyclopentadiényldi(<i>iso</i> -propyl)borane 36	45
Schéma 1.36 : Synthèse du cyclopentadiényldiméthylborane 23 par Herberich.....	45
Schéma 1.37 : Synthèse du dicyclohexylcyclopentadiénylborane 37	46

Table des schémas

Schéma 1.38 : Synthèse du catécholcyclopentadiénylborane 38	46
Schéma 1.39 : Amélioration de la synthèse du catécholcyclopentadiénylborane 38	47
Schéma 1.40 : Synthèse de catéchol(<i>tert</i> -butylcyclopentadiényl)boranes	48
Schéma 1.41 : Synthèse de (bis(triméthylsilyl)cyclopentadiényl)catécholboranes	48
Schéma 1.42 : Synthèse de (triméthylsilylcyclopentadiényl)bis(catécholboranes)	49
Schéma 1.43 : Synthèse d'un cyclopentadiénylborane porteur de groupements électroattracteurs	49
Schéma 1.44 : Synthèse du cyclopentadiénylbispinacolborane 48 par couplage catalytique	50
Schéma 1.45 : Synthèse et réarrangements sigmatropiques du cyclopentadiénylborate 49	50
Schéma 1.46 : Synthèse du cyclopentadiénylborate 50	51
Schéma 1.47 : Mécanisme de synthèse d'un cyclopentadiénylborane	51
Schéma 1.48 : Action du <i>n</i> -butyl lithium sur le cyclopentadiénylborane 4	53
Schéma 1.49 : Synthèse du (dichloroboryl)cyclopentadiénure de lithium	53
Schéma 1.50 : Déprotonation du cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane 34	54
Schéma 1.51 : Déprotonation du cyclopentadiénylpinacolborane 35	55
Schéma 1.52 : Déprotonation du cyclopentadiényldi(<i>iso</i> -propyl)borane 36	56
Schéma 1.53 : Déprotonation du cyclopentadiényldiméthylborane 23	56
Schéma 1.54 : Mécanisme de déborylation par l'action d'un nucléophile	57
Schéma 1.55 : Déborylation d'un cyclopentadiénylborate	58
Schéma 1.56 : Mésonérie entre un borylcyclopentadiénure et un boratafulvène	59
Schéma 1.57 : Déprotonation du cyclopentadiényldicyclohexylborane 37	60
Schéma 1.58 : Synthèse de borylcyclopentadiényltitanes par déhalosilylation	61
Schéma 1.59 : Synthèse de borylmétallocènes du groupe 4 par déhalosilylation	62
Schéma 1.60 : Synthèse de diborylmétallocènes du groupe 4	62
Schéma 1.61 : Autres voies de synthèse de borylmétallocènes du groupe 4	63
Schéma 1.62 : Synthèse d'un borylferrocène	63
Schéma 1.63 : Synthèse de boryl et diborylferrocènes par fonctionnalisation directe du ferrocène	64
Schéma 1.64 : Synthèse d'un borylruthénocène	64
Schéma 1.65 : Synthèse de boryl et diborylferrocènes <i>via</i> des ferrocènes dérivés du lithium et du mercure	65
Schéma 1.66 : Synthèse d'un diborylferrocène par déhalosilylation	65
Schéma 1.67 : Synthèse de 1,2-diborylferrocènes	66
Schéma 1.68 : Synthèse de borylcyclopentadiényles du groupe 9	66
Schéma 1.69 : Synthèse de borylcobaltocènes	67
Schéma 1.70 : Deux familles de métallocènes	69
Schéma 1.71 : Répulsions stériques entre conformères de ferrocènes disubstitués	69
Schéma 1.72 : Répulsions stériques entre conformères de ferrocènes tétrasubstitués	70
Schéma 1.73 : Synthèse de <i>t</i> -BuCpP	71
Schéma 1.74 : Synthèse et déprotonation du (<i>tert</i> -butyl)cyclopentadiényldimésitylborane 65	71
Schéma 1.75 : Formation des isomères du cyclopentadiénylborane 64	73
Schéma 1.76 : Synthèse et déprotonation du (<i>tert</i> -butyl)cyclopentadiényldicyclohexylborane 66	75
Schéma 1.77 : Synthèse et déprotonation du (<i>tert</i> -butyl)cyclopentadiényldi(<i>iso</i> -propyl)borane 68	76

Table des schémas

Schéma 1.78 : Mésonérie entre les formes borylcyclopentadiénure et boratafulvène de <i>t</i> -BuCpB	77
Schéma 1.79 : Isomères lors de la synthèse de ferrocènes par assemblage de <i>t</i> -BuCpB.....	79
Schéma 1.80 : Synthèse du diborylferrocène 70	79
Schéma 1.81 : Synthèse du diborylferrocène 71	81
Schéma 1.82 : Synthèse du diborylcoaltocène 72	82
Schéma 1.83 : Conformères des isomères <i>rac</i> et <i>meso</i> de 72	83
Schéma 1.84 : Synthèse du boryltitanocène 73	84
Schéma 1.85 : Synthèse du borylzirconocène 74	85
Schéma 2.1 : Réactivité acide/base de Lewis.....	87
Schéma 2.2 : Equilibre adduit-FLP	88
Schéma 2.3 : Réactivité organique des paires de Lewis.....	88
Schéma 2.4 : Chimie de coordination des paires de Lewis	89
Schéma 2.5 : Premiers systèmes de paires de Lewis Intramoléculaires et Intermoléculaires	91
Schéma 2.6 : Sélection de ligands ambiphiles	92
Schéma 2.7 : Paires de Lewis ferrocéniques	96
Schéma 2.8 : Paires de Lewis ferrocéniques homoannulaires.....	97
Schéma 2.9 : Synthèse du FcPB 80	98
Schéma 2.10 : Synthèse des FcPB 85 et 86	98
Schéma 2.11 : Synthèse énantiosélective des précurseurs 98-101	99
Schéma 2.12 : Synthèse des FcPB 80-82	100
Schéma 2.13 : Synthèse énantiosélective des FcPB 83 et 84	100
Schéma 2.14 : Synthèse énantiosélective des précurseurs 108-111	101
Schéma 2.15 : Synthèse des FcNB 87 à 92	102
Schéma 2.16 : Paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires	103
Schéma 2.17 : Synthèse des FcPB 112-114	103
Schéma 2.18 : Synthèse du FcNB 115	104
Schéma 2.19 : Synthèse de polyphosphines ferrocéniques par fonctionnalisation.....	105
Schéma 2.20 : Synthèse de polyphosphines ferrocéniques par assemblage	106
Schéma 2.21 : Mécanisme d'assemblage dissymétrique de 1,2-bisphosphinocyclopentadiénures.....	107
Schéma 2.22 : Paires de Lewis ciblées.....	109
Schéma 2.23 : Voie de synthèse proposée pour les FcP ₂ B ₂ , FcP ₂ B, et FcPB.....	110
Schéma 2.24 : Synthèse du <i>t</i> -BuCpP ₂ 145	111
Schéma 2.25 : Synthèse du <i>t</i> -BuCpP ₂ 146	111
Schéma 2.26 : Synthèse de <i>t</i> -BuCpPB 149 et 150	112
Schéma 2.27 : Synthèse du <i>t</i> -BuCpPB 147	113
Schéma 2.28 : Synthèse du cyclopentadiénure 149	113
Schéma 2.29 : Synthèse du <i>t</i> -BuCpPB 148	114
Schéma 2.30 : Synthèse du cyclopentadiénure 150	114
Schéma 2.31 : Représentation des produits 148 (A) , 148 (B) et 150	116

Table des schémas

Schéma 2.32 : Voie de synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151-153	117
Schéma 2.33 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151	117
Schéma 2.34 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 152	121
Schéma 2.35 : Synthèse du <i>t</i> -BuFcp ₂ B 153	122
Schéma 2.36 : Polyphosphines ferrocéniques avec phosphores isochrones	122
Schéma 2.37 : Polyphosphines ferrocéniques avec phosphores anisochrones	123
Schéma 2.38 : Conformation des 1,1',2-trisphosphinoferrocènes	124
Schéma 2.39 : Quelques exemples de ligands Z avec le platine	134
Schéma 2.40 : Complexation du FcP ₂ B 151 avec Pt(II)Cl ₂	135
Schéma 2.41 : Conformation des FcP ₂ B 151-153	138
Schéma 2.42 : Voie de synthèse de <i>t</i> -Bu ₂ FcPB par assemblage	139
Schéma 2.43 : Coproduits lors de la synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB par assemblage	140
Schéma 2.44 : Synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-r et 167 p-m	140
Schéma 2.45 : Synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 168 p-r et 168 p-r	144
Schéma 3.1 : Arrangements spécifiques des paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires	147
Schéma 3.2 : Structures FcEZ ciblées	149
Schéma 3.3 : Synthèse du FcBr ₂ 93	150
Schéma 3.4 : Synthèse de bis(aminométhyl)ferrocènes par amination réductrice	150
Schéma 3.5 : Synthèse du Fc(CHO) ₂ 174	151
Schéma 3.6 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ Fc(CHO) ₂ 180 rac	151
Schéma 3.7 : Synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcN ₂ 182-185	152
Schéma 3.8 : Fonctionnalisation diastéréosélective du <i>t</i> -Bu ₂ Fc 173	152
Schéma 3.9 : Voie de synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB et <i>t</i> -Bu ₂ FcNB par fonctionnalisation.....	153
Schéma 3.10 : Difonctionnalisation du <i>t</i> -Bu ₂ Fc 173	155
Schéma 3.11 : Purification électrochimique de 188 rac	158
Schéma 3.12 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr 191 p-r	159
Schéma 3.13 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr 192 p-r	159
Schéma 3.14 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr 193 p-r	160
Schéma 3.15 : Synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167, 168 et 194-199	163
Schéma 3.16 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-r	163
Schéma 3.17 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 168 p-r	164
Schéma 3.18 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 194 p-r	164
Schéma 3.19 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 195 p-r	166
Schéma 3.20 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 196 p-r	167
Schéma 3.21 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 197 p-r	168
Schéma 3.22 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 198 p-r	170
Schéma 3.23 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 199 p-r	172
Schéma 3.24 : Substituants du phosphore des <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr et des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB portant des ¹ H et des ¹³ C anisochrones.....	173

Table des schémas

Schéma 3.25 : Substituants du bore des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB portant des ¹ H et des anisochrones	174
Schéma 3.26 : Étude de la réactivité de Lewis du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 199 p-r	177
Schéma 3.27 : Voie de synthèse des <i>t</i> -Bu ₂ FcNB <i>p-r</i>	179
Schéma 3.28 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ Fc(CHO)Br 200 p-r	179
Schéma 3.29 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNBr 201 p-r	180
Schéma 3.30 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNBr 202 p-r	180
Schéma 3.31 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 203 p-r	181
Schéma 3.32 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 204 p-r	181
Schéma 3.33 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 205 p-r	184
Schéma 3.34 : Synthèse du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 206 p-r	184
Scheme 4.1: (4-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)dimesitylborane 64 (B₁) and (4-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,4-dien-1-yl)dimesitylborane 64 (C₂)	193
Scheme 4.2: Lithium 1-dimesitylboryl-3- <i>tert</i> -butylcyclopentadiénide 65	194
Scheme 4.3: (4-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)dicyclohexylborane 66 (B₁) and (3-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)dicyclohexylborane 66 (B₂)	195
Scheme 4.4: Lithium 1-dicyclohexylboryl-3- <i>tert</i> -butylcyclopentadiénide 67	195
Scheme 4.5: (4-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)di(<i>iso</i> -propyl)borane 68 (B₁) and (3-(<i>tert</i> -butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)di(<i>iso</i> -propyl)borane 68 (B₂)	197
Scheme 4.6: Lithium 1-di(<i>iso</i> -propyl)boryl-3- <i>tert</i> -butylcyclopentadiénide 69	197
Scheme 4.7: 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-ferrocene 70 rac	199
Scheme 4.8: 1,1'-bis(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-ferrocene 71 rac	200
Scheme 4.9: 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-cobaltocene 72 rac	201
Scheme 4.10: 1-(dimesitylboryl)-3-(<i>tert</i> -butyl)-titanocene 73	201
Scheme 4.11: 1-(dimesitylboryl)-3-(<i>tert</i> -butyl)-zirconocene 74	202
Scheme 4.12: 2-dicyclohexylboryl-(4- <i>tert</i> -butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)diphenylphosphine 147 (A) and 2-dicyclohexylboryl-(4- <i>tert</i> -butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)diphenylphosphine 147 (B)	203
Scheme 4.13: Lithium 2-dicyclohexylboryl-4-(<i>tert</i> -butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadiénide 149	204
Scheme 4.14: 2-di(<i>iso</i> -propyl)boryl-(4- <i>tert</i> -butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)diphenylphosphine 148 (A) and 2-di(<i>iso</i> -propyl)boryl-(4- <i>tert</i> -butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)diphenylphosphine 148 (B)	205
Scheme 4.15: 2-di(<i>iso</i> -propyl)boryl-4-(<i>tert</i> -butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadiénide 150	206
Scheme 4.16: 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene 151	207
Scheme 4.17: 1'-(dicyclohexylboryl)-4,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene 152	208
Scheme 4.18: 1'-(di(<i>iso</i> -propyl)boryl)-4-(<i>tert</i> -butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene 153	209
Scheme 4.19: 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene-platinumdichloride 151-Pt	210
Scheme 4.20: 1,1'-dibromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-ferrocene 188 rac	213
Scheme 4.21: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-(diphenylphosphino)-ferrocene 191 p-r	214
Scheme 4.22: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-(di(<i>iso</i> -propyl)phosphino)-ferrocene 192 p-r	215
Scheme 4.23: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-(dimesitylphosphino)-ferrocene 193 p-r	216
Scheme 4.24: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-formyl-ferrocene 200 p-r	217
Scheme 4.25: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-(diethylamino)methyl-ferrocene 201 p-r	218

Table des schémas

Scheme 4.26: 1-bromo-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1'-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene 202 p-r	219
Scheme 4.27: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 167 p-r	221
Scheme 4.28: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 167 p-m	222
Scheme 4.29: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 168 p-r	223
Scheme 4.30: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 168 p-m	224
Scheme 4.31: 1'-(di(<i>iso</i> -propylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 194 p-r	224
Scheme 4.32: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene 195 p-r	225
Scheme 4.33: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(di(<i>iso</i> -propyl)phosphino)-ferrocene 196 p-r	226
Scheme 4.34: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(di(<i>iso</i> -propyl)phosphino)-ferrocene 197 p-r	228
Scheme 4.35: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene 198 p-r	229
Scheme 4.36: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene 199 p-r ...	230
Scheme 4.37: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene 203 p-r	231
Scheme 4.38: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene 204 p-r	232
Scheme 4.39: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene 205 p-r	233
Scheme 4.40: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(<i>tert</i> -butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene 206 p-r	234

Table des figures

Figure 1.1 : Représentation Ortep de l'isomère 64 (B₁).....	73
Figure 1.2 : Représentation Ortep de 70 rac (une molécule d'hexane omise pour clarté).....	80
Figure 1.3 : Spectre RPE expérimental (courbe noire) et simulé (courbe rouge) du diborylcoaltocène 72 dans le toluène (100 K) à bande X (9,439 GHz).....	82
Figure 2.1 : Formation d'un état de transition à partir d'une FLP et d'un adduit.....	90
Figure 2.2 : Activation d'un substrat par une forte et une faible paire de Lewis.....	90
Figure 2.3 : Sélection d'adduits « FLP-réactif » et leur distance P...B en relation avec la notion de « frustration ».....	95
Figure 2.4 : Signal RMN ¹ H de l' <i>iso</i> -propyle du <i>t</i> -BuCpPB 150	115
Figure 2.5 : Représentation Ortep du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151	118
Figure 2.6 : Spectre RMN ³¹ P de 151 à 121 MHz dans le CDCl ₃	120
Figure 2.7 : RMN ³¹ P de 151 dans le CDCl ₃ à 243 (bleu), 202 (vert) et 121 MHz (rouge).....	125
Figure 2.8 : RMN ³¹ P de 151 à 121 MHz dans le tol- <i>d</i> ₈ (bleu), tol- <i>d</i> ₈ /CDCl ₃ (vert) et CDCl ₃ (rouge).....	126
Figure 2.9 : Représentation Ortep latérale du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151	127
Figure 2.10 : Déplacements chimiques en RMN ¹¹ B et ³¹ P des FcPB 83 (298 K) et 84 (193 K) et spectres RMN ³¹ P.....	128
Figure 2.11 : Spectres RMN ¹¹ B du FcPB 84 à 298 K et à 193 K.....	129
Figure 2.12 : Spectres RMN ³¹ P de 151 de 220 K à 325 K (CDCl ₃ 243 MHz).....	130
Figure 2.13 : Spectres RMN ¹ H de NaBH ₄ dans du D ₂ O à 400 et 90 MHz.....	131
Figure 2.14 : Spectres RMN ¹⁹ F de BF ₃ liquide à différentes températures.....	132
Figure 2.15 : Spectres RMN ³¹ P de 151 de 325 K à 360 K (202 MHz).....	133
Figure 2.16 : RMN ³¹ P du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151 dans le DCM- <i>d</i> ₂ à 121 MHz.....	136
Figure 2.17 : Spectres UV de 151 et 151-Pt . Abscisse : λ (nm). Ordonnée : ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹).....	137
Figure 2.18 : Représentation Ortep de <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-r	141
Figure 2.19 : Représentation Ortep de <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-m	143
Figure 3.1 : Représentation Ortep du <i>t</i> -Bu ₂ FcBr ₂ 188 rac	156
Figure 3.2 : Représentations Ortep des <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr 191-193	161
Figure 3.3 : Représentation Ortep du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 194 p-r	165
Figure 3.4 : Représentation Ortep de l'adduit <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 197 p-r	168
Figure 3.5 : Représentation Ortep du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 198 p-r (une molécule de pentane omise pour clarté).....	170
Figure 3.6 : Représentation Ortep du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 204 p-r	182

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques structurales de 64(B₁)	74
Tableau 1.2 : Caractéristiques structurales de 70 rac	80
Tableau 1.3 : Résultats obtenus par DFT des conformères <i>rac 1</i> , <i>rac 2</i> et <i>meso</i>	84
Tableau 2.1 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcP ₂ B 151	119
Tableau 2.2 : Couplages ^{TS} J _{pp} des FcP ₃ 131 à 135	123
Tableau 2.3 : Comparaison de certains déplacements chimiques entre 151 et 151-Pt	136
Tableau 2.4 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-r	142
Tableau 2.5 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-m	143
Tableau 3.1 : Caractéristiques structurales des FcPB 112 et 113 et <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 167 p-r	148
Tableau 3.2 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcBr ₂ 188 rac	156
Tableau 3.3 : Proportions des composés 188 rac , 190 et 173	157
Tableau 3.4 : Caractéristiques structurales des <i>t</i> -Bu ₂ FcPBr 191-193	162
Tableau 3.5 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 194 p-r	165
Tableau 3.6 : Caractéristiques structurales de l'adduit <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 197 p-r	169
Tableau 3.7 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcPB 198 p-r	171
Tableau 3.8 : Comparaison des caractéristiques structurales des FcPB et des <i>t</i> -Bu ₂ FcPB.....	175
Tableau 3.9 : Caractéristiques structurales du <i>t</i> -Bu ₂ FcNB 204 p-r	183
Table 4.1 : Crystal data and structure refinement for 64 (B₁)	235
Table 4.2 : Crystal data and structure refinement for 70 rac	236
Table 4.3 : Crystal data and structure refinement for 151	237
Table 4.4 : Crystal data and structure refinement for 167 p-r	238
Table 4.5 : Crystal data and structure refinement for 167 p-m	239
Table 4.6 : Crystal data and structure refinement for 188 rac	240
Table 4.7 : Crystal data and structure refinement for 191 p-r	241
Table 4.8 : Crystal data and structure refinement for 192 p-r	242
Table 4.9 : Crystal data and structure refinement for 193 p-r	243
Table 4.10 : Crystal data and structure refinement for 194 p-r	244
Table 4.11 : Crystal data and structure refinement for 197 p-r	245
Table 4.12 : Crystal data and structure refinement for 198 p-r	246
Table 4.13 : Crystal data and structure refinement for 204 p-r	247

Résumé

La plateforme ferrocène est fréquemment utilisée en chimie de coordination et en catalyse pour son excellente résistance aux conditions de réaction poussées. Le squelette ferrocène permet de maîtriser l'agencement de plusieurs groupes fonctionnels d'intérêt. Des *ansa*-ferrocènes et des ferrocènes à conformation contrainte, permettant par leur structure de contrôler une proximité des groupes fonctionnels, ont été décrits.

La première partie de cette thèse traite de la synthèse de cyclopentadiényles borylés disubstitués et de leur réaction d'assemblage pour la formation de métallocènes borylés à conformation contrainte. Des analyses par RMN et des calculs par DFT ont permis de mettre en évidence la diastéréosélectivité inédite de la synthèse.

À partir de cette approche, la deuxième partie traite de l'agencement de fonctions acides/bases de Lewis sur une plateforme ferrocénique à conformation contrainte. La synthèse de cyclopentadiényles (P/B) trisubstitués a été initiée. La synthèse de ligands ambiphiles (P/B) par assemblage de cyclopentadiénures et l'influence des *tertio*-butyles sur leur conformation ont été explorées. Une nouvelle forme de couplage de spin à trois centres sans liaison covalente, impliquant la lacune du bore dans la transmission de spin $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$, a été observée en RMN pour un P,P,B-ferrocène très original.

La troisième partie traite de la synthèse de ferrocènes (P/B) et (N/B) à conformation contrainte. La voie de synthèse alternative et diastéréosélective proposée s'est révélée efficace alors que le rôle des *tertio*-butyles dans le contrôle conformationnel a été démontré. L'étude de leur réactivité de type paire frustrée de Lewis a été initiée avec le CO_2 .

Mots clés : bore, phosphore, amine, cyclopentadiène, cyclopentadiénure, métallocène, ferrocène, paire frustrée de Lewis, ligand ambiphile, couplage de spin.

Abstract

Ferrocene platforms are useful in coordination chemistry and catalysis thanks to their robustness and versatile functionalization. Ferrocene backbone allows the implantation of several key functional groups in a restricted space, inducing close proximity and potential polyfunctional cooperation (see for instance ferrocenyl polyphosphine chemistry). *Ansa*-ferrocene and ferrocene bearing conformational control inducing groups maximizing the proximity of key groups have been widely reported.

The first part of this thesis focuses on the synthesis of new borylated cyclopentadienyl, and their use in formation of borylated metallocenes bearing conformational constraints. NMR analysis and DFT calculation exhibits the diastereoselectivity of assembly reaction.

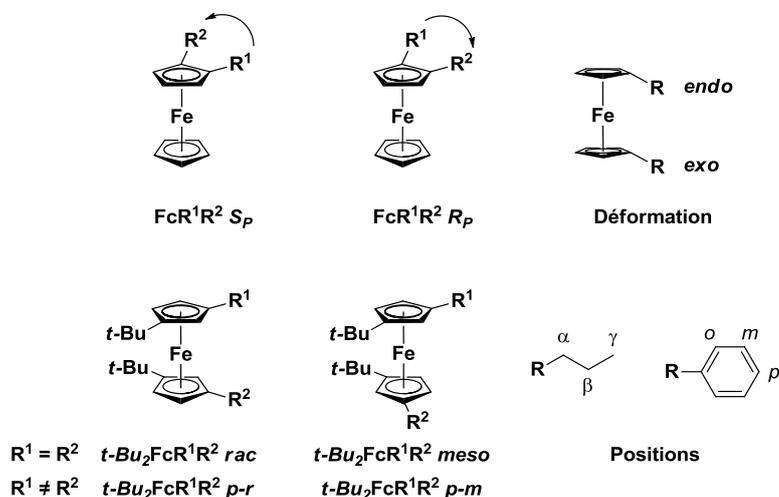
The second part deals with the arrangement of several Lewis acids and bases on a constraint ferrocene platform. Synthesis of trisubstituted cyclopentadienyl (P/B) has been initiated. Synthesis of ambiphilic ligands (P/B) by assembly reaction of cyclopentadienides and the influence of *tert*-butyl groups on their conformation have been explored. A new $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ spin coupling transmitted “through-space (nonbonded spin-spin coupling transmission) involving for the first time an empty orbital has been observed.

The third part describes the synthesis of heteroannular (P/B) and (N/B) ferrocene directly from ferrocene functionalization. An efficient and diastereoselective synthesis has been developed and the influence of *tert*-butyl groups on the conformational control has been highlighted in both solid and solution state. Studies of the frustrated Lewis pair reactivity of these new ambiphilic ligands have been initiated by addition of CO_2 .

Keywords: boron, phosphorus, amine, cyclopentadiene, cyclopentadienide, metallocene, ferrocene, frustrated Lewis pair, ambiphilic ligand, non-bonded spin coupling.

Notations et abréviations

Notations



Abréviations

ACN :	acétonitrile
9-borabicyclononane :	9-borabicyclo[3.3.1]nonane
Bn :	benzyle
C ₆ Cl ₅ :	pentachlorophényle
C ₆ F ₅ :	pentafluorophényle
catéchol :	1,3,2-benzodioxaborole
COD :	1,5-cyclooctadiène
COSY :	Correlation spectroscopy
Cp :	cyclopentadiényle
CpLi :	cyclopentadiénure de lithium
CpNa :	cyclopentadiénure de sodium
Cy :	cyclohexyle
DABCO :	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DCE :	dichloroéthane
DCM :	dichlorométhane
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
diazaborolane :	1,2,3-diazaborolane

Notations et abréviations

DME :	diméthoxyéthane
DMF :	N,N-diméthylformamide
éq. :	nombre d'équivalent
ET :	état de transition
Fc :	ferrocène
FLP :	paire frustrée de Lewis (Frustrated Lewis Pair)
Fu ^{Me} :	5-méthylfuran-2-yle
HMBC :	heteronuclear multiple-bond correlation
HMQC :	heteronuclear multiple-quantum correlation
HOMO :	orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
LDA :	di(<i>iso</i> -propyl)amidure de lithium
LiHMDS :	hexaméthylidisilylamidure de lithium
LiTMP :	tétraméthylpipéridinure de lithium
Lu-I :	iodolutidine, 2-iodo-3,5-diméthylpyridine
LUMO :	orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie
m.p. :	melting point, Température de fusion
Mes :	mésityle, 2,4,6-triméthylphényle
Naph :	naphtyle
pinacol :	4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane
Pyr :	pyrrolidin-1-yl
RMN	résonance magnétique nucléaire
RT :	room temperature
SiPyr-Br :	2-bromo-6-triméthylsilylpyridine
TA :	température ambiante
<i>t</i> -Bu ₂ Fc :	1,1'-di(<i>tert</i> -butyl)-ferrocène
<i>t</i> -BuCpLi :	(<i>tert</i> -butyl)-cyclopentadiénure de lithium
TEABF ₄ :	tétrafluoroborate de tétraéthylammonium
THF :	tétrahydrofurane
TMEDA :	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
TMP :	tétraméthylpipéridine
Xyl :	xylyle, 2,4-méthylphényle

Introduction générale

La plateforme ferrocénique est fréquemment utilisée en chimie de coordination et en catalyse pour son excellente résistance aux conditions de réactions poussées, par exemple températures élevées, milieu basique, atmosphère non-contrôlée, etc. Le squelette ferrocène possède dix atomes de carbone pouvant être fonctionnalisés. Un ferrocène polyfonctionnalisé permet d'agencer plusieurs groupes fonctionnels d'intérêt de manière plus ou moins maîtrisée comme on peut le voir pour la chiralité planaire issue de la structure « sandwich ». Des *ansa*-ferrocènes et des ferrocènes à conformation contrainte ont été décrits qui, comme les polyphosphines ferrocéniques, permettent par leur structure de contrôler une proximité des groupes fonctionnels pour des applications en chimie de coordination.

En contraignant la structure du ferrocène *via* un pont reliant les deux cyclopentadiényles, les *ansa*-ferrocènes immobilisent les groupes fonctionnels sur la plateforme ferrocénique. Bien que cette immobilisation puisse empêcher un éloignement trop important des groupes fonctionnels – limitant la réactivité et la stabilité des complexes de coordination formés –, elle peut aussi être défavorable à leur réactivité conjointe en empêchant un rapprochement plus marqué de ces groupes.

L'utilisation de substituants apportant une contrainte conformationnelle sans rigidifier la plateforme ferrocénique s'est avérée pertinente en chimie de coordination et en catalyse, en particulier pour les polyphosphines ferrocéniques.

La polyfonctionnalisation du squelette ferrocène peut être conduite selon deux méthodes : soit par assemblage de deux cyclopentadiényles fonctionnalisés avec un sel métallique, soit par fonctionnalisation d'un ferrocène.

La première méthode, plébiscitée dans la littérature, permet d'accéder à une grande variété de ferrocènes polyfonctionnalisés comme des boranes et des phosphines ferrocéniques. Cette méthode n'étant pas toujours sélective, une purification des différents produits formés est souvent nécessaire.

La seconde méthode, moins répandue, présente l'avantage d'être plus sélective que la première. Elle permet d'accéder à des ferrocènes mono- et difonctionnalisés par différents groupes fonctionnels, comme les boranes, les phosphines et les amines. La fonctionnalisation séquentielle du ferrocène permet d'accéder à des ligands hybrides amine/phosphine et à des

Introduction générale

ligands amphiphiles amine/borane et phosphine/borane. Les limites de cette méthode sont dues à la difficulté d'incorporer sélectivement plusieurs groupements sur la plateforme ferrocène.

Depuis plusieurs années, notre laboratoire étudie la chimie des polyphosphines ferrocéniques, des polyamines ferrocéniques et des ligands hybrides amine/phosphine ferrocéniques à conformation contrainte. Parmi les substituants employés pour exercer une influence sur la conformation du ferrocène, le *tertio*-butyle s'est révélé être le meilleur candidat.

En collaboration avec le « Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » (LHFA, Toulouse, Dr. D. Bourissou) et le « Organisch-Chemisches Institut » (Münster, Allemagne, Pr. G. Erker), nous étudions la chimie des paires de Lewis et des propriétés de coordination de ligands amphiphiles, en particulier les phosphine/borane et amine/borane ferrocéniques à conformation contrainte.

La combinaison de fonctions antagonistes acide et base de Lewis a montré des propriétés de coordination originales et une réactivité unique dans l'activation de petites molécules sans nécessiter de métaux de transition. La forte réactivité de ces fonctions acide et base conduit à la formation d'adduits acide-base de Lewis diminuant ou neutralisant leur réactivité. Afin de remédier à cela, de nombreuses plateformes organiques ont été employées comme structure de ces paires de Lewis. La rigidité de celles-ci ne permet pas toujours une réactivité conjointe, et des plateformes flexibles ont montré de meilleurs résultats en réactivité. Des plateformes ferrocéniques homoannulaires et hétéroannulaires ont été utilisées, mais la rigidité des premières n'a pas permis la réactivité attendue. La flexibilité importante des secondes ne semble pas non plus favoriser une réactivité conjointe de ces fonctions antagonistes.

Afin de dépasser ces limites, nous nous intéressons à la synthèse de ferrocènes polyfonctionnalisés porteurs de ces fonctions antagonistes acide et base de Lewis en recourant à des substituants permettant de diminuer la flexibilité de cette plateforme.

Pour cela, nous étudierons la synthèse de cyclopentadiényles borylés et leur assemblage pour former des métallocènes borylés, puis nous ouvrirons la voie à la synthèse de ligands amphiphiles ferrocéniques polyfonctionnalisés selon la méthode d'assemblage et selon la méthode de fonctionnalisation. L'influence des substituants sur la conformation en solution et à l'état solide sera étudiée, et l'exploration de leurs propriétés de coordination et de leur réactivité sera initiée.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

1.1. Synthèse et propriétés des cyclopentadiénylboranes dans la bibliographie

1.1.1. Approche structurale des cyclopentadiénylboranes

S'intéressant aux cyclopentadiènes porteurs d'un groupement borane, il convient de différencier les isomères possibles. Étant un métalloïde, le bore peut se comporter comme un élément organique et comme un élément métallique. Par synthèse organique, le cyclopentadiène peut former une liaison covalente entre un de ces cinq atomes de carbone et un atome de bore. Trois positions différentes peuvent être fonctionnalisées : une position allylique (R^1 , Schéma 1.1) et deux positions vinyliques (R^2 et R^3 , Schéma 1.1).

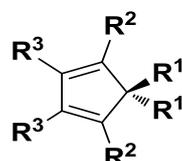


Schéma 1.1 : Différentes fonctionnalisations sur le cyclopentadiène

Ainsi, chacune des trois positions du cyclopentadiène peut conduire à un cyclopentadiénylborane (**A**, **B** et **C**, Schéma 1.2).

L'atome de bore trivalent possède une orbitale p pure sans électron, communément appelée lacune électronique, qui lui confère ses propriétés d'acide de Lewis. Une molécule qui donnerait un doublet non-liant d'électrons (base de Lewis) peut former une liaison dative avec l'atome de bore pour la formation d'un adduit base-acide de Lewis (respectivement **A'**, **B'** et **C'**, Schéma 1.2).

Le bore en tant que métalloïde peut se comporter comme un métal et ainsi former un complexe de coordination. L'isomère **A** possédant deux doubles liaisons sur le cycle et une lacune électronique sur le bore, une liaison de coordination peut se former entre une des deux doubles liaisons et la lacune, formant l'isomère **D** (Schéma 1.2). Dans le cas où l'un des

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

substituants du bore est labile, une deuxième liaison de coordination peut se former entre la seconde double liaison et le bore par rupture de la liaison entre le bore et le substituant labile. Cela conduit à la formation du composé de structure **E**.

Dans une conception organométallique des cyclopentadiénylboranes, les produits **A** à **E** peuvent être classés en 3 catégories. Selon le formalisme de Green, les isomères **A**, **B**, et **C** sont des complexes de coordination de type MX_3 , les isomères **A'**, **B'**, **C'** et **D** sont de type MLX_3 et l'isomère **E** est de type ML_2X_2 (Schéma 1.2).

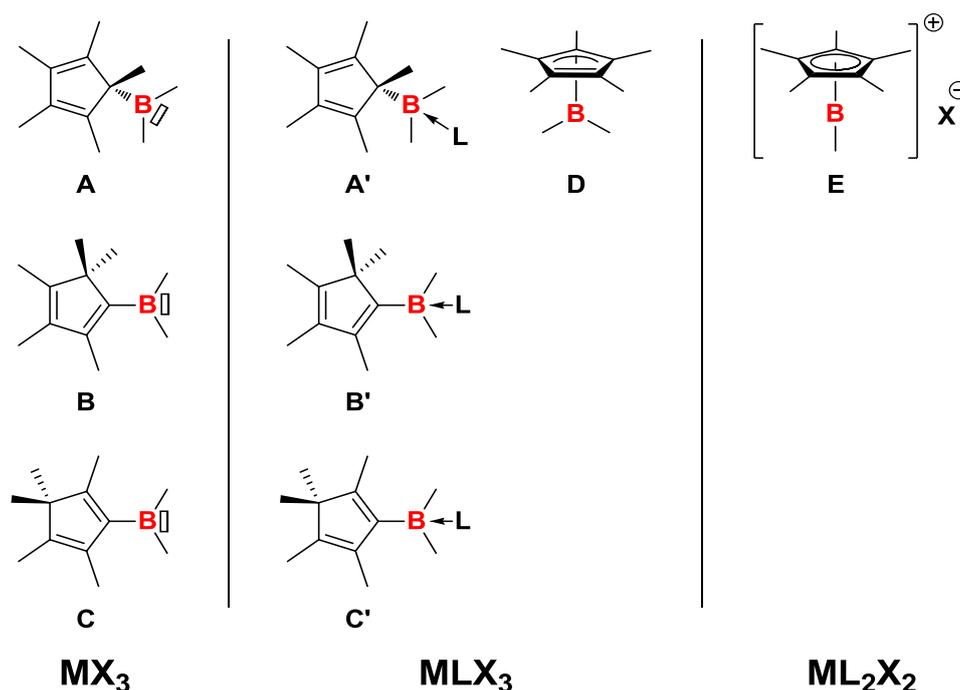


Schéma 1.2 : Isomères du cyclopentadiénylborane

Le cyclopentadiényle (Cp) peut donc être considéré vis-à-vis d'un atome de bore comme un ligand d'haptacité 1 (**A**, **B**, **C**, **A'**, **B'** et **C'**), 3 (**D**) ou 5 (**E**).

1.1.2. Synthèses de cyclopentadiénylboranes : isomérisation et réarrangements sigmatropiques

Les deux premiers cyclopentadiénylboranes ont été synthétisés par Riemschneider et Heymons en 1960, et caractérisés par analyse élémentaire et température de fusion.¹ La réaction entre le réactif de Grignard du cyclopentadiényle et un équivalent du complexe trifluoroborane-diéthyléther $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ dans l'éther diéthylique conduit à la formation du triscyclopentadiénylborane **1** (Schéma 1.3). En augmentant à trois équivalents de complexe $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$, la formation du cyclopentadiényldifluoroborane **2** a été observée.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

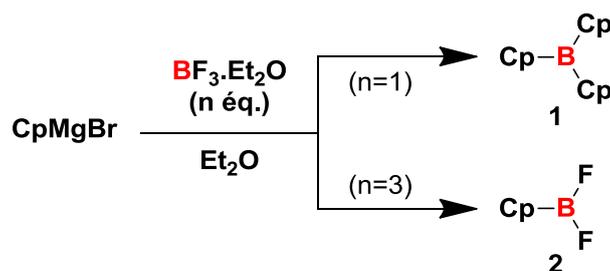


Schéma 1.3 : Synthèse de cyclopentadiénylboranes à partir d'un réactif de Grignard

Les travaux de Köster et Grassberger,² qui portaient sur la synthèse de dialkylhalogénoboranes et leur stabilisation *via* la formation de l'adduit de Lewis avec des amines ont permis à Grundke et Paetzold de développer la synthèse de nouveaux cyclopentadiénylboranes (Schéma 1.4).³ La réaction du cyclopentadiénure de sodium (CpNa) avec l'adduit amine-chlorodiéthylborane conduit à la formation de l'adduit amine-cyclopentadiényldiéthylborane **3**. L'acide de Lewis **4** est libéré par rupture de l'adduit amine-borane grâce à l'ajout du complexe [BF₃.OEt₂] à 0 °C pour un rendement global compris entre 26 et 36 % (Schéma 1.4).

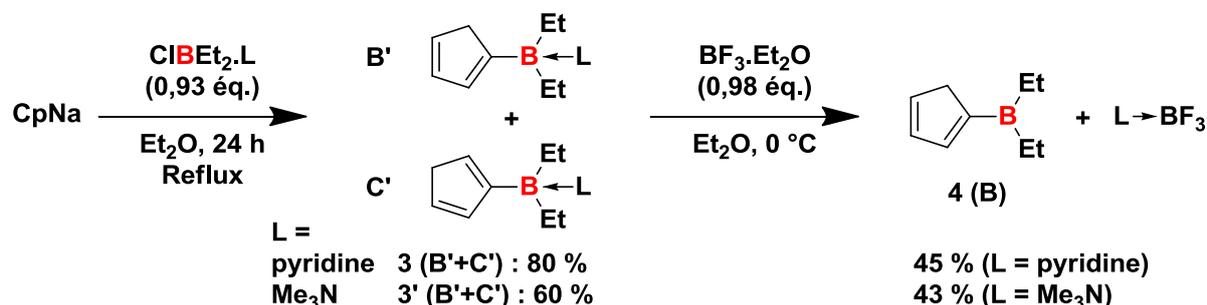


Schéma 1.4 : Synthèse du cyclopentadiényldiéthylborane **4**

Les analyses de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) ont permis de déterminer la structure des produits obtenus. Ainsi un mélange d'isomères de type B' et C' ont été synthétisé pour les adduits amine-borane **3** et **3'**. Les proportions de chaque isomère n'ont pas été rapportées dans ce travail. Suite à la rupture de l'adduit amine-borane libérant le cyclopentadiényldiéthylborane **4**, seul l'isomère de type B (Schéma 1.2) a été observé.

Pour mieux comprendre la formation générale des isomères B' et C', il faut rappeler le mécanisme d'addition du cyclopentadiénure sur un électrophile (Schéma 1.5). Cette réaction conduit à la formation d'un cyclopentadiène substitué possédant quatre protons vinyliques et un proton allylique.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

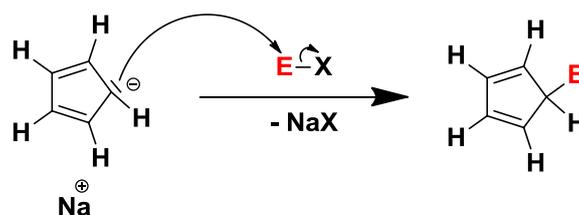


Schéma 1.5 : Mécanisme d'addition du cyclopentadiénure sur un électrophile

Un cyclopentadiène substitué subit des réarrangements sigmatropiques conduisant à la formation de différents isomères. Dans le cas d'un cyclopentadiène, deux types de réarrangements sigmatropiques peuvent être observés : les [1,3] et les [1,5] correspondant respectivement à la migration d'une liaison sigma d'un carbone à son troisième et cinquième carbone voisin respectivement au travers d'un système conjugué d'électrons π (Schéma 1.6). Ils peuvent être modélisés en prenant en compte la plus basse orbitale non-occupée par des électrons du système conjugué (LUMO) et la plus haute orbitale occupée par des électrons de la liaison sigma entre le carbone et le groupement migrant (HOMO). Les règles établies par Woodward et Hoffmann à propos des réarrangements sigmatropiques en conditions thermiques – par opposition à photochimiques – stipulent que les réarrangements [1,3] mettant en jeu $4n$ électrons se font de manière suprafacial/antarafacial, tandis que les réarrangements sigmatropiques [1,5] mettant en jeu $4n+2$ électrons se font de manière suprafacial/suprafacial (Schéma 1.6).

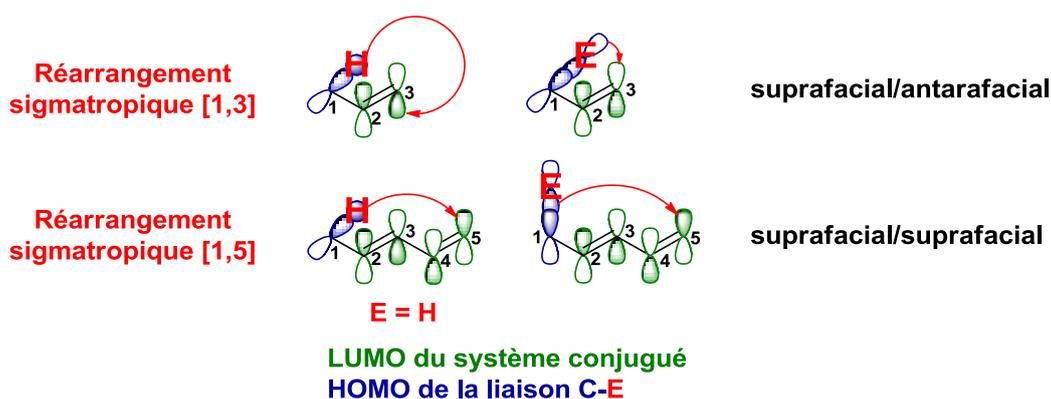


Schéma 1.6 : Mécanisme des réarrangements sigmatropiques [1,3] et [1,5]

Lorsque le groupement migrant est un atome d'hydrogène, le réarrangement sigmatropique [1,3] permis *via* un mécanisme suprafacial/antarafacial n'est pas observé, les réarrangements sigmatropiques de l'hydrogène *via* un mécanisme suprafacial/antarafacial ne sont observés qu'à partir d'une migration [1,7]. Les mécanismes suprafacial/suprafacial étant plus accessibles énergétiquement que les mécanismes suprafacial/antarafacial, seuls des

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

réarrangements sigmatropiques [1,5] sur le cyclopentadiène ont été rapportés dans la littérature.

Parmi les nombreux groupements migrant sur le cyclopentadiène selon un réarrangement sigmatropique [1,5] répertoriés dans la littérature,⁴ nous retenons en particulier l'hydrogène,⁵ les silanes,⁶ et les boranes.^{4,7} Pour la suite de ce chapitre, notons que les groupements alkyles sont susceptibles de migrer dans les mêmes conditions mais qu'aucun de ces réarrangements sur le cyclopentadiène n'a été relaté à notre connaissance.

La migration de l'hydrogène sur un cyclopentadiène par réarrangement H-sigmatropique [1,5] passe par un intermédiaire composé d'un cycle de six atomes au sein duquel six électrons sont partagés (Schéma 1.7).

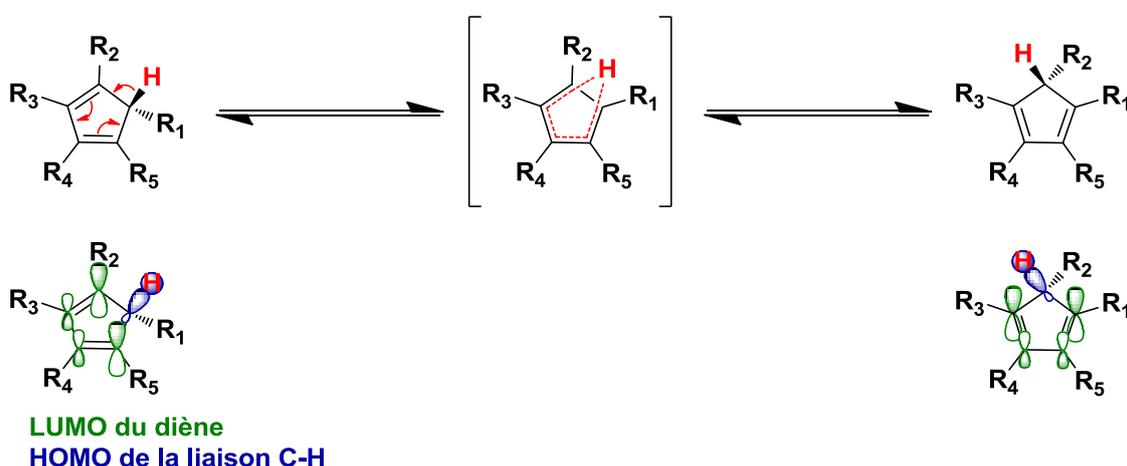


Schéma 1.7 : Réarrangement sigmatropique [1,5] de l'hydrogène sur un cyclopentadiène

Dans le cas du cyclopentadiène ($R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$), le réarrangement H-sigmatropique [1,5] a lieu à température ambiante. Tous les substituants étant identiques, ce réarrangement n'affecte pas la structure du cyclopentadiène.

Lorsque tous les substituants ne sont pas identiques, différents isomères sont formés. Dans le cas d'un cyclopentadiénylborane de type **A** ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$) avec le groupement R_5 qui est un borane, la migration d'un hydrogène par réarrangement sigmatropique [1,5] conduit à la formation des isomères de types **B** et **C** (Schéma 1.8). Ces isomères sont facilement distinguables de l'isomère **A** en RMN 1H puisqu'ils possèdent chacun deux protons allyliques appartenant à un groupe méthylène CH_2 et trois protons vinyliques appartenant à trois groupes CH.

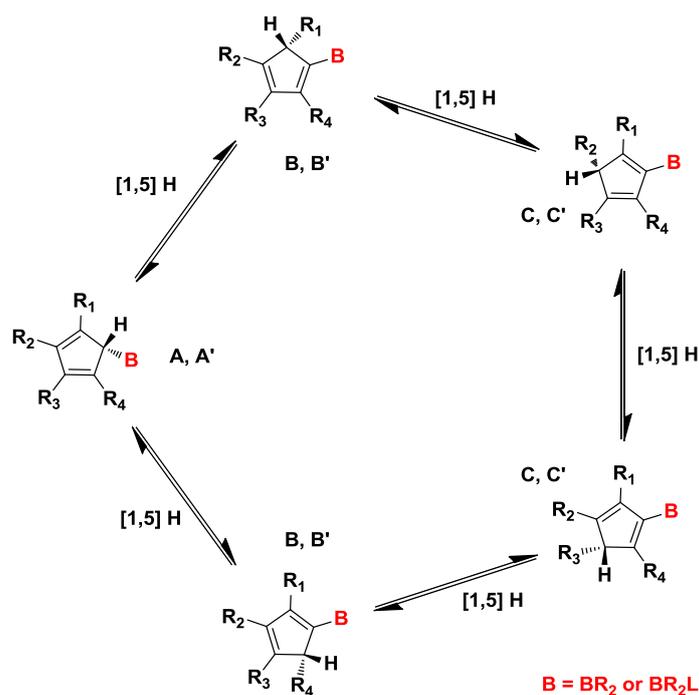


Schéma 1.8 : Réarrangements H-sigmatropiques [1,5] d'un cyclopentadiénylborane

La migration d'un borane ou d'un silane sur un cyclopentadiène par réarrangement sigmatropique [1,5] passe aussi par un intermédiaire composé d'un cycle de six atomes au sein duquel six électrons sont partagés (Schéma 1.9).^{4, 6c, 7a}

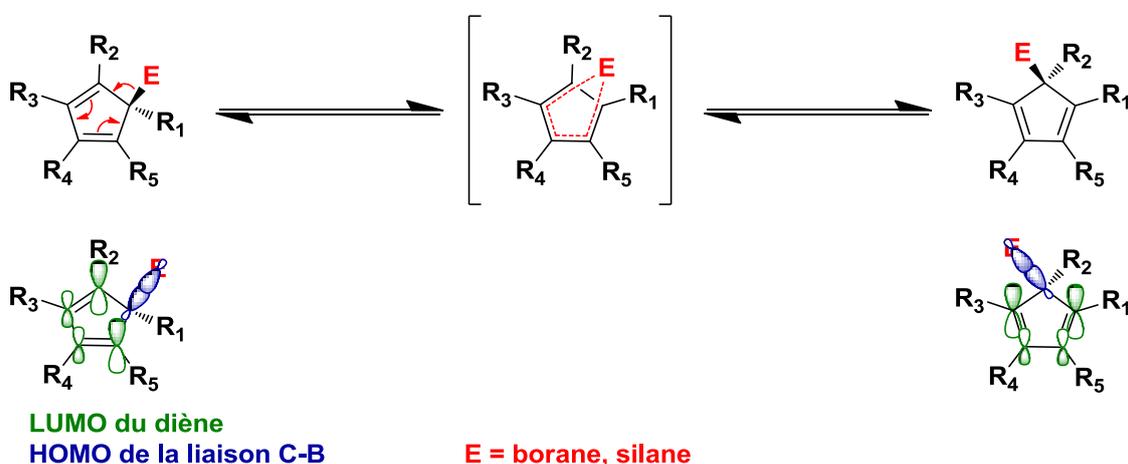


Schéma 1.9 : Réarrangement sigmatropique [1,5] d'un borane ou d'un silane sur un cyclopentadiène

Ces réarrangements sigmatropiques [1,5] de borane ou de silane conduisent à la formation de cinq isomères. Dans le cas d'un borane, ces cinq isomères sont de type A (A_1 , A_2 , A_3 , A_4 et A_5 , Schéma 1.10).

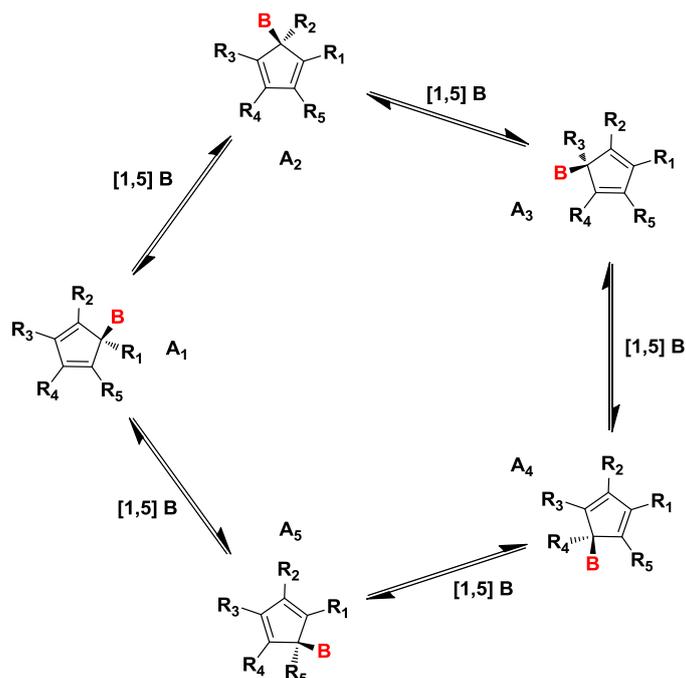


Schéma 1.10 : Isomères du cyclopentadiénylborane par réarrangement sigmatropique [1,5] du bore

Lorsque la lacune du borane est disponible, il existe un équilibre entre les isomères de type **A** et **D** (Schéma 1.2), passant d'un complexe avec un cyclopentadiényle d'haptacité 1 à 3 (Schéma 1.11). Or, lorsque l'isomère **D** est formé, il peut redonner l'isomère **A₁** précédent ou un second isomère **A₃** permettant à l'atome de bore de migrer du carbone portant le groupement **R₁** au carbone portant le groupement **R₃** (Schéma 1.11), et ainsi de suite (de **A₁** à **A₃**, de **A₃** à **A₅**, de **A₅** à **A₂**, de **A₂** à **A₄** et de **A₄** à **A₁**) ; c'est donc globalement un réarrangement sigmatropique [1,3] du bore.

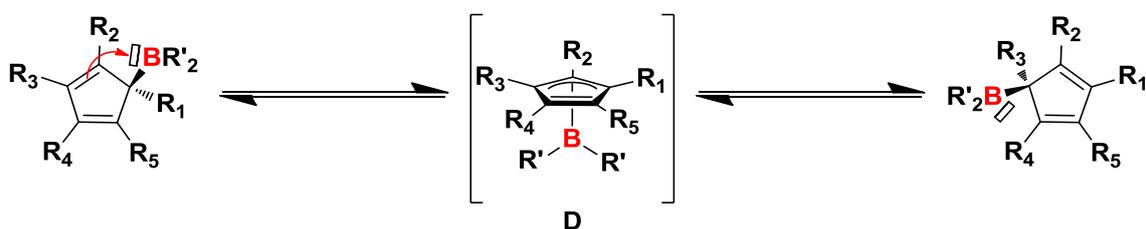


Schéma 1.11 : Migration [1,3] du bore par changement de mode de complexation

Ainsi, les cinq isomères (**A₁**, **A₂**, **A₃**, **A₄** et **A₅**) peuvent être obtenus tant par réarrangement sigmatropique [1,5] du bore que par migration [1,3] du bore. Dans le cas où les cinq groupements sont identiques ($R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R$), ces deux réarrangements n'affectent pas la structure de la molécule, les cinq isomères (**A₁**, **A₂**, **A₃**, **A₄** et **A₅**) étant identiques. En effet,

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

chacun des isomères possède un groupement R en position allylique et quatre groupements R en positions vinyliques.

Ainsi, lors de la synthèse des adduits amine–cyclopentadiényldiéthylborane **3** et **3'**, seul le réarrangement sigmatropique [1,5] de l'hydrogène (Schéma 1.8) est responsable des isomères formés qui sont détectés (Schéma 1.4). La totalité de l'isomère de type **A'** formé se réarrange en isomère de type **B'** puis une partie de l'isomère de type **B'** se réarrange en isomère de type **C'** (Schéma 1.8). Les trois isomères **A'**, **B'** et **C'** étant en équilibre, la réaction conduite à long terme génère finalement les produits thermodynamiques **B'** et **C'**.

Nous pouvons remarquer que lorsque la fonction acide de Lewis est libérée, un seul des trois isomères – l'isomère **B** – est obtenu. La différence énergétique entre l'isomère thermodynamique **B** et l'isomère **C** (Schéma 1.2) semble plus importante que lorsque la fonction acide de Lewis est neutralisée par une amine.

De manière analogue, Grundke et Paetzold³ ont synthétisé l'équivalent de **3** et **4** portant un substituant méthyle sur le cyclopentadiène. Le diéthyl(méthylcyclopentadiényl)borane **6** a été obtenu avec un rendement global de 34 % (Schéma 1.12).

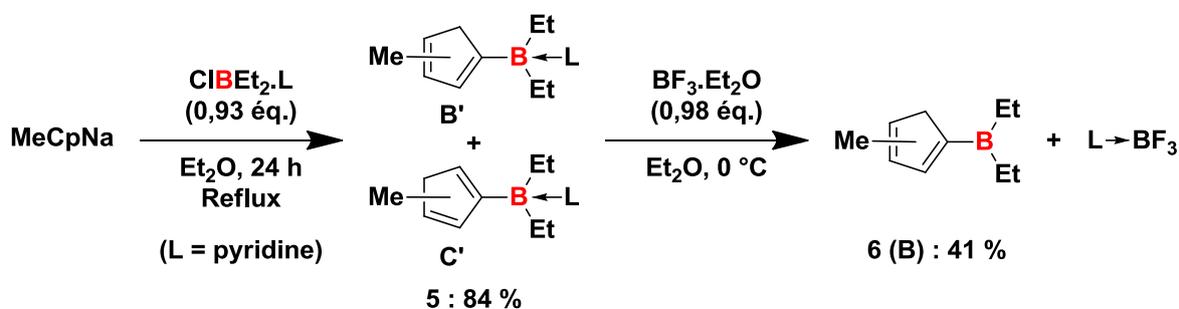


Schéma 1.12 : Synthèse du (méthylcyclopentadiényldiéthyl)borane **6**

La présence d'un substituant sur le cyclopentadiène augmente le nombre d'isomères possibles. Ainsi, cinq isomères peuvent être maintenant envisagés suite aux réarrangements H–sigmatropiques [1,5] (Schéma 1.13).

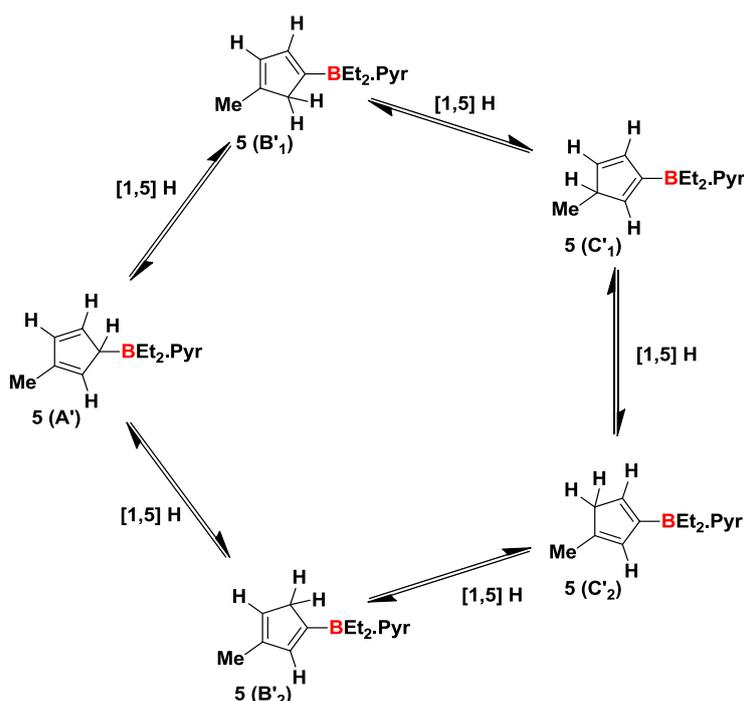


Schéma 1.13 : Isomères du pyridine-(méthylcyclopentadiényl)diéthylborane 5

Lors de l'analyse par RMN ^1H , les auteurs observent la superposition de deux jeux de signaux composés chacun de deux protons allyliques appartenant à un CH_2 , deux protons vinyliques appartenant à deux CH et trois protons allyliques appartenant à un CH_3 . Les isomères **A'** et **C'1** ne possédant pas de groupement CH_2 , ils ne sont donc pas observés. Ils obtiennent ainsi sans les avoir identifiés définitivement au moins deux isomères parmi **B'1**, **B'2** et **C'2**.

1.1.3. Stabilité et réactivité des cyclopentadiénylboranes

Lors de la synthèse et du traitement des produits **4** et **6** (Schéma 1.4 et Schéma 1.12 respectivement), Grundke et Paetzold ont observé l'apparition de dimères dus à la réaction de cycloaddition [4+2] de Diels-Alder.³ En une journée à température ambiante, la totalité du composé **4** a réagi selon cette réaction de cycloaddition tandis qu'il suffit d'une minute à 75 °C pour obtenir le même résultat. En revanche, la réaction de cycloaddition du composé **6** est plus lente.

Les analyses RMN ont permis d'identifier la présence de deux isomères **F** et **G** issus de la cycloaddition (Schéma 1.14).

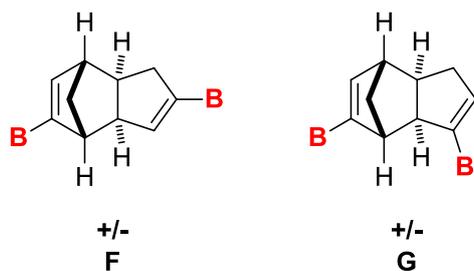


Schéma 1.14 : Produits issus de la réaction de Diels-Alder de cyclopentadiénylboranes

La formation de **F** est due à la réaction entre un cyclopentadiénylborane de type **C** et un cyclopentadiénylborane de type **B**. La formation de **G** est due à la réaction entre deux cyclopentadiénylboranes de type **C** (Schéma 1.15).

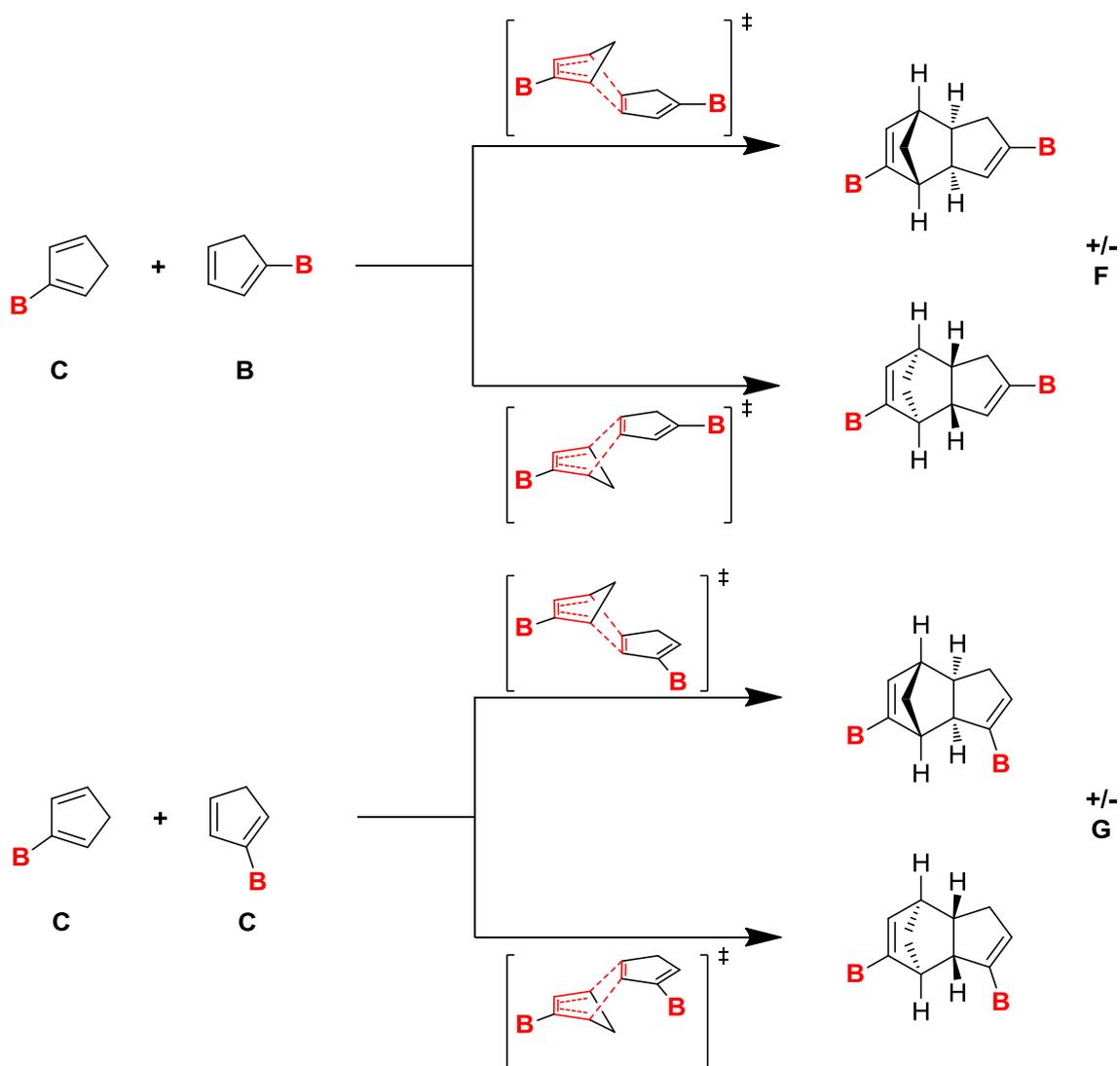


Schéma 1.15 : Mécanisme de la réaction de Diels-Alder de cyclopentadiénylboranes

Le mécanisme de la réaction de Diels-Alder conduit à la formation d'un mélange racémique de deux énantiomères. Ces résultats sont rendus possibles par l'équilibre existant entre les isomères **A**, **B** et **C** permettant la formation de l'isomère **C**, sa consommation lors des cycloadditions de Diels-Alder déplaçant l'équilibre en faveur de sa formation.

Lorsque les auteurs ont essayé de synthétiser **4** et **6** en une seule étape sans passer par l'adduit amine-borane, de nombreux sous-produits ont été observés. En revanche, lorsqu'ils ont fait réagir le cyclopentadiénure de sodium (CpNa) avec le *B*-chlorocatécholborane (ou 2-chloro-1,3,2-benzodioxaborole), le cyclopentadiénylborane attendu n'a pas été observé et le composé **7** – issu de la cycloaddition de Diels-Alder – a été obtenu avec un rendement de 70 % (Schéma 1.16).

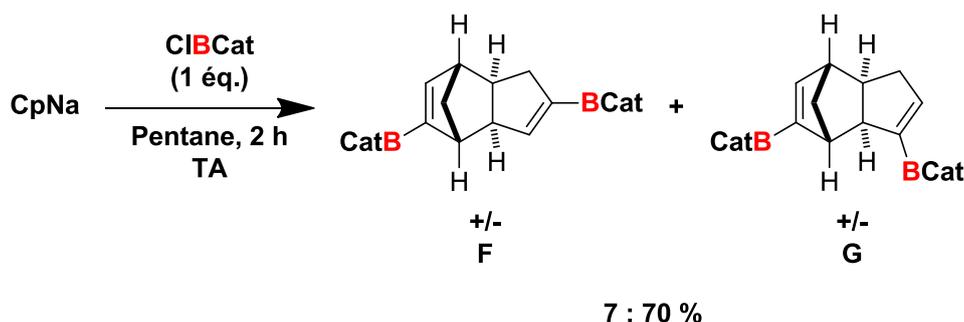


Schéma 1.16 : Réaction du cyclopentadiénure de sodium avec le B-chlorocatécholborane

Ainsi, l'instabilité des cyclopentadiénylboranes rend leur synthèse sélective délicate, et il est absolument nécessaire de les utiliser après leur formation fraîche pour éviter les réactions secondaires décrites ci-dessus.

De nombreux autres cyclopentadiénylboranes ont été synthétisés, tels que les dérivés cyclopentadiényldihalogénoboranes. Puis la synthèse de cyclopentadiénylboranes dont le bore porte d'autres groupes que des halogènes s'est faite par substitution des cyclopentadiényldihalogénoboranes. Le développement de la maîtrise de la chimie du bore a ensuite délivré des voies d'accès plus directes à ces produits.

a) Synthèse de cyclopentadiénylboranes dihalogénés

En 1973, Lockman et Onak ont publié la synthèse du dichlorocyclopentadiénylborane **9** par addition du cyclopentadiénure de sodium en poudre à du trichloroborane liquide à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ formant le trichlorocyclopentadiénylborate de sodium **8** (Schéma 1.17).⁸ Après chauffage à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide, le dichlorocyclopentadiénylborane **9** est récupéré sous forme solide dans un piège à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les rendements ne sont pas précisés, mais ils sont faibles à cause de la dureté des conditions de réaction. Le produit **9** se décompose en une heure à température ambiante. La RMN ^1H indique la présence d'un groupe méthylène CH_2 excluant la possibilité d'avoir l'isomère de type **A**. En supposant qu'une partie des électrons π du cyclopentadiène se délocalisent dans l'orbitale p_z du bore, Lockman et Onak déduisent que l'isomère de type **B** (Schéma 1.2) – présumé comme le plus conjugué – serait favorisé.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

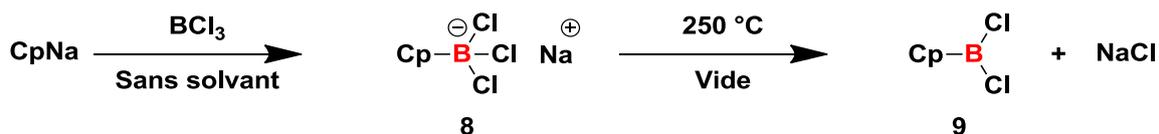


Schéma 1.17 : Synthèse du dichlorocyclopentadiénylborane 9

En 1976, Jutzi et Seufert ont décrit une seconde voie de synthèse leur permettant d'obtenir une gamme élargie de cyclopentadiényldihalogénoboranes (Schéma 1.18).⁹ Ils ont mis à profit la réactivité de la liaison carbone-silicium de cyclopentadiénysilanes,¹⁰ pour substituer un fragment silane par un fragment dihalogénoborane dans des conditions analogues à celles décrites par Lockman et Onak.⁸ La distillation nécessaire au traitement de la réaction conduit à la dégradation de certains composés (**10**, **11b** et **12b**), induisant de plus faibles rendements (< 10 %, Schéma 1.18).

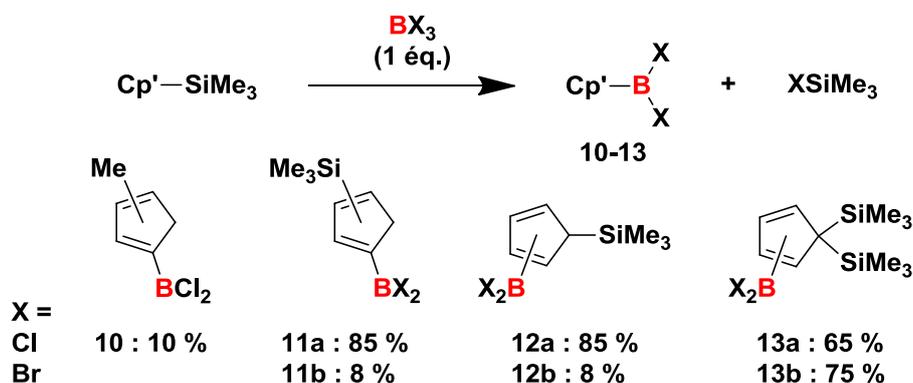


Schéma 1.18 : Voie de synthèse Cp-silane de cyclopentadiénylboranes

Marques *et al.*¹¹ se sont inspirés de cette méthode pour synthétiser le dichloro(tétraméthylcyclopentadiényl)borane **14** avec un rendement de 90 % (Schéma 1.19). Seul l'isomère de type **B** est observé.

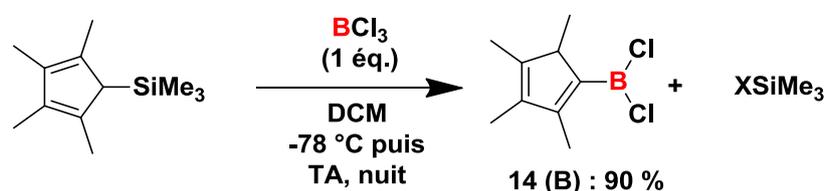


Schéma 1.19 : Synthèse du dichloro-tétraméthylcyclopentadiénylborane 14

Par cette méthode, Jutzi et Seufert ont ouvert la voie aux cyclopentadiènes portant deux groupements boranes sur le Cp en position 1 et 3, synthétisant ainsi les composés **15a-c** avec des rendements de l'ordre de 50 % (Schéma 1.20).⁹

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

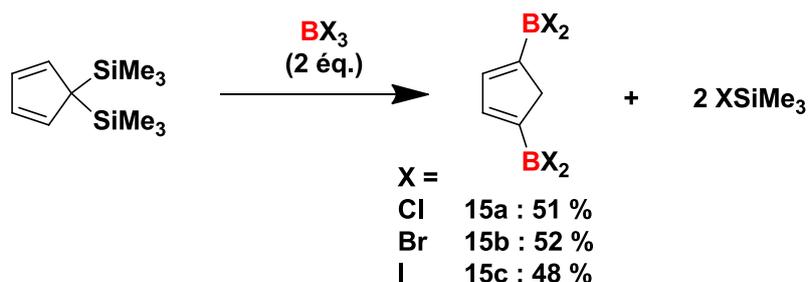


Schéma 1.20 : Synthèse de (cyclopentadiényl)di(boranes)

En substituant un germane par un borane, Jutzi et Seufert ont synthétisé le dichloro(pentaméthylcyclopenta-2,4-diène-1-yl)borane **16a** (Schéma 1.21).¹² Ce produit est stable à température ambiante, et le groupe méthyle ne subit aucun réarrangement sigmatropique. Dans le cas d'une migration du groupe méthyle par réarrangement sigmatropique, le produit obtenu comporterait deux méthyles allyliques et trois méthyles vinyliques contre un méthyle allylique et quatre méthyles vinyliques pour l'isomère de départ. Ils attribuent l'absence de migration du méthyle au haut niveau de l'énergie d'activation du réarrangement [1,5] du méthyle. L'ajout sur le produit **16a** d'une amine secondaire, la diméthylamine, permet d'obtenir le bis(diméthylamino)borane **17** tandis que l'ajout d'une amine tertiaire, la triméthylamine, conduit au complexe amine-borane **18** (Schéma 1.21).

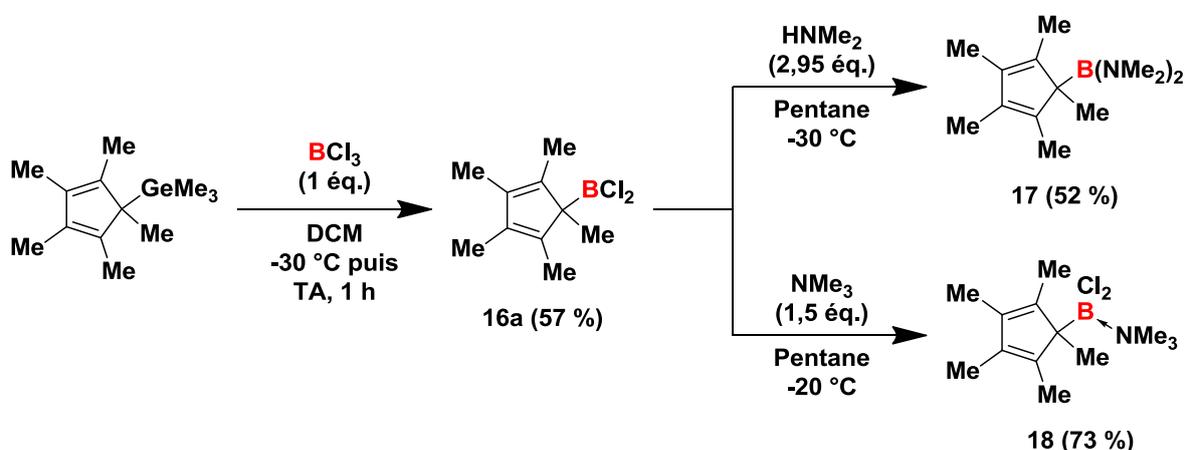


Schéma 1.21 : Synthèse sélective de cyclopentadiénylboranes de structure type A

Les études du comportement dynamique de **16a**, **17** et **18** ont été réalisées par analyses RMN ¹H à différentes températures. Elles ont permis d'observer l'influence de l'acidité de Lewis de l'atome de bore sur la migration de la fonction borane sur les différentes positions du cyclopentadiène.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

Dans le DCM à 40 °C, le spectre RMN ^1H de **16a** donne pour les cinq groupes méthyles du Cp un signal unique à 1,81 ppm indiquant une structure fluxionnelle. Lorsque l'échantillon est refroidi à -80 °C, ce signal s'élargit légèrement sans se résoudre. Les trois signaux attendus correspondant à chacun des trois groupements méthyles différents ne sont pas observés distinctement. Dans les mêmes conditions que pour l'analyse de **16a**, le composé **17** – d'une acidité de Lewis moindre – montre séparément les méthyles vinyliques à 1,83 ppm, et le méthyle allylique à 1,15 ppm. Lorsque l'échantillon est chauffé à 100 °C, une coalescence de ces deux signaux est alors observée. Enfin, l'analyse du produit **18** – dont la fonction acide de Lewis est neutralisée par la triméthylamine – dans les mêmes conditions donne le même spectre indépendamment de la température. Trois signaux sont clairement distingués en RMN ^1H , avec deux signaux pour les méthyles vinyliques à 2,07 et 1,85 ppm et le signal du méthyle allylique à 1,22 ppm.

Ces résultats montrent ici que la mobilité du borane sur le cyclopentadiène semble dépendre en partie de l'acidité de Lewis de l'atome de bore, la mobilité étant apparemment accrue lorsque l'acidité est forte. L'équivalent de **18** avec la pyridine a été synthétisé dans les mêmes conditions avec un rendement de 67 % et montre le même comportement (Schéma 1.22).¹³

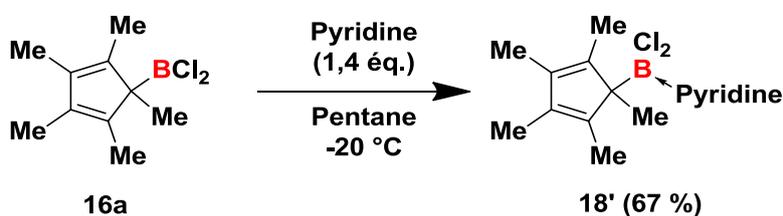


Schéma 1.22 : Synthèse de l'adduit de **16a** avec la pyridine

La synthèse de l'équivalent bromé de **16a** dans des conditions similaires est aussi réalisable,¹³ et la réaction entre le triméthyl(1,2,3,4,5-pentaméthyl-2,4-cyclopentadien-1-yl) de germane et le tribromoborane à -50 °C conduit à la formation du produit **16b** avec un rendement de 24 % (Schéma 1.23).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

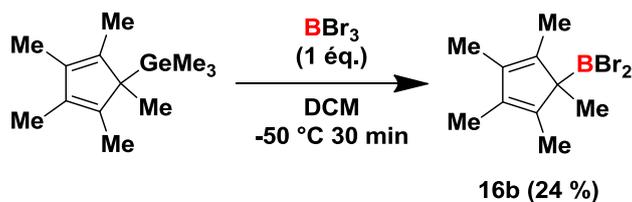


Schéma 1.23 : Synthèse du dibromopentaméthylcyclopentadiénylborane 16b

Au contraire, la synthèse de l'équivalent iodé dans les mêmes conditions conduit à la formation d'un produit cationique (Schéma 1.24). L'usage de deux équivalents de triiodoborane permet d'obtenir sélectivement le composé cationique **19** de structure type **E** (Schéma 1.2).¹⁴ L'intermédiaire **16c** n'a pas pu être isolé, puisqu'un second équivalent de triiodoborane vient abstraire un atome d'iode du borane pour donner le composé **19** avec un rendement de 62 %. L'analyse RMN ¹¹B du composé **19** indique un signal à 50,8 ppm en accord avec une charge positive qui n'est pas localisée uniquement sur l'atome de bore mais délocalisée sur l'ensemble du complexe. Ce produit est un rare complexe organométallique entre un atome de bore et un dérivé η^5 -cyclopentadiényle (d'haptacité 5).

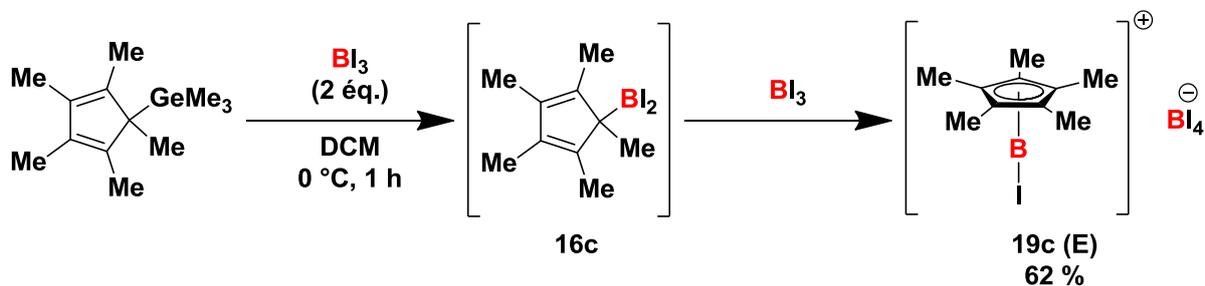


Schéma 1.24 : Synthèse d'un cyclopentadiénylborane de structure E

Après avoir observé que le triiodoborane pouvait abstraire un iode du borane pour former le cyclopentadiénylborane de structure **E**, Jutzi et Seufert ont étendu cette réaction d'abstraction à d'autres halogènes en utilisant des trihalogénoboranes et des trihalogénoalanes (Schéma 1.25).¹⁵

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

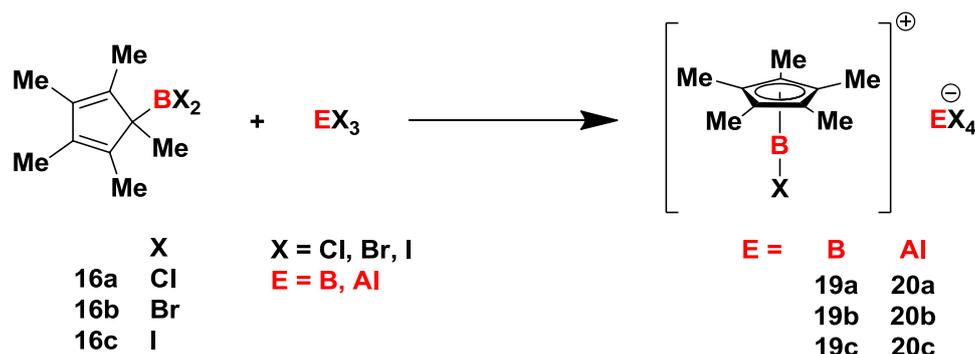


Schéma 1.25 : Réaction d'abstraction d'halogène sur un cyclopentadiényldihalogénoborane

Schnöckel *et al.* ont caractérisé le composé **20b** par diffraction des rayons X.¹⁶

Jutzi et Seufert ont synthétisé le iodo-bis(pentaméthylcyclopentadiényl)borane **21** avec un rendement de 25 %, puis l'abstraction de l'iode par le trichloroborane donne le composé **22** pour un rendement de 85 % (Schéma 1.26).¹⁵ L'analyse en RMN ¹H du composé **22** révèle un seul signal pour les dix méthyles appartenant aux deux cyclopentadiényles en équilibre dynamique.

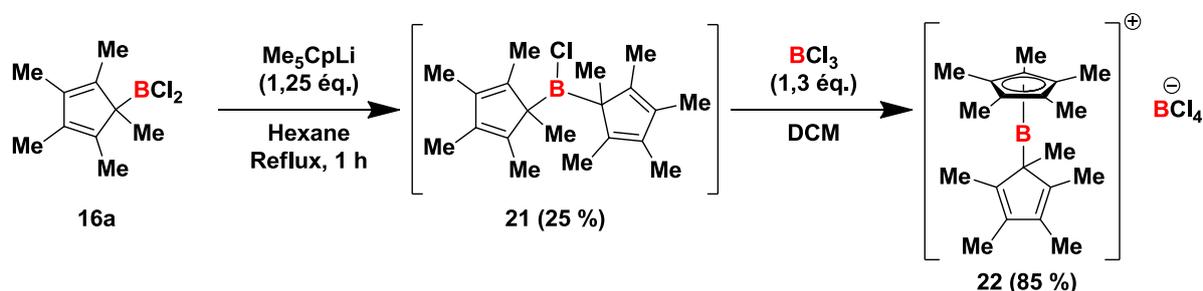


Schéma 1.26 : Synthèse d'un bis(pentaméthylcyclopentadiényl)borane de structure E

Rheingold *et al.*¹⁷, Lorberth *et al.*¹⁸, Braunschweig *et al.*¹⁹, Lancaster *et al.*²⁰ et Cowley *et al.*²¹ ont rapporté la synthèse et l'étude cristallographique de boranes porteurs de deux cyclopentadiényles.

b) Synthèse d'autres cyclopentadiénylboranes fonctionnalisés

Spangler *et al.*²² ont par la suite étudié le comportement fluxionnel de dialkylcyclopentadiénylboranes (Schéma 1.27) avec la synthèse du cyclopentadiényldiméthylborane **23** obtenu par réaction du dicyclopentadiénure de mercure avec le chlorodiméthylborane à -78 °C.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

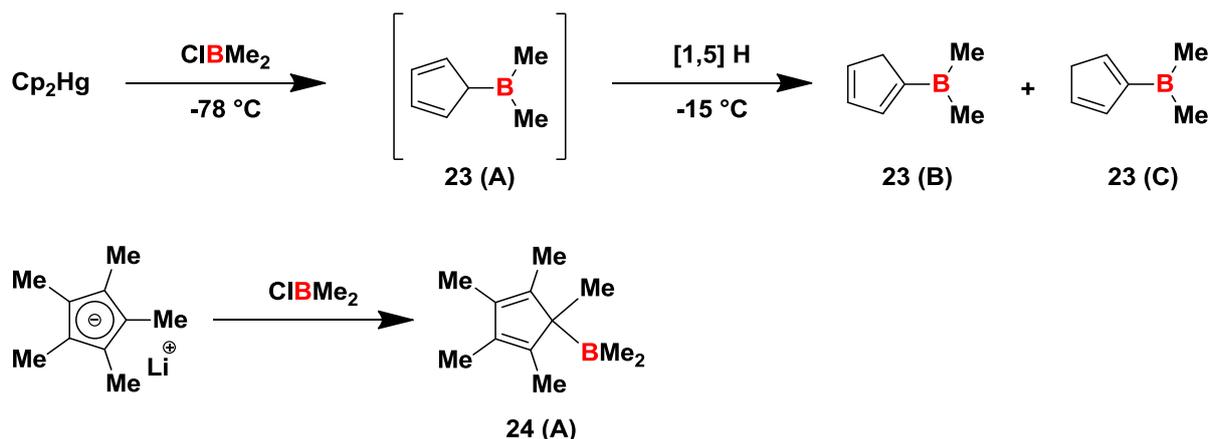


Schéma 1.27 : Synthèse de dialkylcyclopentadiénylboranes

Les analyses par RMN ¹H et ¹³C du brut réactionnel dans le DCM-*d*₂ à -90 °C donnent chacune un unique signal pour les protons et carbones du Cp. Cela s'explique par un équilibre dynamique entre les isomères de types **A**₁, **A**₂, **A**₃, **A**₄ et **A**₅ (R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=H) (Schéma 1.10). En effet, à cette température, cet équilibre dynamique induit un phénomène de coalescence en RMN ¹H et ¹³C. Spangler *et al.*²² observent ainsi le réarrangement sigmatropique [1,5] du bore sur le cyclopentadiène. Lorsque la température de l'échantillon approche -15 °C, un réarrangement sigmatropique [1,5] de l'hydrogène conduit à la formation des deux isomères vinyliques de type **B** et **C** (Schéma 1.27). L'analogue perméthylé pentaméthylcyclopentadiényldiméthylborane **24** a été obtenu par réaction du pentaméthylcyclopentadiénure de lithium avec le chlorodiméthylborane (Schéma 1.27). Les analyses par RMN ¹H et ¹³C à -90 °C rendent compte de l'équilibre dynamique entre les isomères de types **A**₁, **A**₂, **A**₃, **A**₄ et **A**₅ (R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=CH₃, Schéma 1.10) donnant à visualiser le réarrangement sigmatropique [1,5] du bore sur le cyclopentadiène. Le composé **24** (**A**) est stable à température ambiante. En effet, en l'absence d'hydrogène sur le cyclopentadiène, le réarrangement H-sigmatropique [1,5] ne peut avoir lieu ; seul un réarrangement sigmatropique [1,5] du méthyle pourrait être envisagé, mais l'énergie nécessaire n'est pas atteinte à température ambiante.

Jutzi et Seufert ont publié, en 1979, la synthèse de silylcyclopentadiénylboranes porteurs de groupements amino (Schéma 1.28), méthyl (Schéma 1.29) et éthoxy (Schéma 1.31).^{13, 23} Les deux premiers sont obtenus par substitution d'un halogène de (silylcyclopentadiényl)dihalogénoboranes décrits plus haut (Schéma 1.18). C'est cette méthode qui avait été utilisée pour la synthèse du composé **19** (Schéma 1.21). La réaction

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

entre les composés **12a** et **13b**, et quatre équivalents de diméthylamine conduit à la formation des cyclopentadiénylbis(diméthylamino)boranes silylés **25** et **26** (Schéma 1.28).

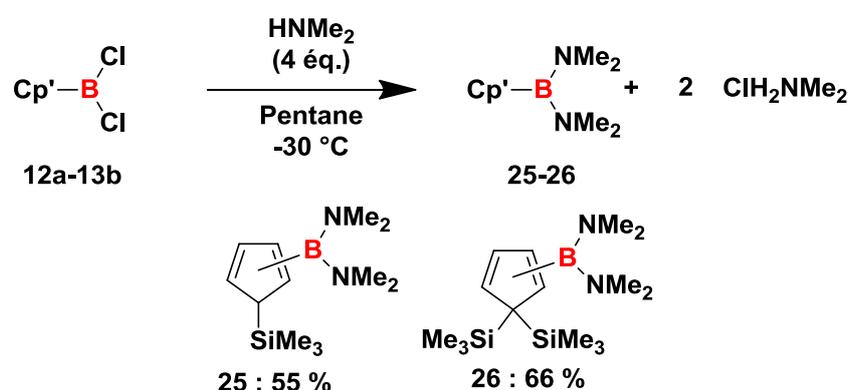


Schéma 1.28 : Synthèse de cyclopentadiénylbis(diméthylamino)boranes

Les cyclopentadiénylboranes porteurs d'un méthyle et d'un halogène sur le bore peuvent être synthétisés par transmétallation entre un cyclopentadiényldihalogénoborane et le tétraméthylstannane (Schéma 1.29).²³ La réaction entre **16a** et un équivalent de tétraméthylstannane dans le dichlorométhane donne le produit **27** avec un rendement de 66 %. La réaction entre **12a** et 1,05 équivalent de tétraméthylstannane sans solvant donne le produit **28** avec un rendement de 80 %. Deux équivalents de tétraméthylstannane permettent de transformer **13b** en **29** avec un rendement de 85 %. Lors de ces trois réactions, seul le produit monoalkylé est obtenu sélectivement (Schéma 1.29).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

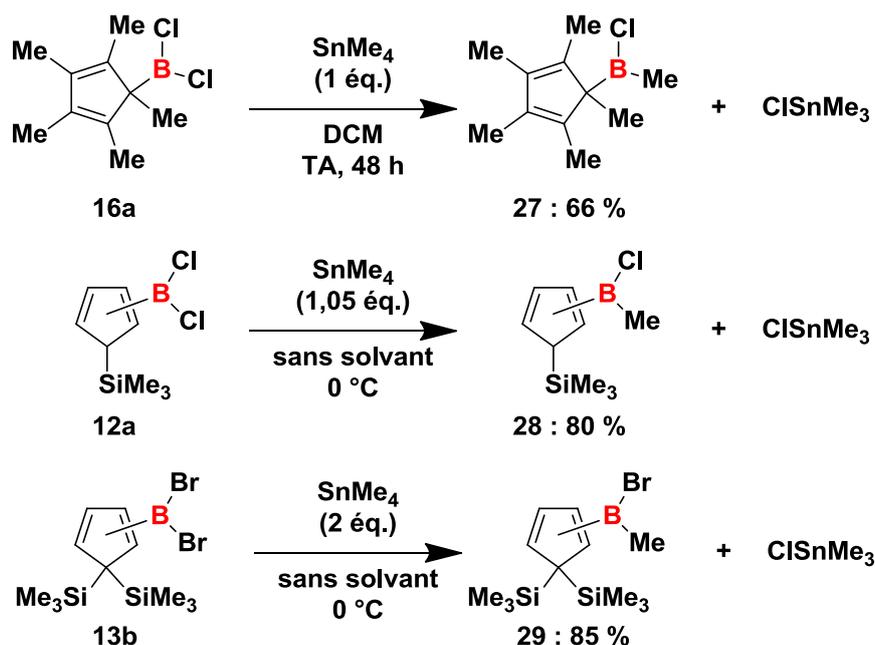


Schéma 1.29 : Monoalkylation de cyclopentadiényldihalogénoboranes

La synthèse de composés cyclopentadiényldiéthoxyboranes silylés a été réalisée en incorporant le borane en une seule étape.²³ Pour cela, Jutzi et Seufert ont utilisé la réaction de transmétallation entre un cyclopentadiénylstannane et le chlorodiéthoxyborane. Malheureusement, aucun rendement n'est donné pour cette réaction (Schéma 1.30).

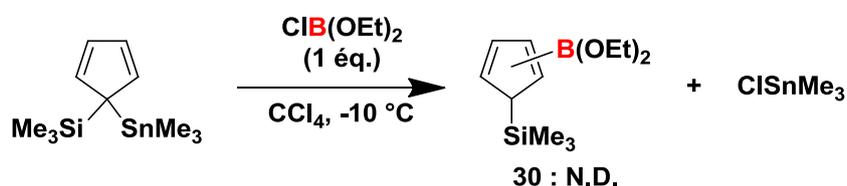


Schéma 1.30 : Synthèse de cyclopentadiényldiéthoxyboranes par transmétallation

La séparation entre le produit **30** et les dérivés de l'étain – précurseur et chlorotriméthylstannane – étant délicate, une seconde voie de synthèse consistant en la déprotonation du cyclopentadiène par le *n*-butyl lithium suivie de la substitution par le chlorodiéthoxyborane a permis d'isoler le composé **31** avec un rendement de 53 %. Cette voie de synthèse a été utilisée pour des rendements améliorés avec des cyclopentadiènes substitués par un et deux groupements triméthylsilyle et a fourni les produits **30** et **32** (Schéma 1.31).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

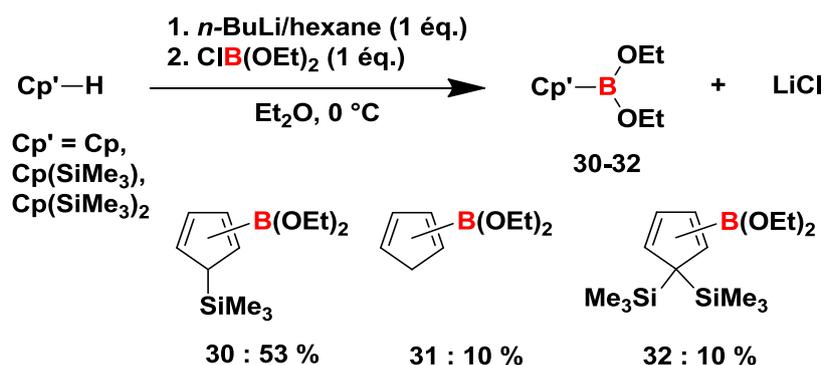


Schéma 1.31 : Synthèse de cyclopentadiényldiéthoxyboranes par déprotonation et substitution de cyclopentadiènes

De manière analogue aux conditions de Jutzi et Seufert,^{13, 23} Marques *et al.*¹¹ ont synthétisé le bis(diméthylamino)-pentaméthylcyclopentadiénylboranes **33** pour un rendement de 70 % (Schéma 1.32). Seul l'isomère de type **B** a été obtenu.

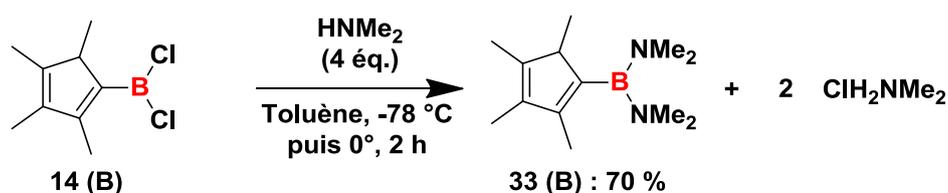


Schéma 1.32 : Synthèse du pentaméthylcyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane 33

Jutzi et Seufert ont rapporté en 1987 la synthèse de 25 composés pentaméthylcyclopentadiénylboranes par les deux méthodes présentées précédemment (Schéma 1.18 et Schéma 1.29).²⁴

Ces premières voies de synthèse présentent deux inconvénients pour étendre la liste de cyclopentadiénylboranes disubstitués : elles nécessitent plusieurs étapes et elles offrent le plus souvent de faibles rendements.

En 1996, Herberich *et al.*²⁵ ont rapporté une solution à ces deux limitations en améliorant la substitution en une seule étape d'halogénoboranes. Le succès de leur voie de synthèse réside dans le contrôle de la vitesse d'ajout des halogénoboranes à une solution de sels de cyclopentadiénure à une température constante. Ils ont ainsi obtenus quatre produits (**23**, **34**, **35** et **36**) pour des rendements compris entre 40 et 75 % (Schéma 1.36, Schéma 1.33, Schéma 1.34 et Schéma 1.35). Le cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane **34** (Schéma 1.33) a été préparé par ajout goutte à goutte pendant 45 min d'un équivalent de chlorobis(diméthylamino)borane à une solution de cyclopentadiénure de sodium dans du THF

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.²⁵ Les sels sont éliminés par précipitation dans le pentane après avoir évaporé le THF. Après distillation sous pression réduite, un liquide incolore composé d'un mélange équimolaire des isomères de types **B** et **C** est obtenu avec un rendement de 58 % (Schéma 1.33).

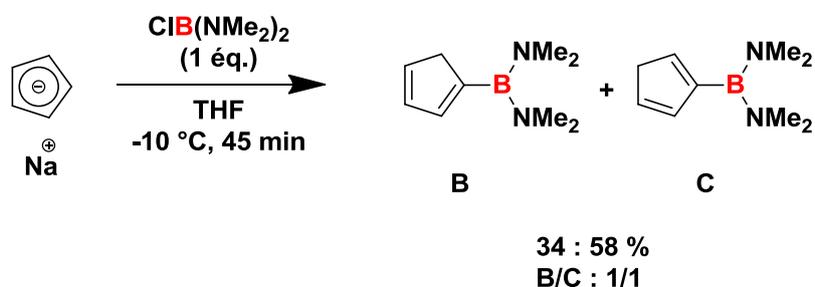


Schéma 1.33 : Synthèse du cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane 34

Le cyclopentadiénylpinacolborane **35** (Schéma 1.34) est obtenu par ajout goutte à goutte d'un équivalent de chloropinacolborane (ou 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane) à une solution de cyclopentadiénure de sodium dans du THF à $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$.²⁵ Le solvant est évaporé sous pression réduite à froid et les sels sont filtrés puis lavés avec du pentane froid. Les fractions de pentane sont collectées à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le solvant est évaporé à froid. Un liquide incolore est obtenu par condensation du résidu sous vide à température ambiante. Le produit **35** est alors obtenu sous forme d'un mélange des isomères **B** et **C** dans des proportions 9/1 avec un rendement de 40 %. La condensation de Diels-Alder qui se produit lors de la distillation abaisse le rendement de la réaction.

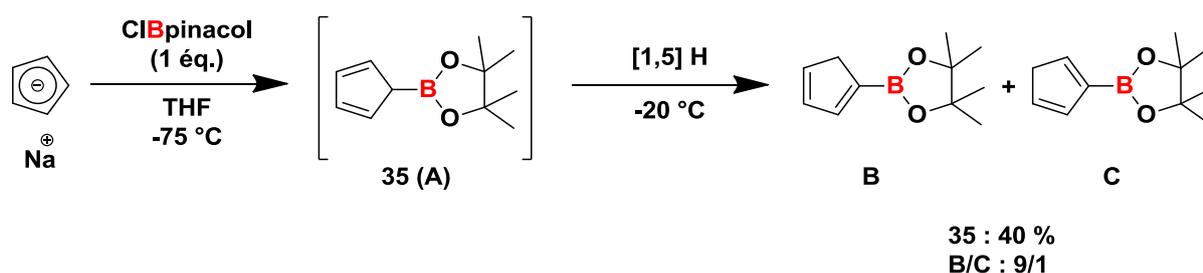


Schéma 1.34 : Synthèse du cyclopentadiénylpinacolborane 35

Le cyclopentadiényldi(*iso*-propyl)borane **36** (Schéma 1.35) est obtenu par ajout goutte à goutte pendant 20 min d'un équivalent de chlorodi(*iso*-propyl)borane à une suspension de cyclopentadiénure de sodium dans de l'hexane à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.²⁵ Les sels – insolubles dans l'hexane – sont éliminés par filtration. Après évaporation du solvant, un liquide incolore

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

composé d'un mélange des isomères de types **B** et **C** dans des proportions 10/1 est obtenu avec un rendement de 75 % (Schéma 1.35).

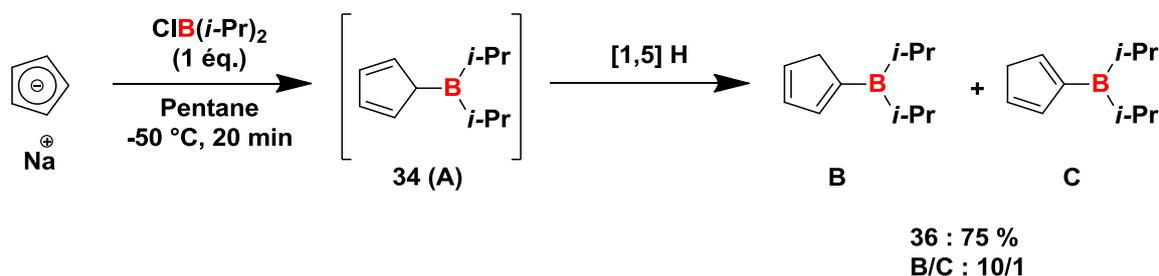


Schéma 1.35 : Synthèse du cyclopentadiényldi(iso-propyl)borane 36

Le cyclopentadiényldiméthylborane **23** obtenu sans rendement rapporté par Spangler,²² (Schéma 1.27) a pu être isolé avec un rendement de 52 % par ajout goutte à goutte pendant 20 min d'un équivalent de bromodiméthylborane à une solution de cyclopentadiénure de lithium dans le décahydronaphtalène à -25 °C (Schéma 1.36).

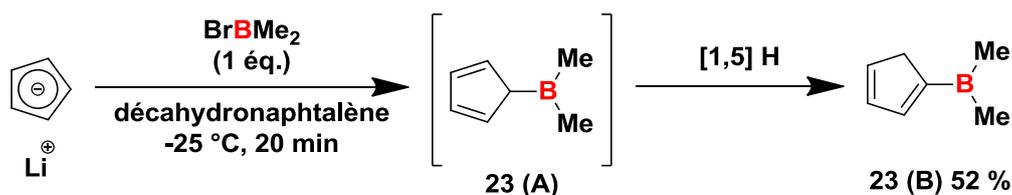


Schéma 1.36 : Synthèse du cyclopentadiényldiméthylborane 23 par Herberich

Le produit **23** étant volatile, il est purifié à température ambiante par condensation des vapeurs dans un piège à -78 °C après distillation dans une colonne à 0 °C . Seul l'isomère de type **B** a été obtenu. Cette réaction a l'avantage d'être effectuée sans avoir recours à des sels de mercure dont la toxicité est avérée.

Le suivi par cette voie des réactions de synthèse des composés **23**, **35** et **36** par analyse RMN ^1H et ^{11}B permet d'observer la formation de l'isomère de type **A** tandis qu'il n'est pas observé lors de la synthèse du composé **34** (Schéma 1.33).

Comme l'ont observé Spangler *et al.*²² pour le composé **23 (A)** (Schéma 1.27), Herberich *et al.*²⁵ observent le réarrangement sigmatropique [1,5] du groupement di(iso-propyl)borane sur le cyclopentadiène du composé **36 (A)** dans le toluène à -105 °C (Schéma 1.36).

Par cette méthode, Ostoja Starzewski *et al.*²⁶ ont synthétisé le cyclopentadiényldicyclohexylborane **37** pour un rendement de 94 % (Schéma 1.37).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

S'agissant d'un précurseur dans un brevet, les auteurs n'ont pas donné d'analyse du produit. La structure du ou des produits obtenus n'est pas précisée.

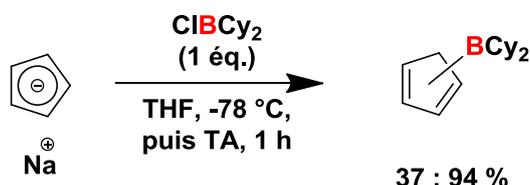


Schéma 1.37 : Synthèse du dicyclohexylcyclopentadiénylborane 37

Alors que la synthèse de cyclopentadiènes substitués par un catécholborane tentée par Grundke et Paetzold (Schéma 1.16) s'était soldée par un échec,³ Rheingold *et al.*¹⁷ sont parvenus à synthétiser **38** avec un rendement de 46 % en utilisant un cyclopentadiénure de lithium silylé (Schéma 1.38). Malheureusement, la structure de l'isomère obtenu n'a pas été précisée.

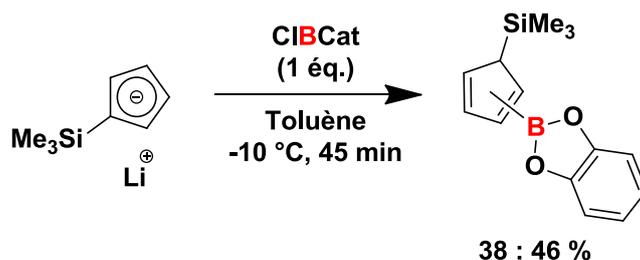


Schéma 1.38 : Synthèse du catécholcyclopentadiénylborane 38

Puis Lappert *et al.*²⁷ ont amélioré la synthèse de **38** en additionnant l'électrophile pendant 1 h suivie d'une remontée lente à température ambiante (Schéma 1.39). Les différents isomères formés ont été identifiés et leur proportions déterminées (Schéma 1.39).

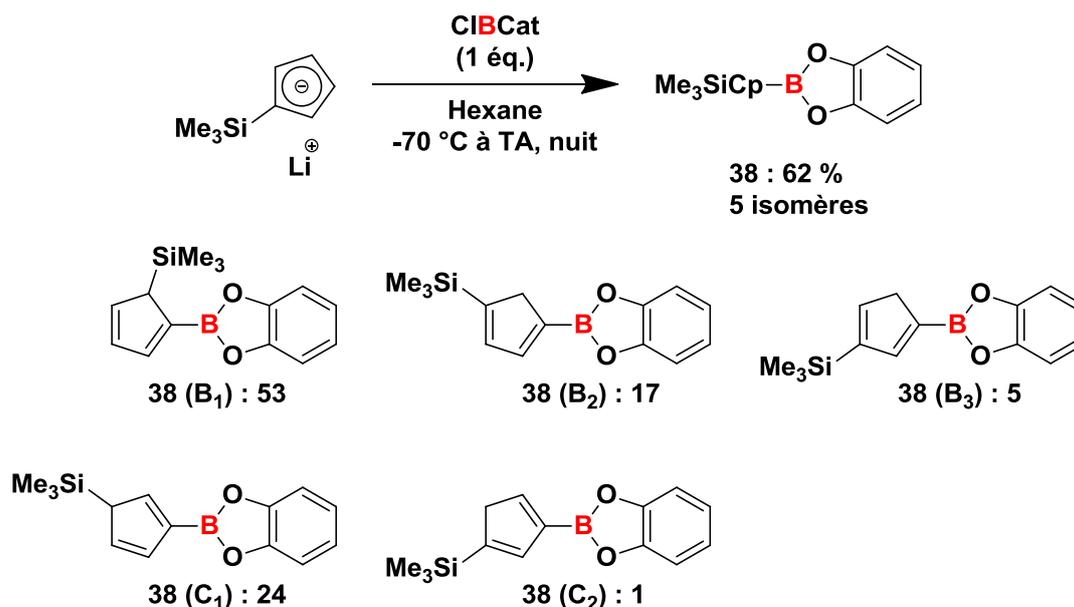


Schéma 1.39 : Amélioration de la synthèse du catécholcyclopentadiénylborane 38

Lappert *et al.*²⁷ ont ensuite étendu cette synthèse en utilisant des catéchols substitués par des groupements *tertio*-butyle. Les composés **39** et **40** ont été obtenus dans les mêmes conditions que **38**, pour des rendements de 65 et 63 % (Schéma 1.40). Ces deux composés sont présents sous un mélange de deux isomères de type **B** et un isomère de type **C**. Chacun des isomères de **39** a pu être quantifié (Schéma 1.40).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

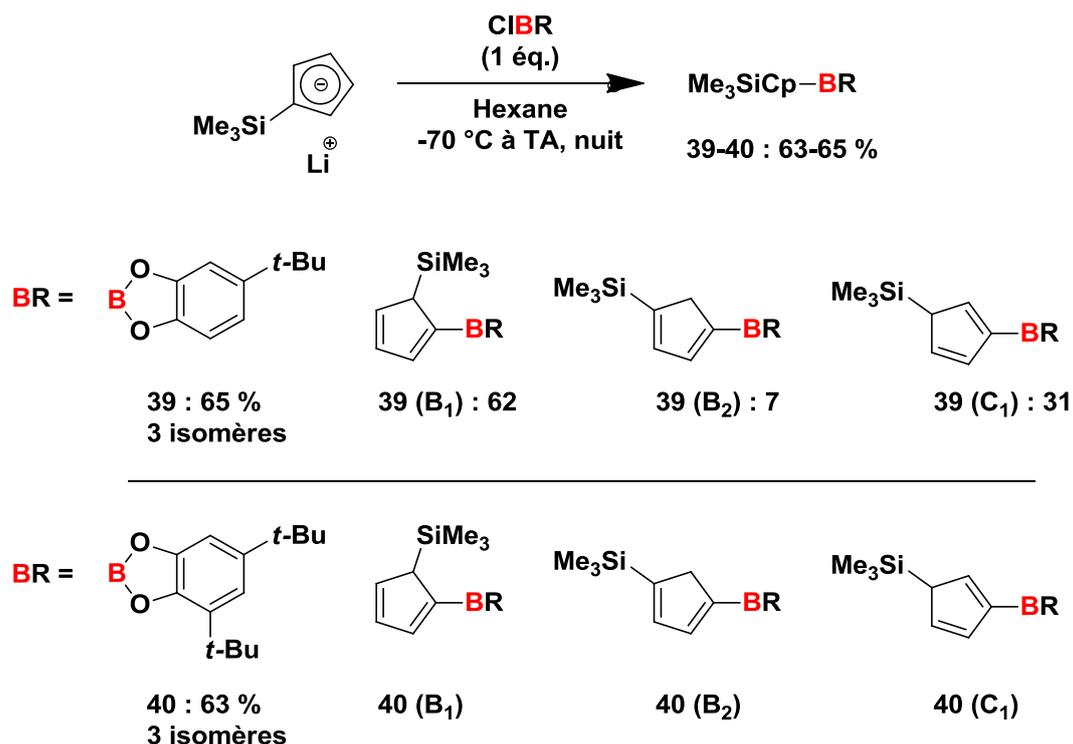


Schéma 1.40 : Synthèse de catéchol(tert-butylcyclopentadiényl)boranes

Lappert *et al.*²⁷ ont synthétisé dans les mêmes conditions les composés **41** à **43**, analogues aux composés **38** à **40** porteurs de deux groupements triméthylsilyle sur le cyclopentadiène (Schéma 1.41). Les composés **41** à **43** ont été obtenus pour des rendements entre 62 et 70 %. Pour chacun de ces trois composés, seul un isomère de type **C** a été observé.

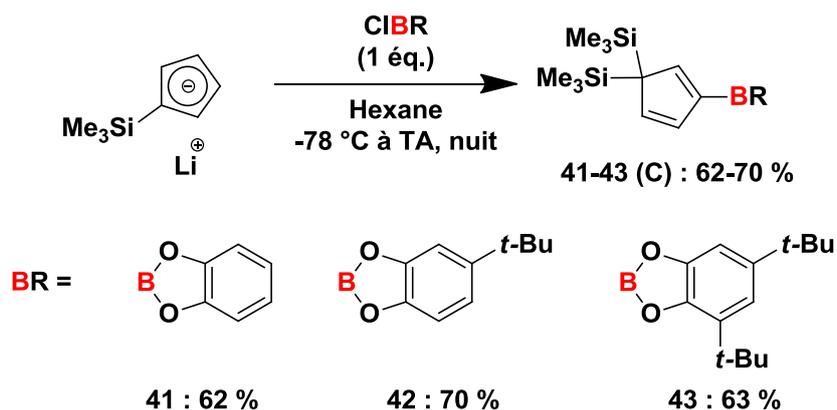


Schéma 1.41 : Synthèse de (bis(triméthylsilyl)cyclopentadiényl)catécholboranes

Lappert *et al.*²⁷ ont synthétisé trois triméthylsilylcyclopentadiènes substitués par deux groupements catécholborane, **44**, **45** et **46** (Schéma 1.42). La réaction d'un triméthylsilylcyclopentadiène dérivé de l'étain avec les dérivés du *B*-chlorocatécholborane

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

utilisés plus haut dans le dichlorométhane à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivie d'une nuit à température ambiante permet d'obtenir les composés **44** à **46** pour des rendements de 77 à 85 %.

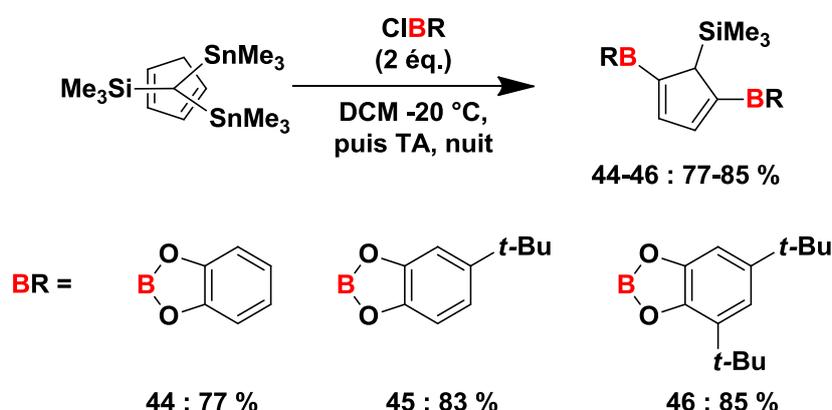


Schéma 1.42 : Synthèse de (triméthylsilylcyclopentadiényl)bis(catécholboranes)

En utilisant la méthode développée par Herberich *et al.*²⁵ et par Rheingold *et al.*,¹⁷ Bochmann *et al.*²⁸ ont synthétisé le cyclopentadiénylborane **47** fonctionnalisé par deux groupements pentafluorophényle électroattracteurs pour un rendement de 57 % (Schéma 1.43). Un seul isomère a été obtenu mais son type (**B** ou **C**) n'a pas été déterminé.

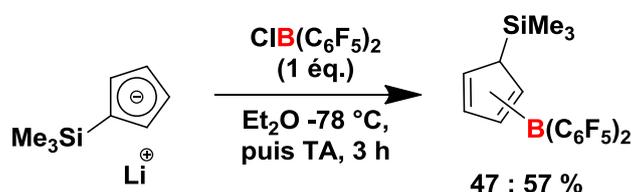


Schéma 1.43 : Synthèse d'un cyclopentadiénylborane porteur de groupements électroattracteurs

Une nouvelle voie de synthèse de cyclopentadiényldiboranes a été développée en 2013 par Pietrangelo *et al.*²⁹ (Schéma 1.44). La liaison Cp–B est formée par une réaction de couplage catalysée par un complexe de palladium (II) à partir d'un cyclopentadiène porteur d'un groupement triflate. Le cyclopentadiénylbispinacolborane **48** est un composé stable vis-à-vis de l'eau et de l'air obtenu avec un rendement de 60 %.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

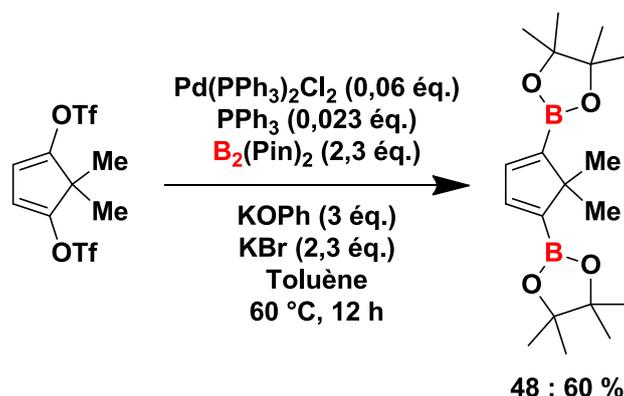


Schéma 1.44 : Synthèse du cyclopentadiénylbispinacolborane **48** par couplage catalytique

Boncella *et al.*³⁰ ont synthétisé les cyclopentadiénylborates **49** et **50**, selon la méthode développée par Herberich *et al.*²⁵ et par Rheingold *et al.*,¹⁷ avec le tris(pentafluorophényl)borane comme électrophile (Schéma 1.45). La réaction du triméthylsilylcyclopentadiénure de lithium conduit rapidement à un mélange d'isomères **49** (A') et **49** (B') qui se convertissent en 12 h à température ambiante pour donner l'isomère **49** (C') pour un rendement de 83 % (Schéma 1.45). Ce produit est stable à l'air, hygroscopique et est facilement coordonné par des solvants donneurs tels que l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane. Ils ont obtenu la structure par diffraction de rayons X de **49** (C') avec trois équivalents de diméthoxyéthane.³⁰

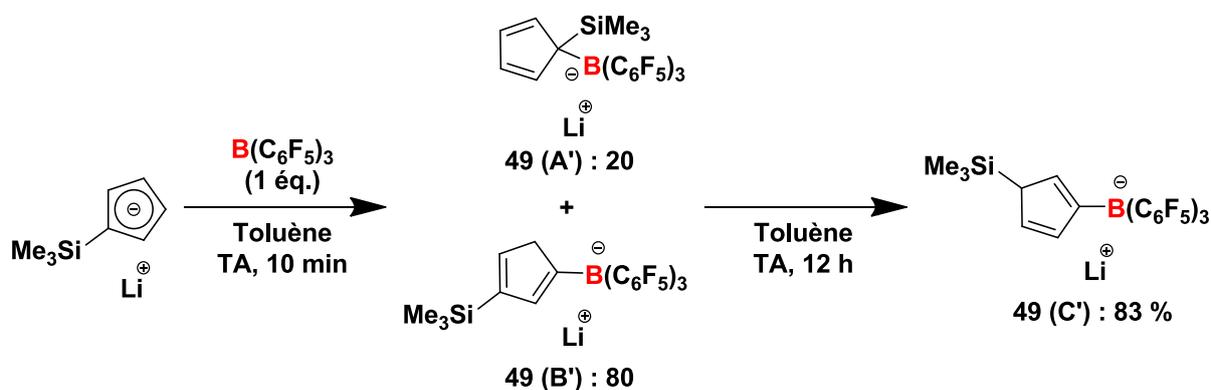


Schéma 1.45 : Synthèse et réarrangements sigmatropiques du cyclopentadiénylborate **49**

La synthèse de l'analogue non-silylé de **49** a été réalisée par Boncella *et al.*³⁰ pour un rendement RMN quantitatif (Schéma 1.46). Ce composé **50** est obtenu sous la forme d'un isomère de type C' en moins de cinq minutes. Contrairement à son homologue silylé **49**, le composé **50** (C') disparaît en 24 h sans que les coproduits n'aient pu être identifiés.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

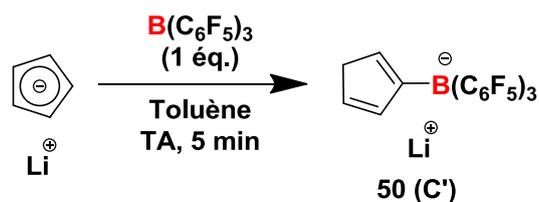


Schéma 1.46 : Synthèse du cyclopentadiénylborate 50

Lorsque Boncella *et al.*³⁰ ont tenté de déprotoner les composés **49** et **50**, ils ont observé la rupture de la liaison Cp–B. Cela nous indique que la liaison C–B d'un cyclopentadiénylborate est labile.

Ces résultats nous aident à comprendre le mécanisme de la synthèse de cyclopentadiénylboranes, et nous permettent d'identifier les verrous potentiels. En effet, il semble que l'addition d'un cyclopentadiénure – ou cyclopentadiène substitué par un silane ou un stannane – sur un électrophile borylé a lieu selon un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1 formant tout d'abord le cyclopentadiénylborate (Schéma 1.47). Ce cyclopentadiénylborate peut être relativement stable, comme l'ont décrit Boncella *et al.*³⁰ et comme l'avaient observé Lockman et Onak en 1973.⁸ En effet, ces derniers avaient dû chauffer à 250 °C sous vide leur cyclopentadiénylborate **8** pour libérer le cyclopentadiénylborane **9** (Schéma 1.17).

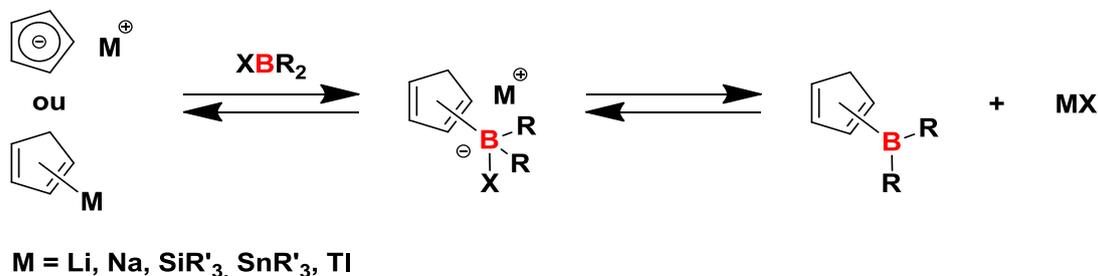


Schéma 1.47 : Mécanisme de synthèse d'un cyclopentadiénylborane

Les paramètres qui permettent d'obtenir le cyclopentadiénylborane sont ceux qui favorisent la formation et l'élimination du groupement métallique M et du groupe partant X. La bibliographie analysée ci-avant nous permet d'identifier trois paramètres importants : l'utilisation d'un solvant dissociant faiblement les ions, l'utilisation d'un groupement métallique M préférant être sous forme neutre que sous forme cationique, et l'utilisation d'un électrophile borylé substitué par deux groupements riches en électrons par effet inductif ou par effet mésomère pouvant stabiliser la lacune électronique du borane. La méthode utilisée par Lockman et Onak,⁸ consistant à chauffer le cyclopentadiénylborate pour obtenir le

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

cyclopentadiénylborane, n'est à envisager qu'en dernier recours en raison de la propension que les cyclopentadiénylboranes ont à réagir selon des cycloadditions et de leur dégradation potentielle.

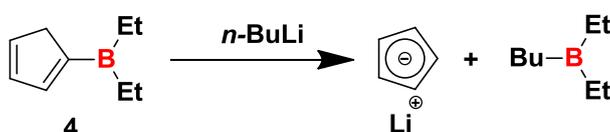
Ainsi, l'état de l'art nous permet d'appréhender les difficultés résidant dans la synthèse et la stabilité de cyclopentadiénylboranes. Bien que les premiers produits aient été synthétisés dans les années 1960, leur quantité reste limitée. Parmi tous les cyclopentadiénylboranes rapportés, l'obtention sélective d'isomères de structure de type **A** n'est possible qu'en empêchant les réarrangements H-sigmatropiques [1,5] en ayant recours à des pentaméthylcyclopentadiènes. Tous les composés de type **A** possédant un hydrogène en position allylique se réarrangent aussitôt pour former les isomères de type **B**. Certains d'entre eux se réarrangent à nouveau pour donner des isomères de type **C**. Les isomères de type **C** sont observés en mélange avec ceux de type **B** lorsque l'acidité de Lewis du bore est faible, neutralisée par une amine et lorsque le cyclopentadiène porte un groupement triméthylsilyle. En revanche, seul l'isomère de type **C** est observé dans le cas de borates stables – **49** et **50** (Schéma 1.45 et Schéma 1.46).

Il est important de mentionner que les conditions de synthèse employées ont un impact très important sur le rendement et surtout sur la sélectivité de la synthèse et sur le nombre de coproduits. La sensibilité de la majorité de ces composés à l'atmosphère et les réactions de cycloadditions fréquentes rendent leur stockage hasardeux : une utilisation fraîche des cyclopentadiénylboranes avec un mode de purification bien contrôlé (parfois limité au strict minimum) est plutôt recommandée.

1.2. Synthèse de borylcyclopentadiénures dans la bibliographie

L'utilisation de cyclopentadiénylboranes pour former des métallocènes fonctionnalisés peut se faire par la formation de borylcyclopentadiénures, objets de cette section.

En 1973, Lockman et Onak ont étudié la réaction de leur cyclopentadiénylboranes avec des bases afin de déterminer quelle réaction entre la déprotonation du proton méthylénique et l'élimination du fragment boryle était favorisée.⁸ La réaction de **4** avec le *n*-butyl lithium dans l'hexane provoque l'élimination du fragment boryle et conduit à la formation de cyclopentadiénure de lithium (CpLi) et de (diéthyl)butylborane (Schéma 1.48).



*Schéma 1.48 : Action du *n*-butyl lithium sur le cyclopentadiénylborane 4*

L'usage de triéthylborohydrure de sodium avec **3** et **4** conduit aussi à l'élimination du fragment boryle tandis que l'usage de sodium avec **4** et **6** conduit à la formation d'un adduit bore-sodium. La formation de cet adduit est à relativiser en l'absence de données RMN et avec une analyse élémentaire questionnable. En revanche, Lockman et Onak ont réussi à déprotoner le dichlorocyclopentadiénylborane **9** (Schéma 1.17) sans rompre la liaison carbone-bore,⁸ en le condensant à -196 °C dans un tube RMN sous vide contenant du *n*-butyl lithium dans l'hexane et en laissant lentement augmenter la température de la réaction jusqu'à la température ambiante pour donner le (dichloroboryl)cyclopentadiénure de lithium **51** (Schéma 1.49).

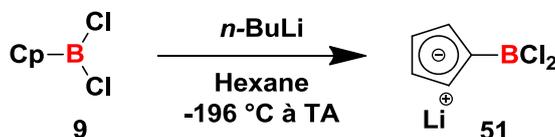


Schéma 1.49 : Synthèse du (dichloroboryl)cyclopentadiénure de lithium

L'analyse RMN ^{11}B du produit **51** donne un signal à -49 ppm peu différent du réactif **9** avec un signal à -51 ppm . Tandis que la déborylation du réactif **9** avait lieu en 5 min à température ambiante, le produit **51** a pu être conservé à température ambiante plusieurs jours.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

La seconde synthèse de borylcyclopentadiénures est rapportée par Herberich *et al.*²⁵ qui présentent une déprotonation sélective des cyclopentadiénylboranes **23**, **34**, **35** et **36** avec de bons rendements (Schéma 1.50, Schéma 1.51, Schéma 1.52 et Schéma 1.53).

Le cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane a pu être déprotoné de manière sélective par action d'amidures de lithium dans le THF. Cette réaction est rapide et le borylcyclopentadiénure de lithium **52** a été obtenu pour un rendement de 90 % (Schéma 1.50).²⁵ Bien que la déprotonation soit favorisée, l'élimination du fragment boryle est observée avec formation de 2 à 4 % de CpLi.

L'usage de sodium métallique permet d'obtenir le cyclopentadiénure de sodium **52'** pour un rendement comparable. L'avantage de cette méthode est l'absence de coproduits à séparer du produit final, puisque la réaction libère du dihydrogène. Lorsque la réaction a été réalisée dans le pentane, le sel **52'** a été obtenu par filtration ou par évaporation du solvant. La synthèse et la purification étant accessibles, la réaction a pu être réalisée à plus grande échelle permettant d'isoler 50 g de produit **52'** (Schéma 1.50).²⁵

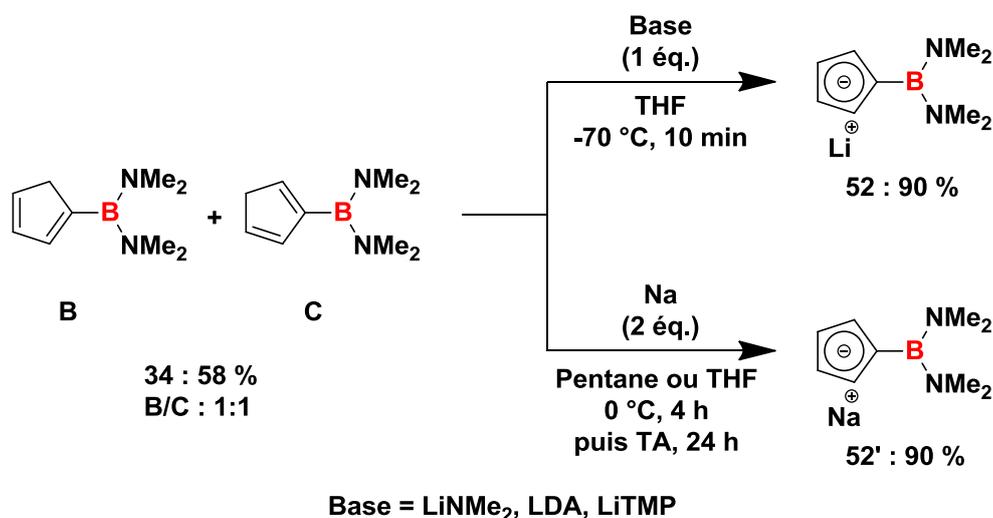


Schéma 1.50 : Déprotonation du cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane **34**

Tandis que l'utilisation de LDA – di(*iso*-propyl)amidure de lithium – afin de déprotoner le cyclopentadiénylpinacolborane **35** provoque l'élimination rapide du fragment boryle, l'utilisation de LiTMP – tétraméthylpipéridinure de lithium – permet une déprotonation sélective formant le composé **53** pour un rendement de 78 % (Schéma 1.51).²⁵ En revanche, l'utilisation de sodium métallique conduit à un mélange équimolaire de produit **53'** et de CpNa issu de l'élimination du fragment boryle, les deux réactions étant en compétition.

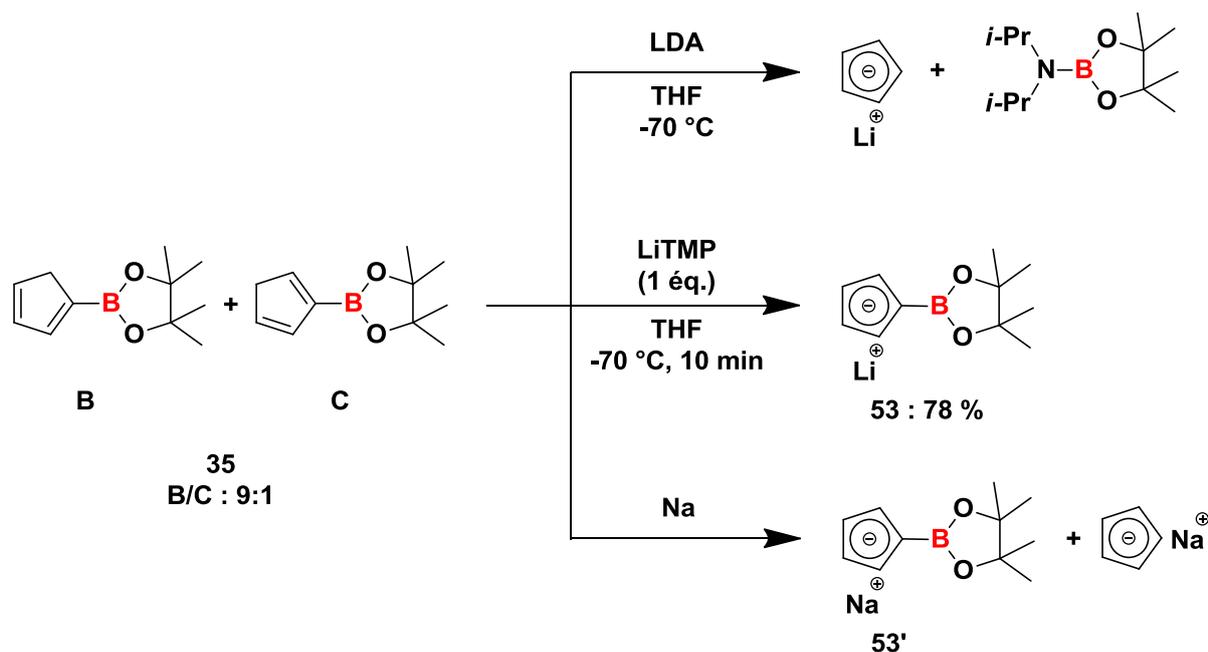


Schéma 1.51 : Déprotonation du cyclopentadiénylpinacolborane 35

Contrairement au cyclopentadiénylborane **35**, l'utilisation de LDA sur **36** conduit à la formation rapide et quantitative du borate **36'** sans que l'élimination du fragment boryle ne soit observée (Schéma 1.52).²⁵ L'action de LiTMP sur le cyclopentadiényldi(*iso*-propyl)borane **36** permet d'obtenir sélectivement le composé **54** (Schéma 1.52). Comme pour le composé **35**, l'utilisation de sodium métallique sur le composé **36** conduit à un mélange équimolaire de borylcyclopentadiénure de sodium **54'** et de CpNa (Schéma 1.52).

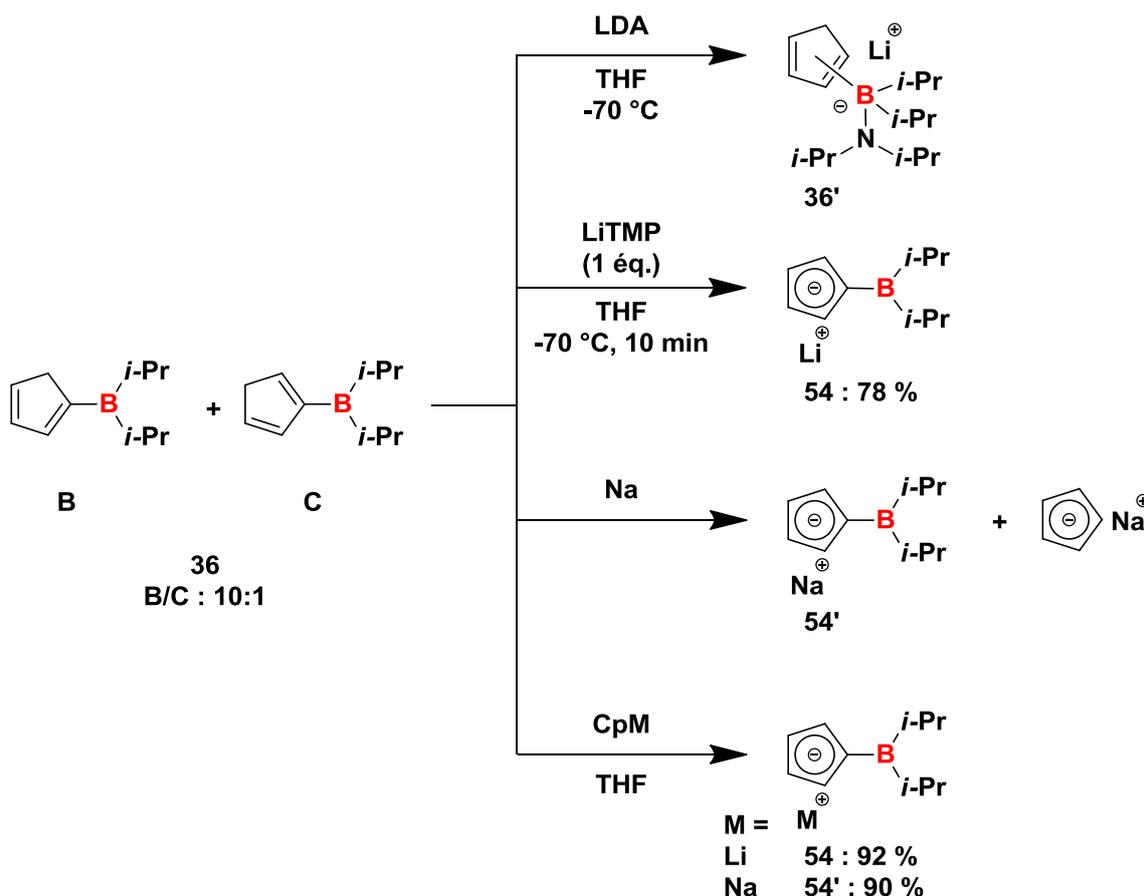


Schéma 1.52 : Déprotonation du cyclopentadiényldi(iso-propyl)borane 36

L'utilisation de cyclopentadiénure de lithium et de sodium comme base permet de déprotoner sélectivement et avec de meilleurs rendements le cyclopentadiénylborane **36**, donnant respectivement les composés **54** et **54'** (Schéma 1.52).

Cette dernière méthode a permis à Herberich *et al.*²⁵ de déprotoner le cyclopentadiényldiméthylborane **23** pour donner les composés **55** et **55'** avec des rendements supérieurs à 90 % (Schéma 1.53).

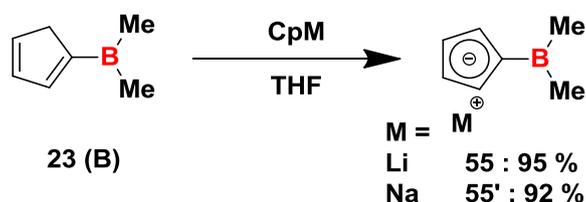


Schéma 1.53 : Déprotonation du cyclopentadiényldiméthylborane 23

La réaction de déborylation – consistant en l'élimination du fragment boryle – a lieu lorsqu'un nucléophile réagit avec un borane pour former le borate correspondant

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

(Schéma 1.54). Le borate peut ensuite redonner un borane par départ d'un des substituants du borate. Lorsque le substituant qui quitte le borate est le nucléophile (Voie 1, Schéma 1.54), le borane de départ est régénéré, mais lorsqu'il s'agit d'un autre substituant, tel le cyclopentadiène (Voie 2, Schéma 1.54), alors un nouveau borane est formé. Ainsi, lorsque le borate est formé, une compétition a lieu entre les quatre substituants menant à quatre voies d'élimination (Schéma 1.54).

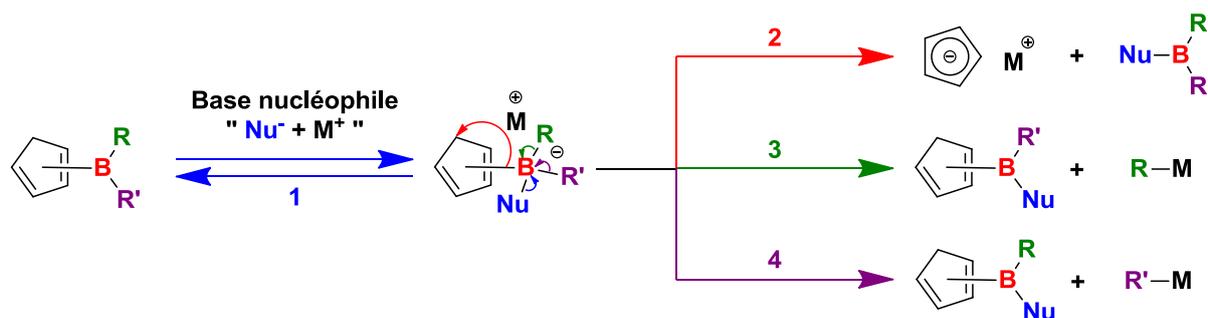


Schéma 1.54 : Mécanisme de déborylation par l'action d'un nucléophile

Lorsque le substituant quittant le borate est le cyclopentadiényle, le produit généré est un cyclopentadiénure. Cette élimination n'a lieu que lorsque le borate est en position allylique, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'un isomère de type **A'**, l'élimination ne pouvant avoir lieu en position vinylique (**B'** et **C'**, Schéma 1.55). L'isomère de type **A'** pouvant conduire à la déborylation du cyclopentadiénylborate peut être obtenu soit par attaque nucléophile sur un cyclopentadiénylborane de type **A**, soit par réarrangements sigmatropiques de cyclopentadiénylborates de types **B'** et **C'** obtenus par attaque nucléophile sur un cyclopentadiénylborane de types **B** et **C**. L'isomère de type **A** n'ayant été observé que dans certains cas lors de la synthèse des cyclopentadiénylboranes, il est plus probable que l'isomère **A'** résulte d'une isomérisation des isomères **B'** et **C'**.

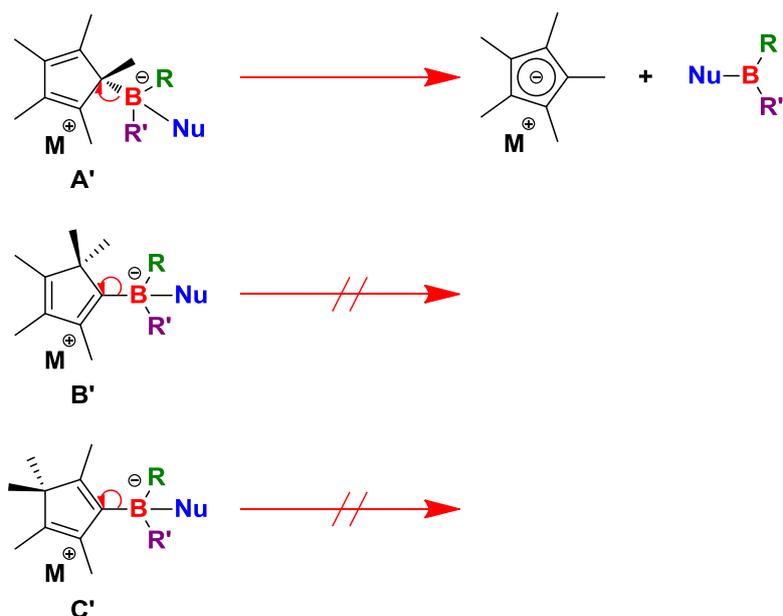


Schéma 1.55 : Déborylation d'un cyclopentadiénylborate

Herberich *et al.*²⁵ ont déduit de leurs résultats que l'isomère de type **A'** est plus haut en énergie que les isomères de types **B'** et **C'**. Ceci est confirmé par les résultats de Boncella *et al.*³⁰ où l'isomère de type **A'** du composé **49** se transforme très rapidement en **B'** puis l'ensemble en **C'** (Schéma 1.45) et où l'isomère **C'** du composé **50** est obtenu seul en cinq minutes (Schéma 1.46). Dans le cas du borate **36'** (Schéma 1.52), Herberich *et al.*²⁵ ont émis l'hypothèse que la formation des isomères de types **B'** et **C'** était irréversible à température ambiante tandis que la formation de l'isomère **A'** était cinétiquement inaccessible.

Ayant remarqué que les réarrangements H-sigmatropiques [1,5] favorisent les isomères de type **C** lorsque l'acidité de Lewis du borane est faible et les isomères de type **C'** lorsque l'acidité est neutralisée par une amine (voir section 1.1.2), nous pouvons déduire que plus un cyclopentadiénylborane est acide, plus il est sensible à la réaction de déborylation lors de l'utilisation d'une base nucléophile. Cela est confirmé par la bonne résistance du cyclopentadiénylbis(diméthylamino)borane **34** aux différentes bases utilisées (Schéma 1.50).²⁵

Herberich *et al.*²⁵ ont étudié la cinétique de déprotonation des cyclopentadiénylboranes **23**, **34**, **35** et **36** par le cyclopentadiénure de lithium et ont observé que les dialkylcyclopentadiénylboranes **23** et **36** sont déprotonés en moins de 2 h alors qu'il faut trois jours pour les cyclopentadiénylboranes **34** et **35**. Ils en ont déduit que seuls les groupements dialkylborane stabilisent sensiblement l'ion cyclopentadiénure formé. Les analyses RMN ¹¹B

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

en solution et les distances à l'état solide entre les atomes de carbone du cyclopentadiène corroborent cette déduction. En effet, un blindage respectif de 32 et 25 ppm est observé pour le signal de l'atome de bore pour les composés **54** et **55** passant respectivement d'un signal à 72 et 70 ppm pour le cyclopentadiénylborane à 40 et 45 ppm pour le borylcyclopentadiénure. La diffraction de rayons X sur un monocristal du composé **55'** indique que les deux liaisons entre les carbones en *béta* (C_β) et en *gamma* (C_γ) de l'atome de bore sont plus courtes (1,38 Å) que les trois autres liaisons C–C (1,44 Å) ; de plus, la liaison B– C_{Cp} de 1,51 Å est comprise entre une liaison simple B– C_{sp^2} (1,58 Å) et une double liaison B= C_{sp^2} (1,44 Å). Suite à ces analyses, Herberich *et al.*²⁵ ont proposé l'existence de deux formes limites de mésomérie : borylcyclopentadiénure et boratafulvène (Schéma 1.56).

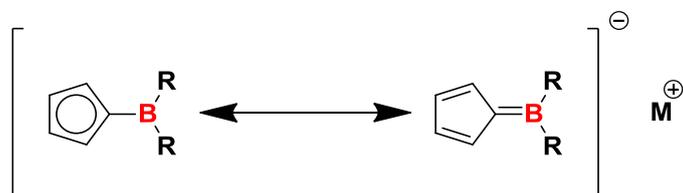


Schéma 1.56 : Mésomérie entre un borylcyclopentadiénure et un boratafulvène

Cette mésomérie existe aussi pour les composés **52**, **52'**, **53** et **53'** bien que la forme boratafulvène soit moins favorisée parce que les substituants NMe_2 et Pin sont des donneurs π contribuant respectivement dans la liaison B–N et B–O, confirmé par un signal RMN ^{11}B blindé des cyclopentadiénylboranes – 30 et 29 ppm. La diffraction de rayons X de monocristaux de **53'** montre une structure intermédiaire entre les deux formes limites (Schéma 1.56) avec des distances C_β – C_γ de 1,38 Å et B– C_{Cp} de 1,49 Å, tandis que cela est moins clair pour des monocristaux de **52'**.

Suite aux résultats de Herberich *et al.*²⁵, Ostoja Starzewski *et al.*²⁶ ont déprotoné le cyclopentadiényldicyclohexylborane **37** en utilisant le LiTMP donnant le cyclopentadiénure **56** pour un rendement de 50 % (Schéma 1.57). S'agissant d'un précurseur dans un brevet, les auteurs ont uniquement précisé que le déplacement chimique en RMN ^{11}B est de 44 ppm. Ce signal partiellement blindé nous permet de déduire que le composé **56** est lui aussi entre les formes limites borylcyclopentadiénure et boratafulvène (Schéma 1.56).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

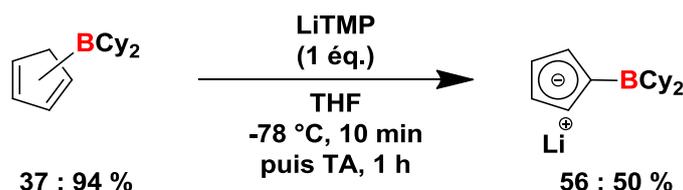


Schéma 1.57 : Déprotonation du cyclopentadiényldicyclohexylborane 37

La déprotonation sélective de cyclopentadiénylboranes, rendue délicate par la réactivité acide/base de Lewis de la lacune électronique, nécessite d'adapter les conditions réactionnelles pour chaque composé. En effet, il n'existe pas de méthode générale. Lorsque le borane est substitué par des substituants π donateurs, l'acidité de Lewis est plus faible et la réactivité acide/base de Lewis limitée, permettant l'usage de différentes bases afin d'effectuer la déprotonation. En revanche, lorsque le borane n'est pas stabilisé par ses substituants, l'acidité de Lewis est plus forte, augmentant le risque de réactivité acide/base de Lewis avec la base utilisée. Il est donc nécessaire d'affiner la recherche d'une base suffisamment basique, selon Brønsted, afin de déprotoner le cyclopentadiénylborane – la présence d'un borane acide de Lewis augmentant l'acidité de Brønsted du proton allylique, en stabilisant le cyclopentadiénure formé, permet l'usage de bases de Brønsted moins fortes – mais insuffisamment basique selon Lewis afin d'éviter la formation de l'adduit pouvant conduire au départ du groupement borane (Schéma 1.54). Les borylcyclopentadiénures sont plus facilement manipulables que les cyclopentadiénylboranes correspondants et peuvent être stockés du fait de leur acidité de Lewis plus faible et de l'absence de réaction possible entre eux – contrairement aux cycloadditions pour les cyclopentadiénylboranes (Schéma 1.15).

1.3. Synthèse de borylmétallocènes dans la bibliographie

Les complexes organométalliques formés à partir d'un ligand borylcyclopentadiényle (CpB) – les borylmétallocènes – sont maintenant bien décrits et leur valorisation est reconnue dans différents domaines,³¹ en particulier en polymérisation catalytique d'oléfines,^{20, 32} dans la capture d'anions et de molécules neutres,³³ et en boroneurothérapie.³⁴

Une grande majorité de ces borylmétallocènes sont des complexes de métaux des groupes 4 et 8 ; néanmoins quelques borylmétallocènes des groupes 5, 6, 7 et 9 sont décrits.³¹ La synthèse des borylmétallocènes peut s'effectuer de différentes manières selon le groupe du métal de transition. Les méthodes les plus courantes avec les meilleurs rendements sont présentées pour les borylmétallocènes des groupes 4, 8 et 9.

1.3.1. Borylmétallocènes du groupe 4

Jutzi et Seufert³⁵ ont synthétisé les premiers borylcyclopentadiényltitanes par déhalosilylation de silylcyclopentadiénylboranes avec de très faibles rendements (Schéma 1.58).

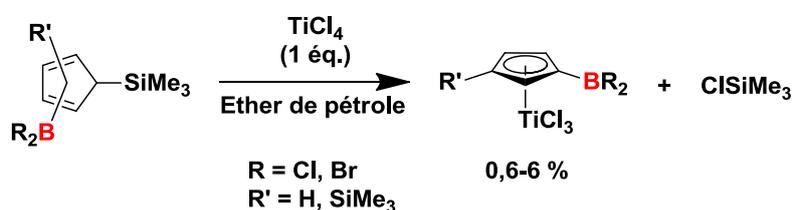


Schéma 1.58 : Synthèse de borylcyclopentadiényltitanes par déhalosilylation

La synthèse par cette voie de borylcyclopentadiényltitanes a été améliorée et étendue au zirconium et au hafnium par Bochmann *et al.*,^{28, 32b, 36} Lancaster *et al.*²⁰ et Lappert *et al.*³⁷ (Schéma 1.59). À partir de ces complexes demi-sandwichs, la synthèse de borylmétallocènes a été effectuée par ajout de cyclopentadiénylsilanes (Schéma 1.59). Dans le cas des titanocènes substitués par un borane acide de Lewis, Lancaster *et al.*²⁰ ont observé des composés zwitterioniques où le borane abstrait l'halogène du titane (Schéma 1.59).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

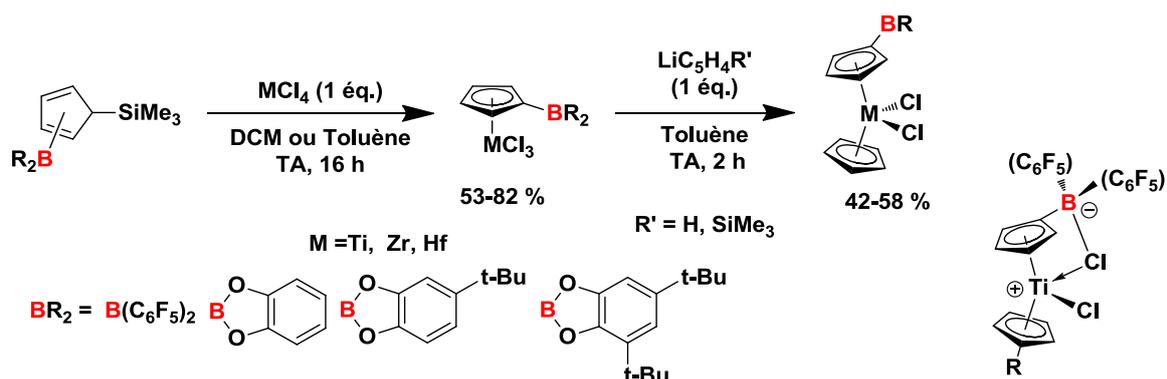


Schéma 1.59 : Synthèse de borylmétallocènes du groupe 4 par déhalosilylation

Suivant cette voie de déhalosilylation, Lancaster *et al.*²⁰ et Lappert *et al.*³⁷ ont synthétisé des diborylmétallocènes (Schéma 1.60).

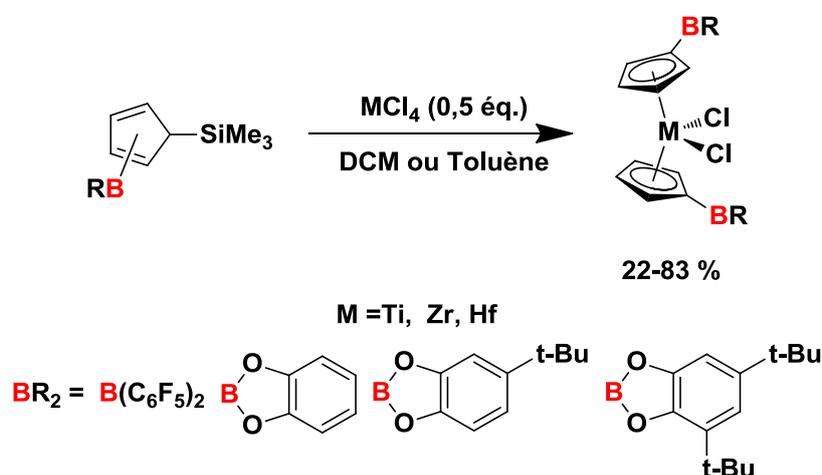


Schéma 1.60 : Synthèse de diborylmétallocènes du groupe 4

Deux autres voies permettent de former des borylmétallocènes du groupe 4, l'une à partir de boratacyclopentadiénures de lithium,^{32a, 36a} et l'autre à partir de cyclopentadiénylborates (Schéma 1.61).^{36a}

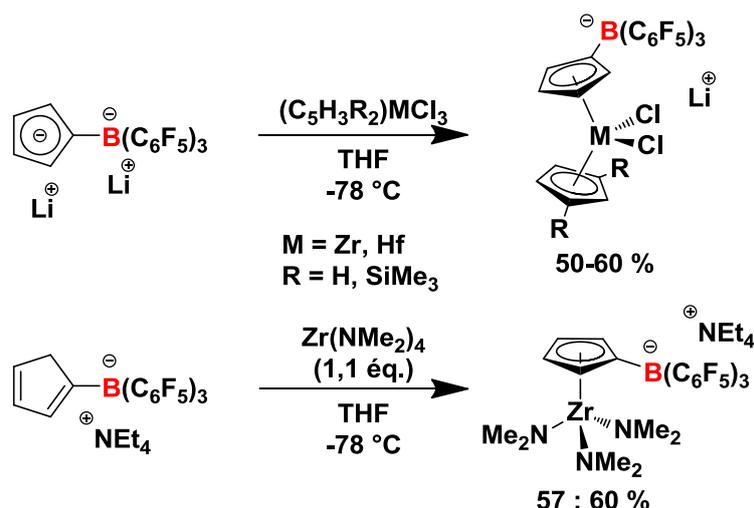


Schéma 1.61 : Autres voies de synthèse de borylmétallocènes du groupe 4

1.3.2. Borylmétallocènes du groupe 8

Les travaux pionniers de Kotz et Post³⁸ en 1968, permettant d'obtenir le (dichloroboryl)ferrocène **58a** avec un rendement de 60 %, ont ouvert la voie de la borylation de métallocènes du groupe 8 (Schéma 1.62).

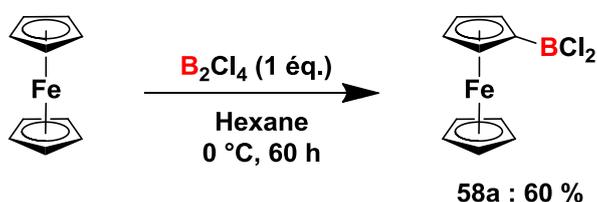


Schéma 1.62 : Synthèse d'un borylferrocène

Puis les travaux de Siebert *et al.*,³⁹ de Wrackmeyer *et al.*,⁴⁰ de Noth *et al.*,⁴¹ et de Kamounah et Christensen,⁴² ont présenté la synthèse de dihalogénoboryl et (bis(dihalogénoboryl))ferrocènes ainsi que la synthèse de borylferrocènes substitués par un méthyle ou un phényle (Schéma 1.63). Piers *et al.*⁴³ ont développé la synthèse de bis(dihalogénoboryl)ferrocènes (Schéma 1.63).

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényliques

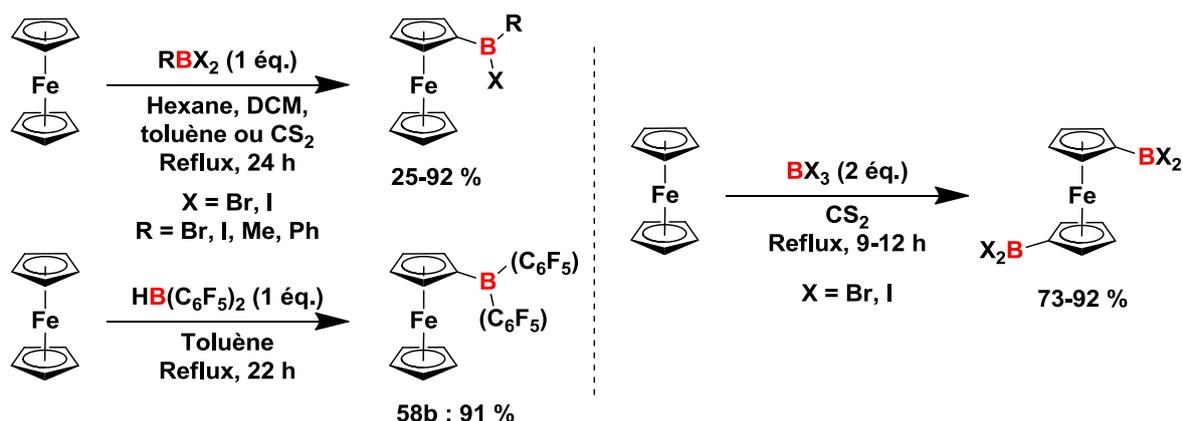


Schéma 1.63 : Synthèse de boryl et diborylferrocènes par fonctionnalisation directe du ferrocène

La borylation directe de métallocènes n'étant pas sélective, il peut y avoir borylation du borylmétallocène et ainsi de suite jusqu'à former des tétrakisborylmétallocènes. C'est le cas de la borylation du ruthénocène et de l'osmocène.³⁵ Malgré cela, l'équipe de Sato *et al.*³⁸ a réussi à synthétiser un borylruthénocène (Schéma 1.64).

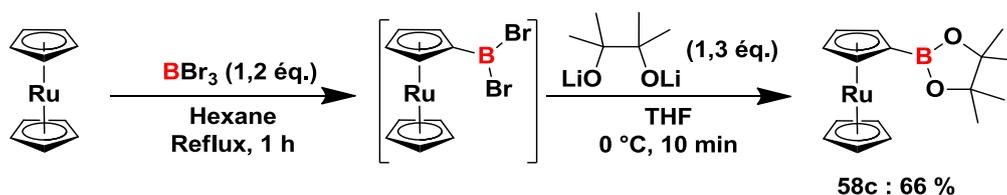


Schéma 1.64 : Synthèse d'un borylruthénocène

La fonctionnalisation directe de métallocènes n'étant pas sélective et ne conduisant pas toujours au produit attendu, d'autres méthodes ont été développées utilisant des ferrocènes fonctionnalisés par un atome ou groupement permettant l'introduction d'un borane. Parmi ces groupements, on trouve des lithiens – isolés ou générés *in-situ* par déprotonation ou échange à partir d'un halogène⁴⁴ et des dérivés du mercure (Schéma 1.65).^{43, 44c, 45}

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

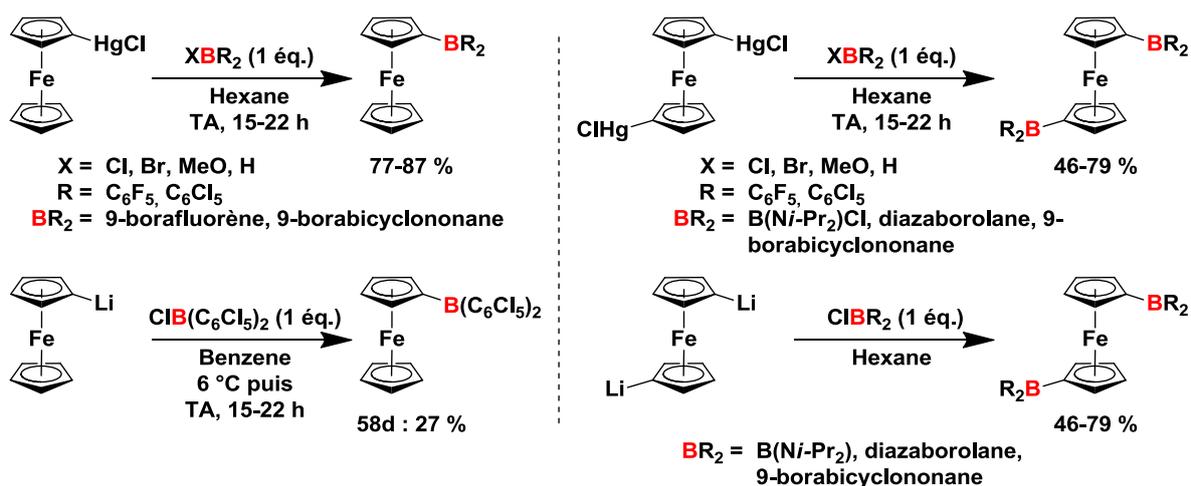


Schéma 1.65 : Synthèse de boryl et diborylferrocènes via des ferrocènes dérivés du lithium et du mercure

La maîtrise des conditions de réaction et des proportions des réactifs est importante, sinon des boranes substitués par plusieurs ferrocènes peuvent être obtenus.^{44c, 46}

Une autre voie de synthèse utilisée par Lappert a permis de synthétiser un diborylferrocène par déhalosilylation de cyclopentadiénylboranes (Schéma 1.66).³⁷

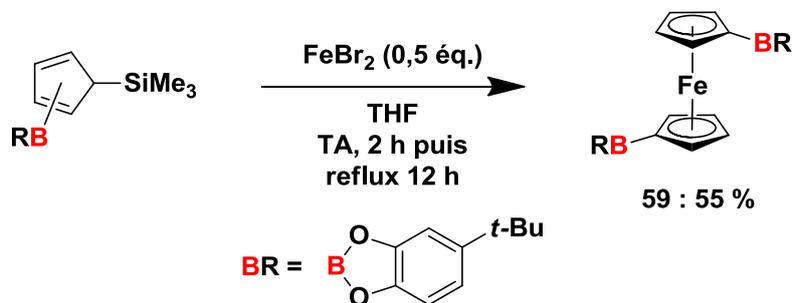


Schéma 1.66 : Synthèse d'un diborylferrocène par déhalosilylation

Aldridge *et al.*^{33c, 47} ont rapporté la synthèse de 1,2-diborylferrocènes en deux étapes à partir du 1,1'-dibromoferrocène avec l'occurrence d'un transfert d'halogène 1,1' en 1,2 appelé « danse d'halogènes » (Schéma 1.67).

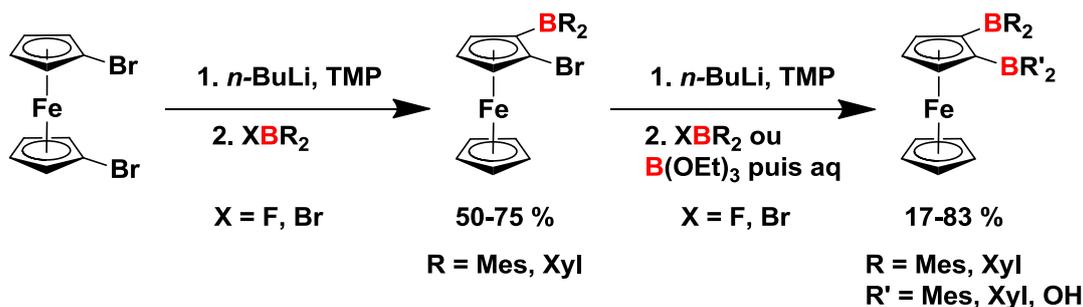


Schéma 1.67 : Synthèse de 1,2-diborylferrocènes

1.3.3. Borylmétallocènes du groupe 9

La synthèse de borylmétallocènes du groupe 9 est peu développée. En 1988, Klang et Collum⁴⁸ ont synthétisé un borylcyclopentadiénylcobalt et un borylcyclopentadiénylrhodium par réaction entre un cyclopentadiénylborane et le précurseur métallique (Schéma 1.68).

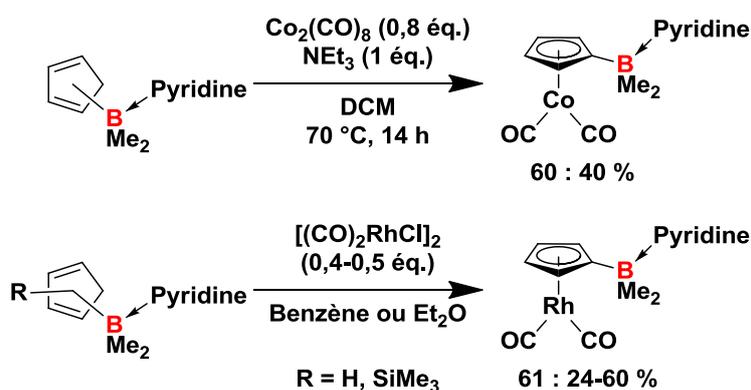
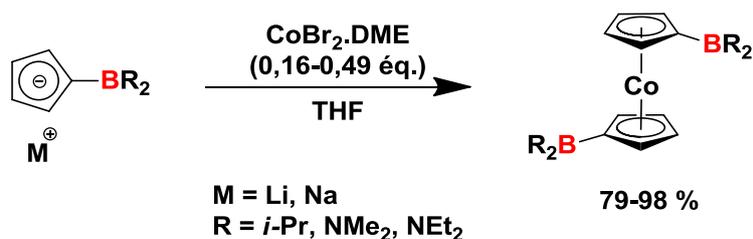


Schéma 1.68 : Synthèse de borylcyclopentadiényles du groupe 9

Herberich *et al.*^{33a, b} ont synthétisé des diborylcobaltocènes par réaction entre des borylcyclopentadiénures et du dibromure de cobalt(II) (Schéma 1.69). Étant paramagnétiques et très sensibles, ces diborylcobaltocènes n'ont pas été caractérisés et ont été directement oxydés afin d'obtenir les diborylcobaltocéniums plus stables.^{33a, b}

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques



Sch\u00e9ma 1.69 : Synth\u00e8se de borylcobaltoc\u00e8nes

La fonctionnalisation – directe ou indirecte – de métalloc\u00e8nes est limit\u00e9e aux métalloc\u00e8nes stables du groupe 8 et essentiellement les ferroc\u00e8nes. La synth\u00e8se de métalloc\u00e8nes par assemblage, davantage r\u00e9pandue, n\u00e9cessite de synth\u00e9tiser au pr\u00e9alable les cyclopentadi\u00e9nylboranes avec le risque d’assister \u00e0 la d\u00e9borylation lors de l’assemblage.³⁰

1.4. Nouveaux métallocènes borylés au départ de cyclopentadiènes

Les métallocènes ont des structures flexibles où le cyclopentadiényle tourne autour de l'axe entre son centre et le métal. Dans le cas du ferrocène, cette rotation est observée à température ambiante. Les métallocènes peuvent se distinguer en deux grandes familles : les complexes dits « sandwichs », et les complexes dit « coudés » (Schéma 1.70).

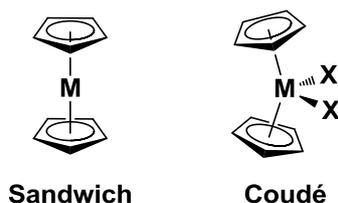


Schéma 1.70 : Deux familles de métallocènes

Dans le cas des métallocènes sandwichs composés de Cp monosubstitués, la rotation complète nécessite le passage par le conformère éclipsé où les groupements R de chaque Cp se trouvent l'un en face de l'autre pouvant apporter un encombrement stérique (Schéma 1.71). L'énergie de ce conformère dépend de la taille des substituants : plus le substituant est « gros », plus ce conformère nécessite de l'énergie pour être formé. Ainsi, les métallocènes disubstitués adoptent préférentiellement une conformation décalée où les deux substituants sont à l'opposé l'un de l'autre minimisant les répulsions stériques.⁴⁹

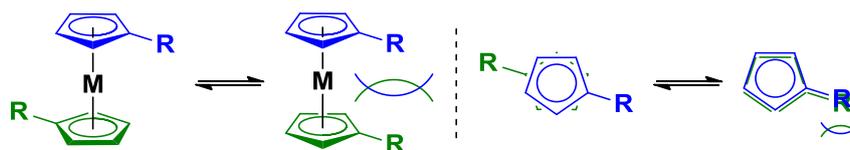


Schéma 1.71 : Répulsions stériques entre conformères de ferrocènes disubstitués

La proximité de ces substituants pouvant se révéler utiles, des *ansa*-métallocènes ont été développés afin de contraindre la structure du métallocène *via* un pont reliant les deux Cp. Outre qu'ils nécessitent de développer leur synthèse, les *ansa*-métallocènes sont des systèmes totalement contraints ne permettant pas de variation de la position de chaque substituant.

La présence de deux substituants sur chaque Cp augmente la contrainte imposée au métallocène, puisque la rotation dans un sens donne un conformère présentant une répulsion

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

stérique comme précédemment et la rotation dans l'autre sens donne un conformère présentant deux répulsions stériques (Schéma 1.72).

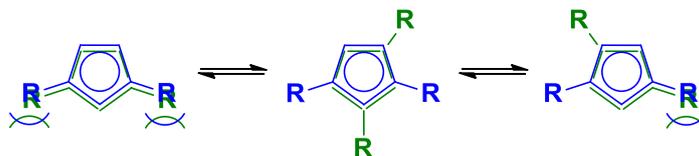


Schéma 1.72 : Répulsions stériques entre conformères de ferrocènes tétrasubstitués

Notre laboratoire a montré l'intérêt de telles structures métallocéniques partiellement contraintes en synthétisant des polyphosphines ferrocéniques substituées par des alkyles.⁵⁰ Parmi les groupements testés par le laboratoire, il résulte que les *tertio*-butyles sont les meilleurs groupements permettant de contrôler la conformation des ferrocènes synthétisés en limitant la rotation des deux Cp. Ces structures ferrocéniques se sont montrées utiles comme ligands en chimie métallique où la proximité des deux phosphines améliore le système catalytique.^{50f, g, 50i, 51}

Par extension, la présence de deux substituants sur chaque Cp de métallocènes couvés devrait permettre de limiter la rotation des Cp induisant un contrôle de la conformation du métallocène.

Les métallocènes 1,1'-diborylés évoqués précédemment dans l'analyse bibliographique ne présentent pas de contraintes stériques, les Cp ont la liberté de tourner conduisant à un éloignement des boranes. Un rapprochement de ces fonctions conduirait à des molécules présentant une forte densité locale en acide de Lewis pouvant éventuellement améliorer l'activité en polymérisation catalytique d'oléfines ou en capture de molécules. En augmentant la densité locale en acide de Lewis, les produits obtenus pourraient avoir des activités équivalentes à celles des analogues présentant une fonction borane fortement acide de Lewis, ces derniers étant difficiles à synthétiser, à stocker et à manipuler. Les diborylmétallocènes contraints possédant des boranes plus stables pourraient alors apporter une solution intéressante.

Le contrôle de la conformation des ferrocènes permet aussi d'ouvrir la voie à la synthèse de ligands amphiphiles contraints en incorporant des groupements phosphorés, ce qui sera l'objet de la seconde partie de notre travail.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

Ainsi notre intérêt s'est porté sur la synthèse de borylmétallocènes substitués par des groupements *tertio*-butyle. Afin de les synthétiser, la voie par assemblage de borylcyclopentadiénures substitués par un groupement *tertio*-butyle semblait appropriée. Pour cela, les boryl(*tert*-butyl)cyclopentadiénures ont été obtenus en adaptant la méthode employée par Herberich *et al.*²⁵ avec la méthode utilisée par le laboratoire pour synthétiser les (*tert*-butyl)phosphinocyclopentadiénures (***t*-BuCpP**) (Schéma 1.73).^{50b, 50h, 52}

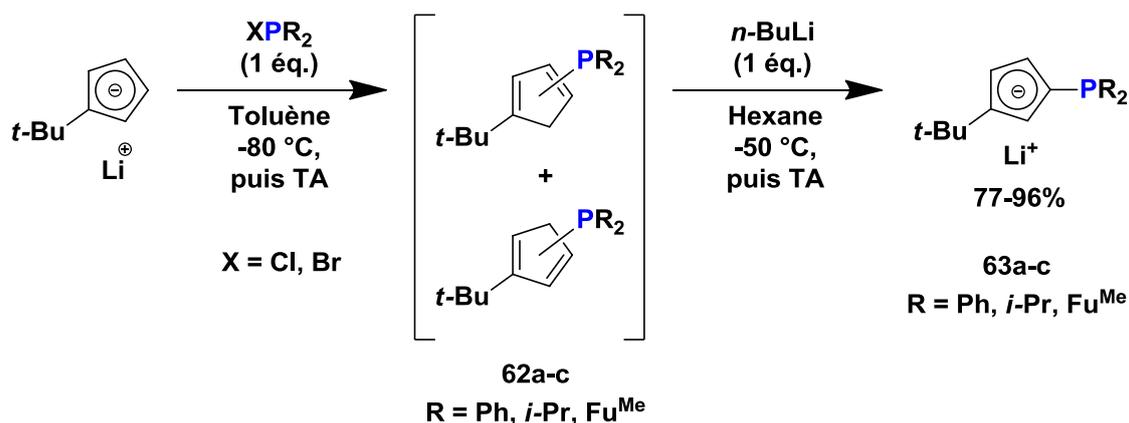


Schéma 1.73 : Synthèse de *t*-BuCpP

1.4.1. Synthèse et déprotonation de (*tert*-butyl)cyclopentadiénylboranes

Le (*tert*-butyl)cyclopentadiényldimésitylborane **64** est synthétisé par réaction entre le *tert*-butylcyclopentadiénure de lithium (*t*-BuCpLi)⁵³ et un équivalent de fluorodimésitylborane à $0\text{ }^\circ\text{C}$ dans le diméthoxyéthane, suivi d'une agitation à température ambiante pendant 15 h. Après filtration du fluorure de lithium et évaporation du solvant, un mélange des isomères **64** (**B₁**) et **64** (**B₂**) est isolé pour un rendement quantitatif (Schéma 1.74).

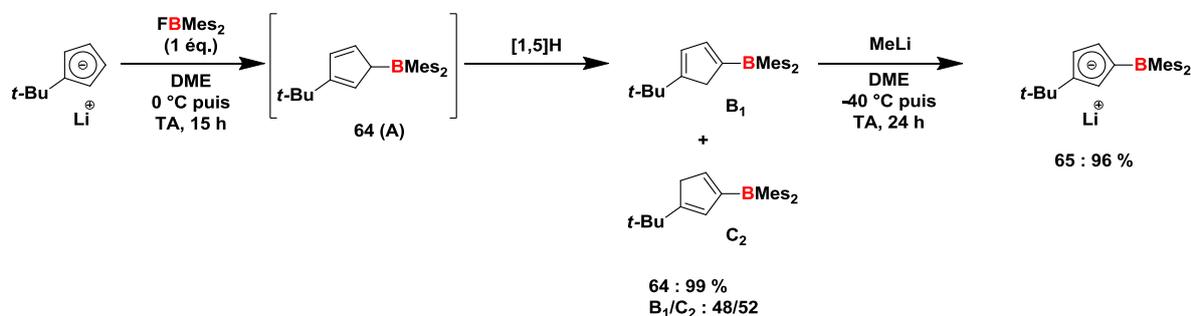


Schéma 1.74 : Synthèse et déprotonation du (*tert*-butyl)cyclopentadiényldimésitylborane **65**

Contrairement aux composés de Herberich *et al.*²⁵ formés dans le THF, le pentane ou un solvant aromatique, la conversion des réactifs lors de la synthèse du composé **64** n'est pas

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

complète dans les solvants usuels – Et₂O, THF, pentane, toluène –, même en chauffant le milieu réactionnel. L'usage de DME permet d'atteindre une conversion complète et le suivi par RMN ¹H permet d'observer la formation de l'isomère **64 (A)** avec le signal du proton allylique en α du bore blindé à 2.06 ppm – contre respectivement 3,12 et 3,19 pour les protons allyliques en β et en γ du bore de **64 (B₁)** et **64 (C₂)**.

L'identification des isomères est rendue possible grâce aux déplacements chimiques des protons du Cp et à leurs constantes de couplages ¹H–¹H confirmées par les corrélations 2D ¹H–¹³C et par les déplacements chimiques des *tertio*-butyle. En effet, le signal en RMN ¹H des *tertio*-butyles de *tert*-butylcyclopentadiènes présente habituellement un blindage de 0,08-0,10 ppm lorsque le *tertio*-butyle est en position 2 ou 3 du cyclopentadiène par rapport à un *tertio*-butyle en position 1 ou 4. Ici, le signal en RMN ¹H du *tertio*-butyles de chacun des deux isomères diffère de seulement 0,02 ppm, confirmant qu'ils occupent tous deux la même position par rapport au système cyclopentadiénique confirmant l'identification des isomères **64 (B₁)** et **64 (C₂)**. L'analyse par RMN ¹¹B de triorganoboranes donnant des signaux larges, un unique signal de 68 ppm est obtenu pour le mélange d'isomères de **64**.

Il est intéressant de noter l'absence de l'isomère **64 (B₂)** dans les prises d'essai et dans le mélange final tandis que sa formation est nécessaire pour former l'isomère **64 (C₂)** (Schéma 1.8). Ainsi, nous pouvons déduire qu'aussitôt formé par réarrangement H-sigmatropique [1,5] de l'isomère **64 (A)**, l'isomère **64 (B₂)** subit un second réarrangement H-sigmatropique [1,5] formant l'isomère **64 (C₂)**. Tandis que les isomères de type **C** cités précédemment sont toujours en mélange avec une proportion au moins égale ou supérieure de l'isomère de type **B** duquel il est issu, ce n'est pas le cas ici. Pour autant, les proportions de l'isomère **64 (C₂)** ne sont pas négligeables puisque ce dernier constitue 52 % du mélange. Nous pouvons donc en déduire que ce n'est pas la formation de l'isomère **64 (B₂)** qui est défavorisée, mais que c'est la formation de l'isomère **64 (C₂)** qui est favorisée, avec une différence d'énergie conséquente entre ces deux isomères afin que l'équilibre soit totalement déplacé (Schéma 1.75). L'absence de l'isomère **64 (C₁)** se comprend aisément puisque les (5-alkyl)cyclopentadiènes se réarrangent très rapidement pour former les (1-alkyl)cyclopentadiènes et (2-alkyl)cyclopentadiènes.^{5a}

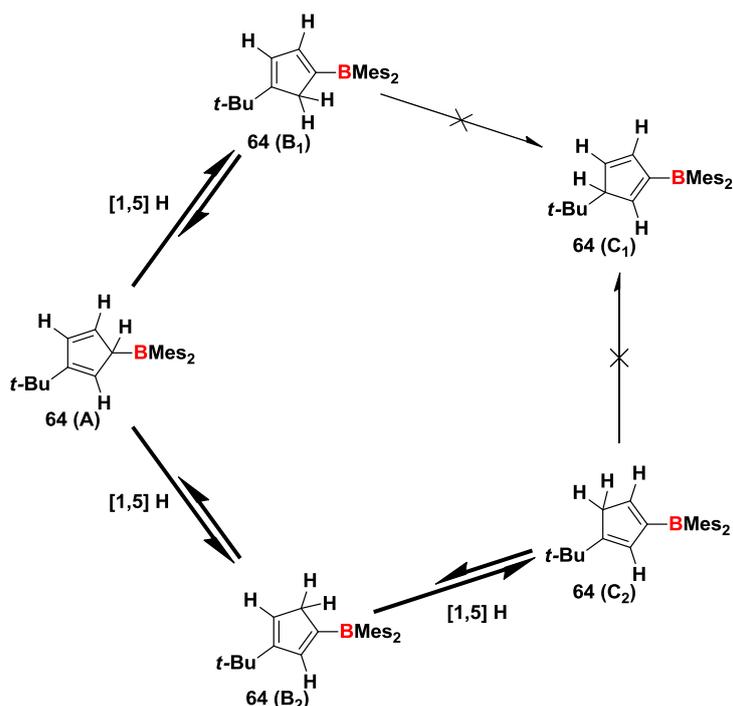


Schéma 1.75 : Formation des isomères du cyclopentadiénylborane **64**

Les isomères du cyclopentadiénylborane **64** sont des cristaux incolores stables à l'air, puisque ni déborylation ni cycloaddition ne sont observées. La structure par diffraction de rayons X de l'isomère **64 (B₁)** est obtenue après cristallisation (Figure 1.1).

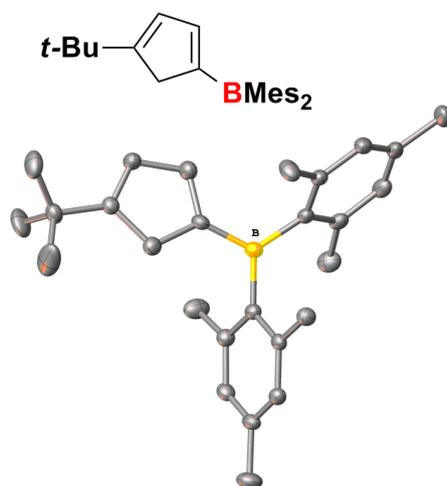


Figure 1.1 : Représentation Ortep de l'isomère **64 (B₁)**

Il n'existe que quelques structures de cyclopentadiénylboranes obtenues par diffraction de rayons X rapportées dans la littérature.^{27, 29} En comparant leurs caractérisation structurales avec celles de **64 (B₁)**, on observe que la liaison B–C₁ de **64 (B₁)** mesurant 1,5387 Å est dans la gamme des valeurs rapportées tandis que le système diénique du Cp est quelque peu

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

déstabilisé avec des longueurs de liaisons doubles – C₃=C₄ de 1,3559 Å et C₅=C₁ de 1,3981 Å –, légèrement plus grandes que celles rapportées, respectivement comprises entre 1,332 Å et 1,349 Å et entre 1,332 Å et 1,363 Å (Tableau 1.1).

Distances B–C (Å)	B–C ₁ = 1,5387(1) B–C ₁₀ = 1,5838(1) B–C ₁₉ = 1,5829(1)
Distances des doubles liaisons C=C (Å)	C ₃ –C ₄ = 1,3559(1) C ₅ –C ₁ = 1,3981(1)
Distances des simples liaisons C–C (Å)	C ₄ –C ₅ = 1,4641(1) C ₁ –C ₂ = 1,4579(1) C ₂ –C ₃ = 1,4780(1)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	360,0(2)

Tableau 1.1 : Caractéristiques structurales de **64**(B₁)

La lacune électronique du bore dans le composé **64** n'étant pas stabilisée par un ligand π donneur, il est envisageable que les électrons π du Cp soient partiellement délocalisés dans cette lacune, conduisant à un abaissement du degré de liaisons C–C augmentant la longueur desdites liaisons, d'autant plus que ce caractère est plus important pour la double liaison en α du bore (C₅–C₁, Tableau 1.1).

Lors de la synthèse du borylcyclopentadiénure **65** par déprotonation du mélange d'isomères du composé **64**, nous avons d'abord utilisé le LiTMP, base permettant à Herberich *et al.*²⁵ de déprotoner sélectivement leurs cyclopentadiénylboranes en préservant la fonction borane. Le LiTMP ne provoque pas la déborylation du composé **64** ; en revanche la réaction n'est pas complète, ce qui traduit la nécessité d'utiliser une base plus forte. La fonction dimésitylborane étant plus résistante vis-à-vis de la déborylation, l'utilisation d'un équivalent de méthyl lithium a permis de déprotoner dans le DME de manière sélective le composé **64** (Schéma 1.74). L'évaporation sous-vide du DME donne un solide cristallin incolore composé du borylcyclopentadiénure **65** avec un équivalent de DME pour un rendement de 96 %. Nous ne sommes pas parvenus à éliminer le DME, ni en séchant le produit sous vide, ni en le recristallisant dans d'autres solvants. À chaque itération de la synthèse, un équivalent de DME est observé dans le produit final. Malheureusement les cristaux de **65** se sont dégradés lors de l'analyse par diffraction de rayons X, ce qui ne nous a pas permis de prouver une éventuelle

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

coordination avec le lithium, comme l'ont observée Boncella *et al.*³⁰ avec leur cyclopentadiénylborate **49** (Schéma 1.45). L'analyse par RMN ¹¹B donne un signal à 57 ppm.

La stabilité de la fonction dimésitylborane vis-à-vis de la déborylation est vérifiée en ajoutant du méthyl lithium à une solution à température ambiante de borylcyclopentadiénure **65** dans le DME. L'évaporation du solvant a permis de retrouver le borylcyclopentadiénure **65**.

La synthèse de l'analogue *tertio*-butylé du cyclopentadiénylborane **37** de Ostoja Starzewski *et al.*²⁶ (Schéma 1.37) est réalisée par ajout goutte à goutte d'un équivalent de chlorodicyclohexylborane à une solution de *t*-BuCpLi dans le THF à -50 °C. Le contrôle de la vitesse d'addition du borane et de la remontée en température du mélange réactionnel nous permet de limiter la déborylation à 5 %. Après évaporation du solvant et solubilisation dans l'hexane afin d'éliminer les sels par filtration, le (*tert*-butylcyclopentadiényl)dicyclohexylborane **66** est obtenu sous la forme d'une poudre incolore contenant un mélange de deux isomères de type **B** pour un rendement de 95 % (Schéma 1.76).

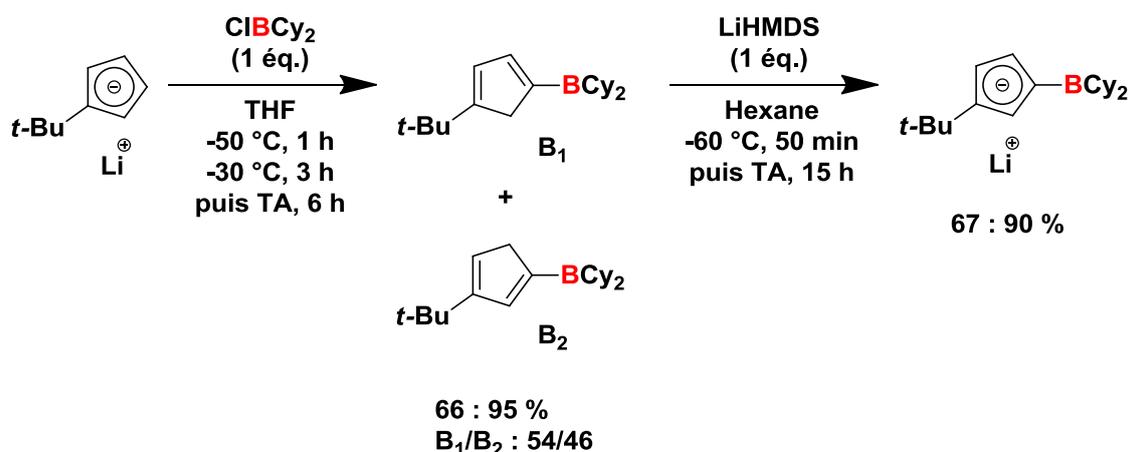


Schéma 1.76 : Synthèse et déprotonation du (*tert*-butyl)cyclopentadiényldicyclohexylborane

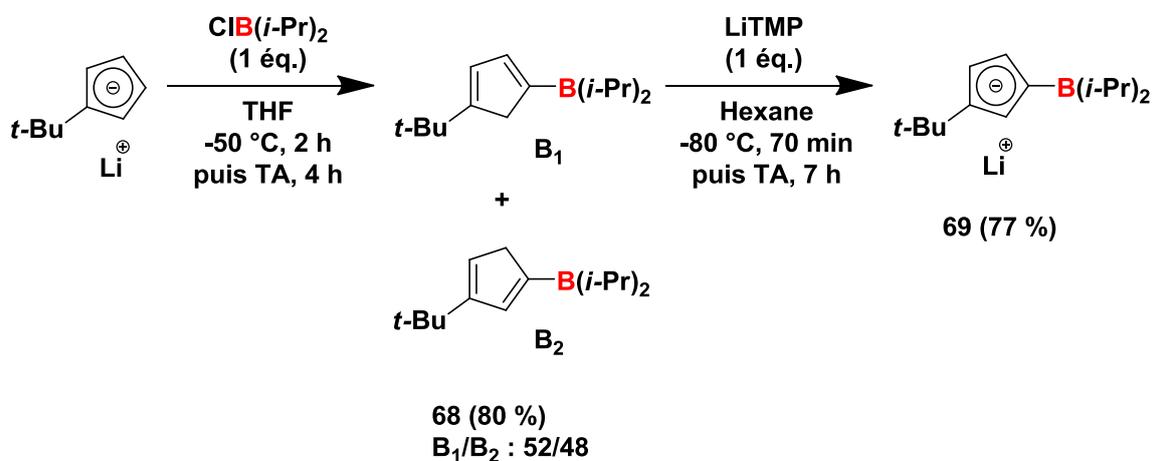
66

Contrairement à ce qu'il se passe avec les isomères **64** (B₁) et **64** (C₂), la différence du signal des *tertio*-butyles en RMN ¹H présente un blindage de 0,08 ppm indiquant que les *tertio*-butyles n'occupent pas la même position par rapport au système cyclopentadiénique confirmant l'attribution des isomères **66** (B₁) et **66** (B₂) (Schéma 1.76). L'analyse par RMN ¹¹B donne un unique signal à 70 ppm pour le mélange d'isomères de **66**.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

La déprotonation de **66** dans les conditions de Ostoja Starzewski *et al.*²⁶ – donnant le cyclopentadiénure **56** (Schéma 1.57) – n'est pas sélective, l'usage de LiTMP provoquant 30 à 45 % de déborylation. L'utilisation d'un équivalent de LiHMDS dans l'hexane à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet de limiter la déborylation à 5 % conduisant au borylcyclopentadiénure **67** avec un rendement de 90 % (Schéma 1.76). Le borylcyclopentadiénure **67** est séparé des produits de déborylation par recristallisation dans le DME. L'analyse par RMN ^{11}B donne un signal à 52 ppm, blindé de 18 ppm par rapport à celui du cyclopentadiénylborane **66**.

La synthèse de l'analogue *tertio*-butylé du cyclopentadiénylborane **36** Herberich *et al.*²⁵ (Schéma 1.35) est réalisée par ajout goutte à goutte d'un équivalent de chlorodi(*iso*-propyl)borane^{2b} à une solution de *t*-BuCpLi dans le THF à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ici aussi, le contrôle de la vitesse d'addition du borane et de la remontée en température du mélange réactionnel limite la déborylation à 20 %. Le (*tert*-butylcyclopentadiényl)di(*iso*-propyl)borane **68** est obtenu après filtration des sels et évaporation du solvant, sous la forme d'une poudre incolore à jaune pâle contenant un mélange des deux isomères de type **B** pour un rendement de 80 % (Schéma 1.77).



*Schéma 1.77 : Synthèse et déprotonation du (*tert*-butyl)cyclopentadiényldi(*iso*-propyl)borane **68***

De même que pour le mélange d'isomères **66** (**B**₁) et **66** (**B**₂), et contrairement aux isomères **64** (**B**₁) et **64** (**C**₂), la différence du signal des *tertio*-butyles en RMN ^1H présente un blindage de 0,08 ppm confirmant l'attribution des isomères **68** (**B**₁) et **68** (**B**₂) (Schéma 1.76). L'analyse par RMN ^{11}B donne un unique signal à 70 ppm pour le mélange d'isomères de **68**. Contrairement au composé **36** (Schéma 1.35),²⁵ avec un *tertio*-butyle aucun isomère de type **C**

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

n'est observé. Le cyclopentadiénylborane **68** étant très sensible, il est directement engagé dans l'étape de déprotonation sans purification supplémentaire.

La déprotonation de **68** est effectuée par le LiTMP – dans les conditions employées par Herberich *et al.*²⁵ pour le composé **54** (Schéma 1.52) –, conduisant à 20 % de déborylation. Le borylcyclopentadiénure **69** est obtenu avec un rendement de 77 %. La haute sensibilité du composé **69** rend difficile l'élimination du *t*-BuCpLi sans accroître la déborylation. L'analyse par RMN ¹¹B du borylcyclopentadiénure **69** donne un signal à 49 ppm.

Le suivi par RMN ¹H des synthèses de **66** et de **68** n'a pas permis d'observer la formation de l'isomère de type A. Contrairement à l'analogue dimésitylborane **64**, l'isomère C₂ des cyclopentadiénylboranes **66** et de **68** n'est pas observé, en accord avec les observations effectuée lors de la synthèse de cyclopentadiénylboranes pauvres en électrons présentés précédemment.

Les résultats des analyses par RMN ¹¹B nous permettent d'observer un blindage du signal entre les cyclopentadiénylboranes et les borylcyclopentadiénures, comme l'ont observé Herberich *et al.*, suggérant une structure entre les formes limites borylcyclopentadiénure et boratafulvène (Schéma 1.56).²⁵ Le blindage observé avec les boryl(*tert*-butyl)cyclopentadiénures (*t*-BuCpB) **65**, **67** et **69** – respectivement de 11, 18 et 21 ppm – est plus faible que celui observé par Herberich *et al.*²⁵ – de 25 à 32 ppm. Cette observation, et plus particulièrement la comparaison entre les blindages du *t*-BuCpB **69** (Schéma 1.77) et du CpB **54** (Schéma 1.52) – respectivement 21 et 32 ppm –, nous permettent de déduire que le *tertio*-butyle défavorise la forme boratafulvène au profit de la forme borylcyclopentadiénure (Schéma 1.78). Malheureusement, aucune structure par diffraction de rayons X de *t*-BuCpB n'a pu être obtenue.

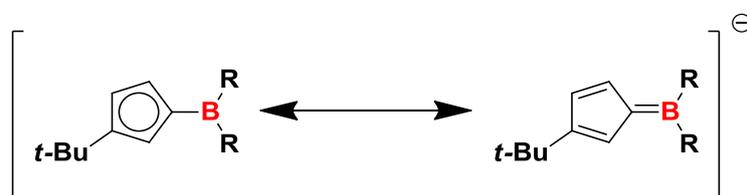


Schéma 1.78 : Mésonérie entre les formes borylcyclopentadiénure et boratafulvène de *t*-BuCpB

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

La favorisation de la forme borylcyclopentadiénure aux dépens de la forme boratafulvène stabilisante augmente la sensibilité des ***t*-BuCpB** vis-à-vis de la déborylation et rend leur synthèse et leur manipulation plus délicates.

En adaptant une voie de synthèse connue, nous avons synthétisé et caractérisé trois cyclopentadiénylboranes **64**, **66** et **68** porteurs d'un groupement *tertio*-butyle sur le Cp et leur borylcyclopentadiénures respectifs **65**, **67** et **69**. Excepté pour le borylcyclopentadiénure **69**, la maîtrise des conditions a permis d'obtenir de très bons rendements en limitant les réactions secondaires, apportant au final un produit d'une pureté supérieure à 95 %.

Un haut niveau de pureté de ces boryl(*tert*-butyl)cyclopentadiénures étant importante pour la formation sélective de borylmétallocènes, seuls les ***t*-BuCpB** **65** et **67** ont pu être engagés dans la synthèse de borylmétallocènes.

1.4.2. Construction de borylmétallocènes par assemblage de boryl(*tert*-butyl)cyclopentadiénures

La synthèse de diborylmétallocènes par assemblage de deux boryl(*tert*-butyl)cyclopentadiénures (*t*-BuCpB) avec un sel de fer(II) peut conduire à la formation de deux isomères, l'un chiral en mélange racémique, appelé *rac*, et l'autre achiral, appelé *meso* (Schéma 1.79).

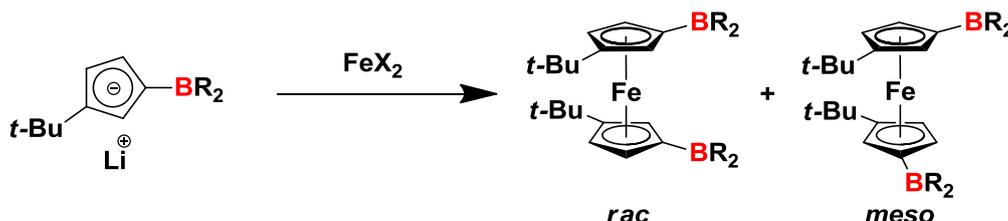


Schéma 1.79 : Isomères lors de la synthèse de ferrocènes par assemblage de t-BuCpB

La réaction entre le *t*-BuCpB **65** et un demi-équivalent de dichlorure de fer(II) dans le THF à reflux pendant 24 h conduit à la formation d'un solide cristallin violet contenant un seul isomère du diborylferrocène **70** pour un rendement de 61 % (Schéma 1.80). La diastéréosélectivité de la réaction est déterminée par la présence d'un seul jeu de trois signaux en RMN ¹H correspondant aux trois protons cyclopentadiényles – 5,13, 4,63 et 4,61 ppm – ainsi que d'un seul jeu de cinq signaux en RMN ¹³C correspondant aux deux carbones quaternaires – 108,77 (*t*-Bu–C) et 75,76 ppm (B–C) – et aux trois carbones tertiaires – 80,85, 77,57 et 73,94 ppm – du cycle cyclopentadiénylique.

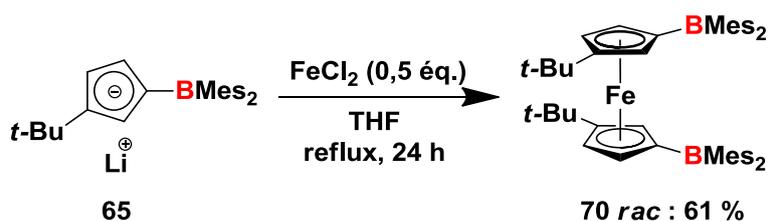


Schéma 1.80 : Synthèse du diborylferrocène 70

La nature *rac* de l'isomère obtenu est déterminée par diffraction de rayons X sur des monocristaux de **70** (Figure 1.2). Aucune formation de l'isomère *meso* n'est observée par suivi RMN de la réaction.

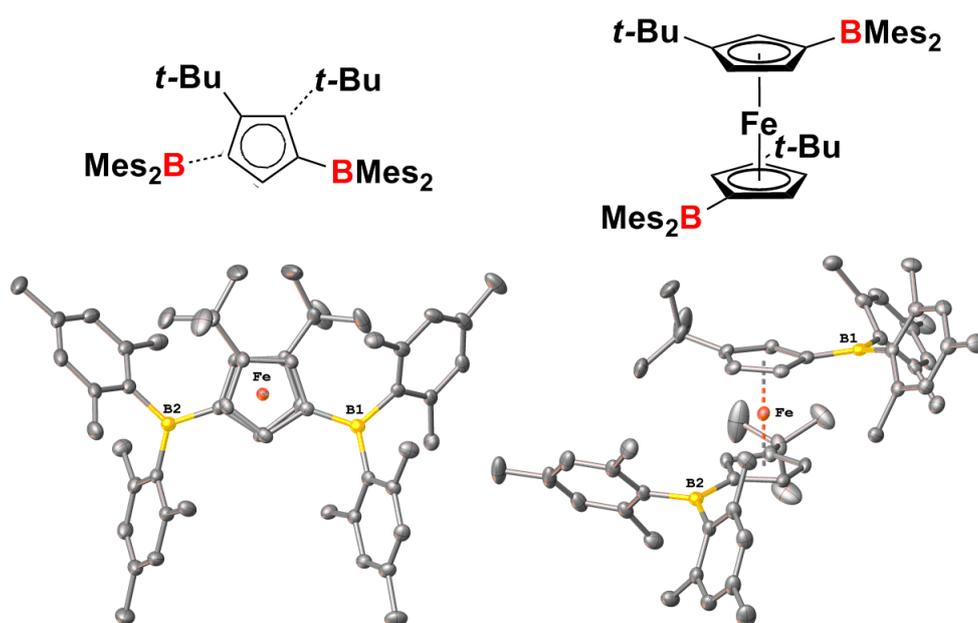


Figure 1.2 : Représentation Ortep de **70 rac** (une molécule d'hexane omise pour clarté)

Le positionnement naturel des *tertio*-butyles limite l'éloignement des deux dimésitylboranes conduisant à une conformation éclipsée du ferrocène **70 rac** avec un angle dièdre B(1)⋯Ct(1)⋯Ct(2)⋯B(2) de 141,59 ° (Tableau 1.2).

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6815(8) Fe–Ct(2) = 1,6792(8) B(1)⋯B(2) = 6,476(3)
Angle entre les plans des Cp (°)	1,79(13)
Angles B–C–Ct (°)	B(1)–C(1)–Ct(1) = 173,42(16) B(2)–C(6)–Ct(2) = 172,00(17)
Angle dièdre (°)	B(1)⋯Ct(1)⋯Ct(2)⋯B(2) = 141,58(6)
Angles de pyramidalisation du bore (°)	B(1) = 359,9(3) B(2) = 359,8(3)

Tableau 1.2 : Caractéristiques structurales de **70 rac**

La répulsion stérique entre les deux dimésitylboranes provoque une déformation de la liaison entre le borane et le Cp de sorte que l'atome de bore soit hors du plan formé par le Cp en direction de l'extérieur (*exo*) de la structure ferrocénique avec des angles B–C–Ct de 173,42

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

et 172,00 ° (Tableau 1.2). Une légère modification du parallélisme des plans des Cp est observée, avec un angle de 1,79 ° entre les plans des Cp (Tableau 1.2).

La réaction entre le ***t*-BuCpB 67** et du dichlorure de fer(II) dans le THF à température ambiante pendant 24 h conduit à la formation quantitative du diborylferrocène **71** sous la forme d'une huile rouge (Schéma 1.81). Ici aussi, la réaction est diastéréosélective comme l'indique la présence d'un seul jeu de trois signaux en RMN ¹H correspondant aux trois protons cyclopentadiényliques – 4,71, 4,52 et 4,44 ppm.

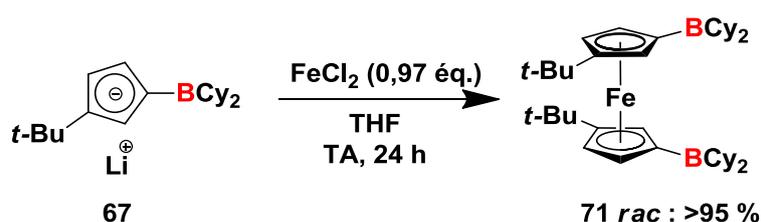


Schéma 1.81 : Synthèse du diborylferrocène 71

La diastéréosélectivité de la réaction peut s'expliquer par une différence importante d'énergie requise pour la formation de l'isomère *rac* (minorée) et de l'isomère *meso*. Nous avons observé expérimentalement cette différence lors de la synthèse de diphosphines ferrocéniques par assemblage : lorsque la synthèse est effectuée à basse température, l'isomère *rac* est favorisé, tandis que le ratio *meso/rac* augmente lorsque la synthèse est effectuée à plus haute température.

La fragilité du diborylferrocène **71 rac** se traduit par une rapide déborylation durant les analyses RMN visible dès l'apparition d'un signal à 50 ppm en RMN ¹¹B, en plus du signal à 75 ppm correspondant au composé **71 rac** ; également par l'absence de signaux correspondant au composé **71 rac** en RMN ¹³C. En raison de la bonne stabilité du diborylferrocène **70 rac**, nous avons examiné la formation d'autres métallocènes analogues.

Le ***t*-BuCpB 65** est donc utilisé pour synthétiser le diborylcobaltocène **72** (Schéma 1.82) correspondant, ainsi que le boryltitanocène **73** (Schéma 1.84) et le borylzirconocène **74** (Schéma 1.85).

Le diborylcobaltocène **72** paramagnétique est synthétisé par réaction entre le ***t*-BuCpB 65** et du dichlorure de cobalt(II) dans le DME à –70 °C. Après agitation à température ambiante pendant 15 h et élimination des sels, une huile bleu-vert, sensible à l'atmosphère, est

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

obtenue contenant 15 % en masse des cyclopentadiènes et **72** pour un rendement de 58 % (Schéma 1.82).

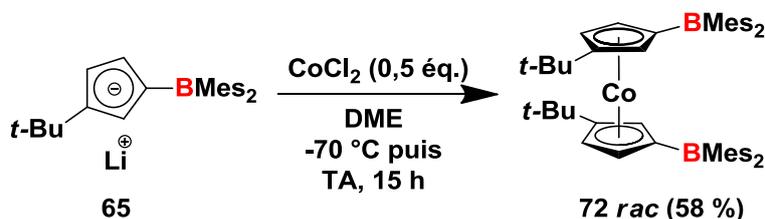


Schéma 1.82 : Synthèse du diborylcobaltocène 72

L'analyse RPE de **72** dans le toluène à 100 K effectuée par le Dr. S. Brandès à l'ICMUB (Dijon), donne un spectre caractéristique d'un cobaltocène (Figure 1.3). Une bonne correspondance avec le spectre simulé avec un seul électron célibataire ($S = 1/2$) est observée. Après optimisation du spectre simulé, afin de correspondre le mieux au spectre expérimental, les paramètres de l'Hamiltonien de spin trouvés sont $g_1 = 1,932$, $g_2 = 2,025$ et $g_3 = 2,096$ avec des couplages hyperfins entre l'électron célibataire et l'ion $^{57}\text{Co(II)}$ ($I = 7/2$) de $A_1 = 126$ MHz, $A_2 = 70$ MHz et $A_3 = 330$ MHz (Figure 1.3).

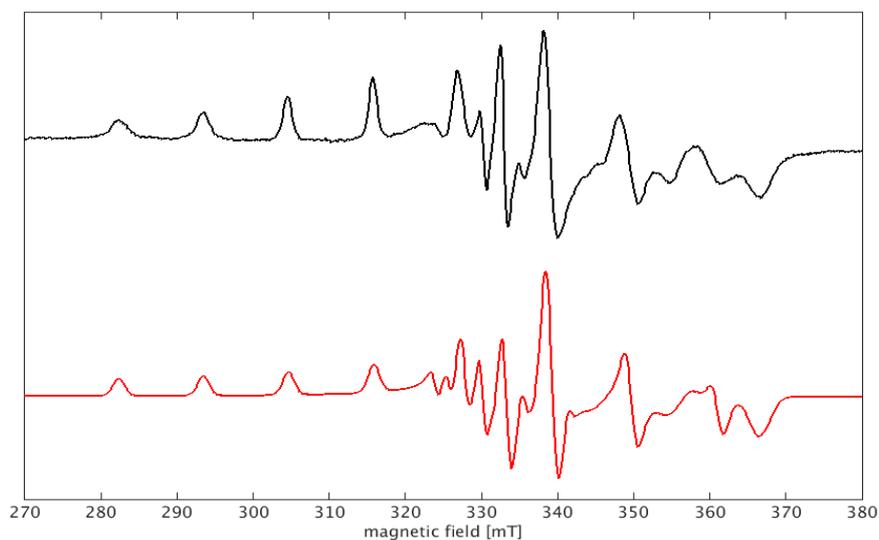


Figure 1.3 : Spectre RPE expérimental (courbe noire) et simulé (courbe rouge) du diborylcobaltocène 72 dans le toluène (100 K) à bande X (9,439 GHz)

Tandis que la plupart des composés du cobalt(II) sont connus pour avoir une relaxation de spin rapide rendant difficile l'obtention d'un signal en analyse RPE à température ambiante et même à 100 K, le composé **72** donne un signal clair à 100 K.

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

En effet, pour le cobaltocène CoCp_2 de pure symétrie D_{5d} , un état fondamental ${}^2E_{1g}$ résulte de la dégénérescence des orbitales e_{1g} . Ainsi le signal RPE n'est attendu qu'à très basse température (4 K) en raison de la relaxation rapide de spin résultant de l'état fondamental dégénéré. Il a été rapporté que les cobaltocènes sont des systèmes subissant des distorsions par effet Jahn-Teller,⁵⁴ conduisant à des paramètres RPE clairement anisotropes,⁵⁵ avec des valeurs de g pour les composantes x , y et z , inférieures à celles de l'électron libre ($g = 2,0023$). Toutefois, l'abaissement de la symétrie due au champ de ligand augmente l'éclatement des orbitales e_{1g} (d_{xz} , d_{yz}) ainsi que le temps de relaxation, la rhombicité et les valeurs de g .

Ainsi, la présence des *tertio*-butyles et des BMes_2 augmente partiellement la levée de dégénérescence conduisant à l'observation d'un signal rhombique en RPE à une température plus élevée – 100 K – en raison de temps de relaxation plus long. De plus, les valeurs obtenues pour les paramètres g du composé **72** sont comparables avec celles du 1,1'-diméthyl-cobaltocène,⁵⁴ et des *ansa*-cobaltocènes.^{55a}

La forte sensibilité de **72** conduit, après passage à l'air durant seulement quelques secondes, à la disparition du signal caractéristique d'un cobaltocène.

Les calculs par DFT réalisés par le Pr. P. Fleurat-Lessard à l'ICMUB (Dijon) sur les différents isomères et conformères de **72** permettent d'obtenir quelques précisions sur le produit obtenu. En effet, comme pour le ferrocène, un cobaltocène possédant deux substituants sur chaque Cp présente des stéréoisomères *rac* et *meso*. Selon la conformation des deux Cp l'un par rapport à l'autre, deux conformères *rac* et un conformère *meso* peuvent être dessinés (Schéma 1.83).

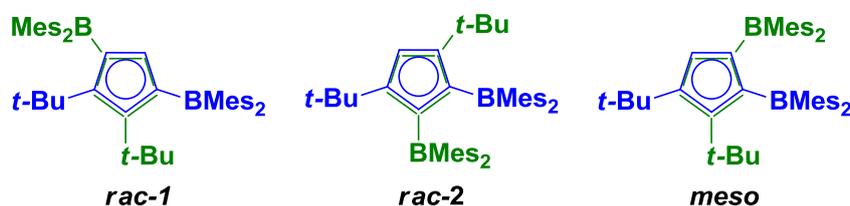


Schéma 1.83 : Conformères des isomères *rac* et *meso* de **72**

Les calculs par DFT (Pr. P. Fleurat-Lessard, ICMUB, Dijon) de ces trois conformères permettent d'obtenir les valeurs de g et de A présentées dans le Tableau 1.3. Tandis que les valeurs obtenues pour les conformères *rac-2* et *meso* sont éloignées de celles obtenues expérimentalement, les valeurs de *rac-1* ont une bonne correspondance permettant d'affirmer

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiéniques

que le composé **72** dans le toluène à 100 K est présent très majoritairement ou exclusivement sous le conformère *rac-1*. Ainsi, en solution, l'isomère très majoritairement ou exclusivement synthétisé est le **72 rac**. Il est intéressant de relever que la synthèse du cobaltocène **72** est elle-aussi diastéréosélective, donnant l'isomère *rac* comme pour les ferrocènes **70** et **71** (Schéma 1.80 et Schéma 1.81).

	g_1	g_2	g_3	A_1 (MHz)	A_2 (MHz)	A_3 (MHz)
Exp.	1,932	2,025	2,096	126	70	330
<i>rac-1</i>	1,934	2,030	2,096	148	57	333
<i>rac-2</i>	1,904	2,032	2,101	112	77	363
<i>meso</i>	1,924	2,034	2,098	118	72	362

Tableau 1.3 : Résultats obtenus par DFT des conformères *rac 1*, *rac 2* et *meso*

Le boryltitanocène **73** est obtenu par réaction entre le *t*-BuCpB **65** et un équivalent de trichlorure de cyclopentadiényltitane(IV) dans le toluène à -20 °C. Après agitation à température ambiante pendant 15 h et élimination des sels, une huile violette est obtenue, avec un rendement isolé de 21 % (Schéma 1.84).

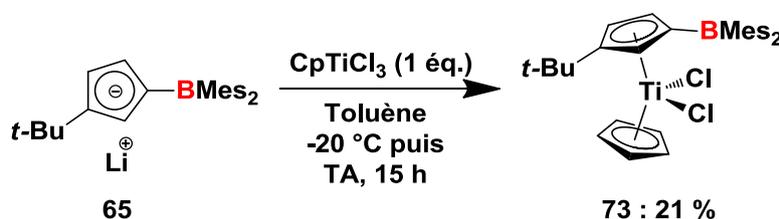


Schéma 1.84 : Synthèse du boryltitanocène 73

Les analyses RMN ^1H confirment la formation du composé **73** avec les signaux des protons cyclopentadiéniques à 6,93, 6,67 et 6,64 ppm pour le Cp^{B} et 6,49 ppm pour les cinq protons du Cp. L'analyse RMN ^{11}B avec un signal à 73 ppm confirme l'absence d'interaction entre le bore et le chlore du fait d'un borane faiblement acide de Lewis, contrairement à ce que Lancaster *et al.*²⁰ (Schéma 1.59) ont observé avec un borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ fortement acide de Lewis qui arrache le chlore du titane. Ici aussi la fragilité du complexe rend difficile son isolement.

Le borylzirconocène **74** est obtenu par réaction entre le *t*-BuCpB **65** et un équivalent de trichlorure de cyclopentadiénylzirconium(IV) dans le THF à -30 °C. Après agitation à

CHAPITRE 1 : Composés boryl-cyclopentadiényles

température ambiante pendant 24 h et évaporation du solvant, l'analyse RMN ^1H du brut réactionnel confirme la formation du borylzirconocène **74** à hauteur de 55 % (Schéma 1.85) avec les trois protons du Cp^{B} à 6,91, 6,68 et 6,36 ppm et les cinq protons du Cp à 6,09 ppm.

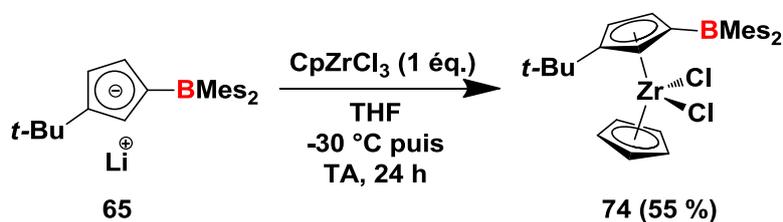


Schéma 1.85 : Synthèse du borylzirconocène 74

Ce borylzirconocène **74** est en mélange avec 37 % du diborylzirconocène et 7 % du trichlorure de borylcyclopentadiénylzirconium provenant de la présence de tétrachlorure de zirconium(IV) dans le trichlorure cyclopentadiénylzirconium(IV) commercial. En l'absence de méthode de purification efficace du fait de la sensibilité des produits formés, la pureté de 55 % n'a pas pu être améliorée.

Cette première approche des composés cyclopentadiénylboranes et borylmétallocènes nous a permis d'initier au laboratoire l'assemblage d'édifices diboryles restant à valoriser, mais surtout de poursuivre sur l'élaboration de composés analogues amphiphiles (P,B).

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

2.1. Introduction : Paires de Lewis frustrées et ligands ambiphiles

La combinaison d'une fonction acide de Lewis **E** et d'une fonction base de Lewis **Z** peut conduire à la formation d'un adduit de Lewis (**75a**, Schéma 2.1).⁵⁶ La formation d'un adduit entre **E** et **Z** peut être empêchée pour des raisons d'éloignement géométrique ou d'encombrement stérique significatif des substituants de la paire (**75b**, Schéma 2.1).⁵⁶

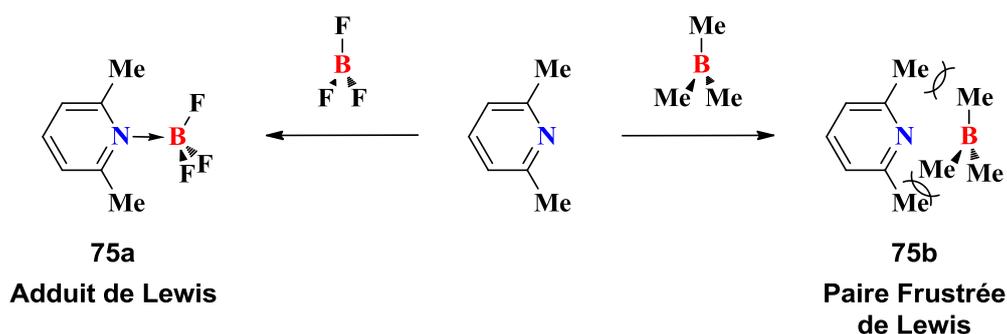


Schéma 2.1 : Réactivité acide/base de Lewis

L'absence de formation d'une liaison dative entre l'acide et la base de Lewis conduit à un composé bimoléculaire, communément nommé « Paire Frustrée de Lewis » – Frustrated Lewis Pair, ou **FLP** – (Schéma 2.1), un concept développé initialement par Stephan et Erker, et qui est étroitement lié à la réactivité coopérative observée en chimie organique pour de tels composés.⁵⁷

Parallèlement, le concept de « ligands ambiphiles » (ou ambiphiles) a émergé en lien avec la chimie de coordination aux métaux de transition,⁵⁸ et l'on note pour ces composés de Lewis bifonctionnels antagonistes que la fonction **Z** et la fonction **E** appartiennent à la même molécule. Ces composés peuvent présenter un équilibre entre l'adduit (forme fermée) et la FLP (forme ouverte), comme l'illustre la paire de Lewis **76** (Schéma 2.2).^{57b}

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

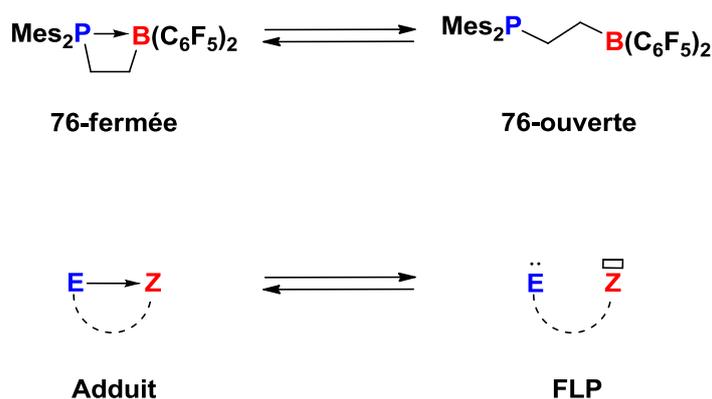


Schéma 2.2 : Equilibre adduit-FLP

2.1.1. Réactivité des paires de Lewis

Les paires de Lewis ont une réactivité bifonctionnelle permettant d'activer des molécules qui jusqu'alors étaient considérées comme inertes ou activables par voie métallique ou radicalaire : des gaz tels que l'éthylène, le dihydrogène, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre, ainsi que le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote (Schéma 2.3).⁵⁹

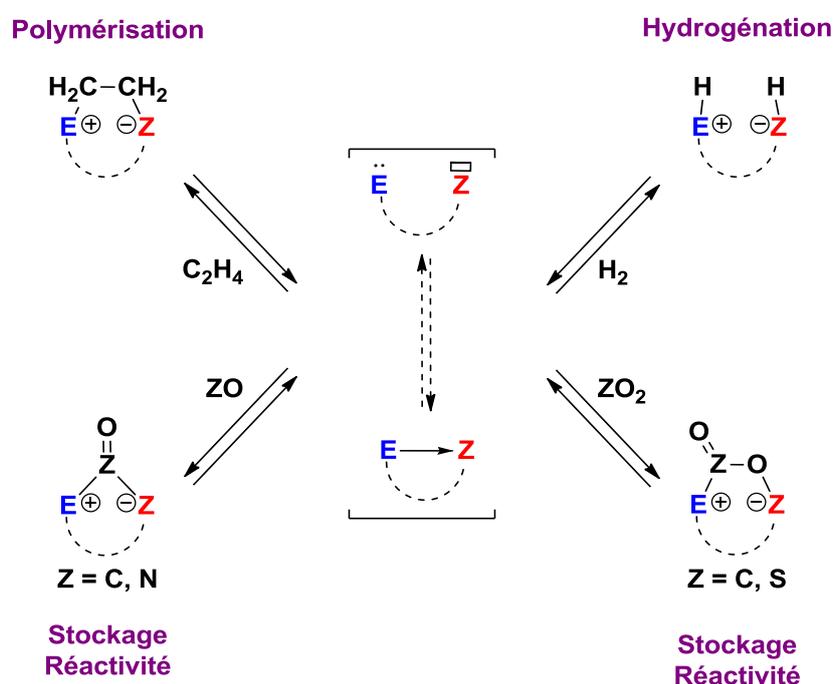


Schéma 2.3 : Réactivité organique des paires de Lewis

Les paires de Lewis sont aussi des ligands amphiphiles avec la présence d'un atome donneur de deux électrons – ligand L – et d'un atome accepteur de deux électrons – ligand Z. Leur coordination avec des métaux de transition conduit à la formation de complexes de

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

coordination de type MLZ selon le formalisme de Green (Schéma 2.4).^{58d, 60} Deux modes de coordination sont rapportés dans la littérature : le premier où le métal est à la fois coordonné par le ligand L et par le ligand Z, et le second où le métal est coordonné par le ligand L et c'est un de ses ligands qui est coordonné par le ligand Z (Schéma 2.4).^{58d, 60}

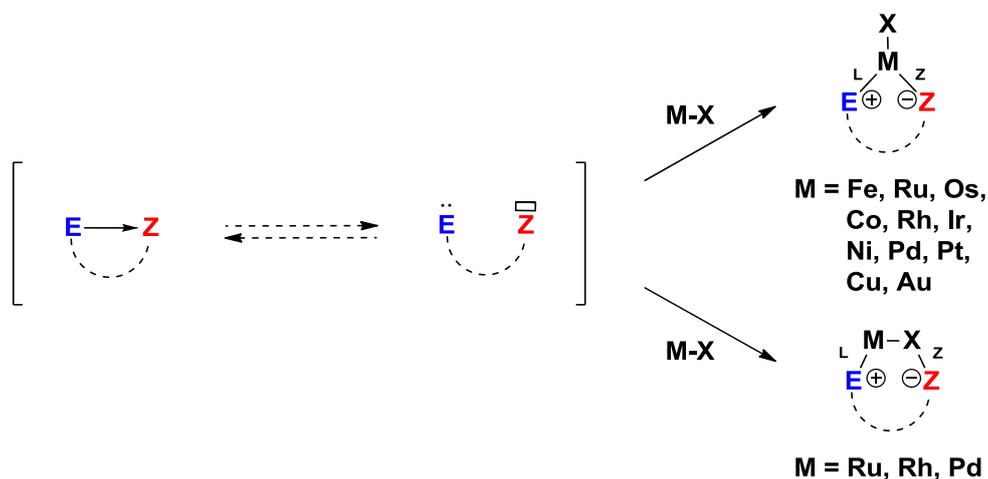


Schéma 2.4 : Chimie de coordination des paires de Lewis

2.1.2. Considérations thermodynamiques

En réactivité organique comme en chimie de coordination, la formation de l'état de transition (ET) – conduisant respectivement à l'adduit FLP-substrat ou au complexe organométallique – à partir d'une FLP nécessite moins d'énergie qu'à partir de l'adduit de Lewis déjà formé. En effet, en plus de l'énergie nécessaire à la formation de l'état de transition, l'adduit de Lewis oblige à franchir la barrière énergétique de rupture de la liaison E-Z (Figure 2.1).⁶¹

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

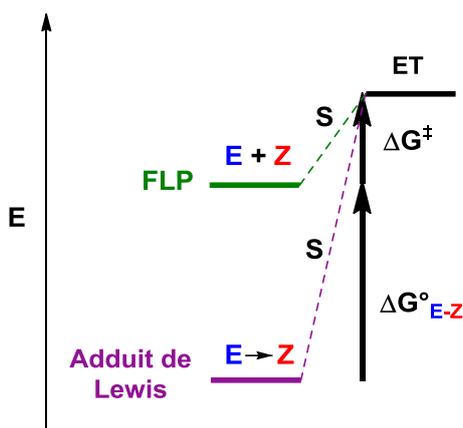


Figure 2.1 : Formation d'un état de transition à partir d'une FLP et d'un adduit

Les FLPs ont donc un avantage significatif parce qu'elles ne forment pas d'adduits de basse énergie et thermodynamiquement stables.

D'un point de vue de la réactivité organique, il convient de différencier la réactivité de paires de Lewis constituées d'un acide fort et d'une base forte de la réactivité de paires constituées d'un acide faible et d'une base faible (Figure 2.2).

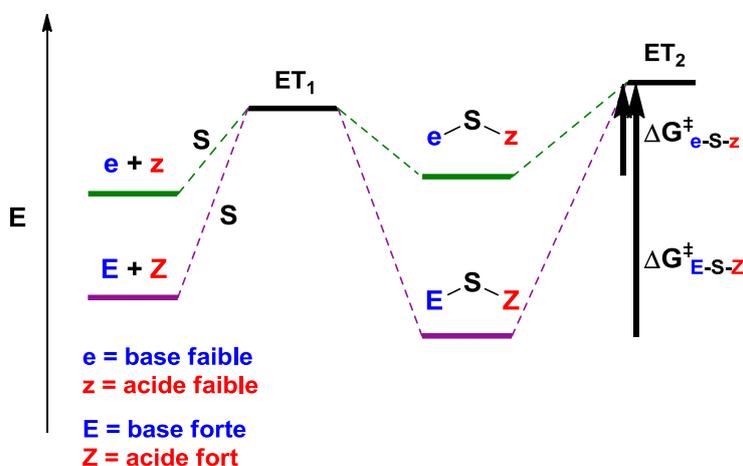


Figure 2.2 : Activation d'un substrat par une forte et une faible paire de Lewis

L'utilisation d'un acide fort et d'une base forte conduit à la formation d'adduits FLP-substrat de basse énergie et thermodynamiquement stables (Figure 2.2).⁶¹ Ceci permet de stocker le substrat en vue d'un piégeage, d'un transport ou d'une réactivité ultérieure.

L'utilisation d'un acide faible et d'une base faible conduit à la formation d'adduits FLP-substrat de plus haute énergie et moins stables thermodynamiquement (Figure 2.2).⁶¹ En abaissant la barrière énergétique séparant les intermédiaires des états de transition

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

– $\Delta G^{\ddagger}_{e-s-z}$ –, les paires de Lewis à caractère faible favorisent la cinétique de transformation du substrat. Cela permet une utilisation catalytique des paires de Lewis en réactivité organique.⁶¹

Enfin, pour des raisons entropiques, la proximité entre les deux fonctions acide/base issue de l'arrangement sur une même plateforme peut permettre d'améliorer la cinétique des réactions associées aux FLPs.

2.1.3. Développement des paires de Lewis

Depuis les premières paires frustrées de Lewis identifiées comme telles, intermoléculaires (**77** et **78**, Schéma 2.5),^{57a, 62} et intramoléculaires à squelette rigide (**79**, Schéma 2.5)⁶³ décrites par Stephan et à squelette flexible (**76**, Schéma 2.5)^{57b} décrites par Stephan et Erker, de nombreux systèmes de paires de Lewis ont été développés, et leur réactivité a fait l'objet de résultats détaillés dans la bibliographie.^{57c, 59-60, 64}

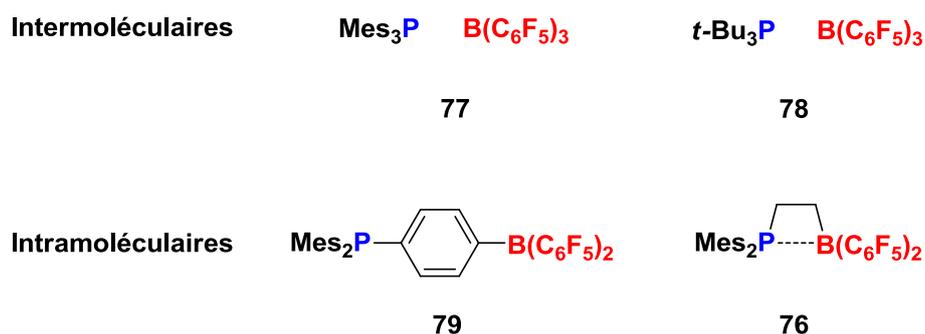


Schéma 2.5 : Premiers systèmes de paires de Lewis Intramoléculaires et Intermoléculaires

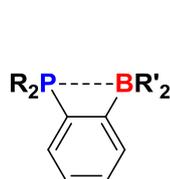
Bien que la paire de Lewis **79** soit une FLP intramoléculaire, sa rigidité ne lui permet pas de réagir en intramoléculaire. Ainsi, deux paires de Lewis **79** réagissent en intermoléculaire avec des substrats.⁶³

Parmi toutes les paires de Lewis développées, une grande majorité sont des systèmes où l'acide est un borane et la base une phosphine ou une amine ; le travail bibliographique qui suit est concentré sur ces systèmes **P,B** et **N,B**.

Le contrôle de l'architecture des paires de Lewis pour leur éventuelle coopérativité a aussi notablement conduit à l'élaboration de ligands amphiphiles rigides ou plus flexibles portés par des plateformes variées (Schéma 2.6). La plateforme phénylique (**Ph(P,B)**),^{58a, 65}

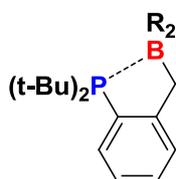
CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

$\text{Ph}(\text{N},\text{B})$ ⁶⁶ et la plateforme naphthylique ($\text{Naph}(\text{P},\text{B})$)⁶⁷ rendent les ligands amphiphiles rigides, tandis que la plateforme benzylique ($\text{Bn}(\text{P},\text{B})$),⁶⁸ $\text{Bn}(\text{N},\text{B})$ ⁶⁸ permet aux ligands amphiphiles d'être flexibles (Schéma 2.6).



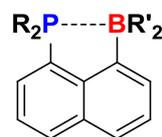
R = *i*-Pr, Ph
R' = Cy, Ph, Mes
BR₂ = BFlu, BGly,
BNeo, BPin

$\text{Ph}(\text{P},\text{B})$



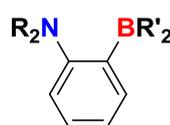
R = Cl, Cy,
C₆F₅, Ph, Mes
BR₂ = BBN

$\text{Bn}(\text{P},\text{B})$



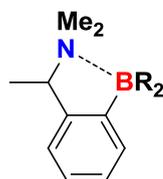
R = Cl, *i*-Pr, Ph
R' = Cy, Ph, Mes,
3,5*t*-Bu₂C₆H₂, 2,6Me₂C₆H₂
BR₂ = BFlu

$\text{Naph}(\text{P},\text{B})$



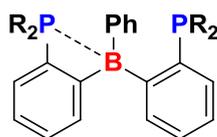
R = Cy, Ph, Mes
BR₂ = BFlu

$\text{Ph}(\text{N},\text{B})$



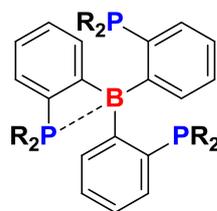
R = Cl, Cy,
C₆F₅, Ph, Mes

$\text{Bn}(\text{N},\text{B})$



R = *i*-Pr, Ph

$\text{Ph}(\text{P},\text{P},\text{B})$



R = *i*-Pr, Cy, Ph

$\text{Ph}(\text{P},\text{P},\text{P},\text{B})$

Schéma 2.6 : Sélection de ligands amphiphiles

Ces espèces ont montré des formes ouvertes ou fermées (Schéma 2.2)^{58a, 65, 67-68} et des interactions particulièrement originales avec les métaux, ou encore une réactivité de FLPs « classique » (voir section 2.1). Elles ont été déclinées également en version polyfonctionnelle ($\text{Ph}(\text{P},\text{P},\text{B})$),^{58b} $\text{Ph}(\text{P},\text{P},\text{P},\text{B})$ ⁶⁹ (Schéma 2.6).

Des plateformes organométalliques portant les (P,B) et (N,B) telles que le ferrocène ont été utilisées,⁷⁰ sans pour autant exploiter toutes les possibilités de fonctionnalisation du

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

squelette métallocène. Il était donc pertinent d'explorer plus avant cette direction. Notre travail de longue date sur la chimie du squelette ferrocénique et sa postfonctionnalisation, ainsi que l'élaboration de synthons cyclopentadiényliques qui permettent d'assembler sur la plateforme ferrocène des espèces polyfonctionnelles, nous a permis de développer de nouvelles plateformes ferrocéniques. Il nous est donc apparu particulièrement intéressant de développer des paires de Lewis du bore et du phosphore (ou de l'azote) positionnées sur une plateforme organométallique mobile telle que le ferrocène.

Dans l'étude bibliographique qui suit, nous nous concentrerons sur les paires de Lewis où la fonction **Z** est un borane et la fonction **E** une phosphine ou une amine et la plateforme de support un ferrocène.

2.2. Ligands ambiphiles ferrocéniques dans la bibliographie

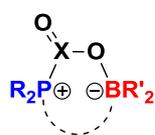
2.2.1. Paires de Lewis : relation réactivité-structure ?

En termes de réactivité organique, les paires de Lewis (P,B) ont notamment permis d'activer la double liaison C=O du dioxyde de carbone et du formaldéhyde,⁷¹ la double liaison C=S du dioxyde de soufre,⁷² et la double liaison C=C d'alcènes,^{62, 71d, 73} d'esters insaturés et d'éthers vinyliques.⁷³⁻⁷⁴ Parmi les réactifs plus lourds, elles sont capables d'activer des systèmes conjugués tels que les diènes et les diyne,⁷⁵ ainsi que les énones et les ynones.^{74, 76} Les paires de Lewis (P,B) sont aussi capables de se lier au monoxyde de carbone et au monoxyde d'azote.^{71e, 77}

Pour les exemples illustrés sur la Figure 1.1, les structures à l'état solide associées ont été rapportées. Elles montrent qu'une diversité d'architectures globales intra et intermoléculaires, générant une large gamme de distances P...B, peut être pertinente en fonction des exploitations. Ceci complexifie en quelque sorte la notion de « frustration » dans les paires de Lewis.

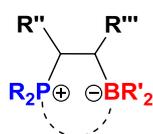
CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

CO₂ et SO₂



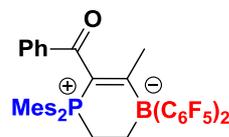
X = C, S
3,265-4,470 Å

Alcènes

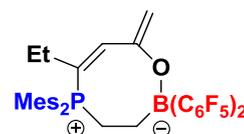


4,202-4,454 Å

Yrones



3,228 Å



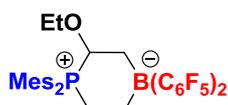
3,474 Å

H₂CO



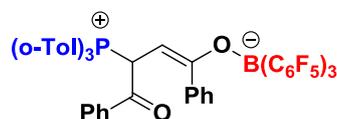
3,182-4,045 Å

Éthers vinyliques



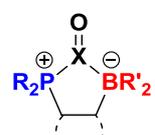
3,372 Å

Énones



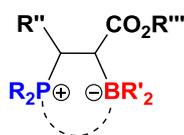
5,780 Å

CO et NO



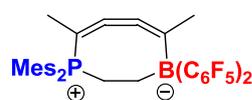
X = C, N
2,777-3,043 Å

Ester insaturés



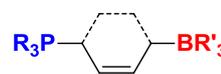
3,301-4,387 Å

Diynes



4,101 Å

Diènes



5,414-6,285 Å

P...B de 2,8 à 6,3 Å

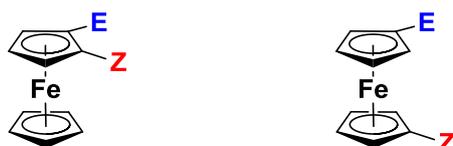
Figure 2.3 : Sélection d'adduits « FLP-réactif » et leur distance P...B en relation avec la notion de « frustration »

Cependant, l'étendue des distances P...B des adduits « FLP-réactif » montre que la distance P...B de l'amphiphile peut être ajustée. Pour les adduits avec les diènes et les énones dont la distance P...B dans les adduits FLP-réactif est supérieure à 5 Å, les structures à l'état solide rapportées sont issues de FLPs *intermoléculaires*.⁷⁴⁻⁷⁵ Un ligand amphiphile flexible, qui permettrait de moduler la distance entre l'acide et la base, pourrait être un candidat polyvalent pour la réactivité de type FLP. La plateforme ferrocène, par ses multiples positions de substitution, sa rigidité mais aussi son centre de rotation, apparaît une option pertinente pour la modularité de synthèse de nouveaux ligands amphiphiles.

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

2.2.2. Structure ferrocénique pour les ligands ambiphiles

Les paires de Lewis ferrocéniques rapportées sont basées sur un cyclopentadiényle borylé et peuvent être classées en deux catégories, illustrées ci-dessous : les structures bifonctionnelles homoannulaires – pour lesquelles l'acide et la base sont sur le même anneau Cp –, et les composés hétéroannulaires – pour lesquels l'acide et la base sont sur deux anneaux Cp différents (Schéma 2.7).



homoannulaire

hétéroannulaire

Schéma 2.7 : Paires de Lewis ferrocéniques

a) Paires de Lewis ferrocéniques homoannulaires

Les phosphine/borane et amine/borane ferrocéniques rapportés dans la bibliographie pour lesquels l'acide et la base de Lewis sont en position mutuelle 1,2- sur l'anneau cyclopentadiényle sont représentées Schéma 2.8.

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

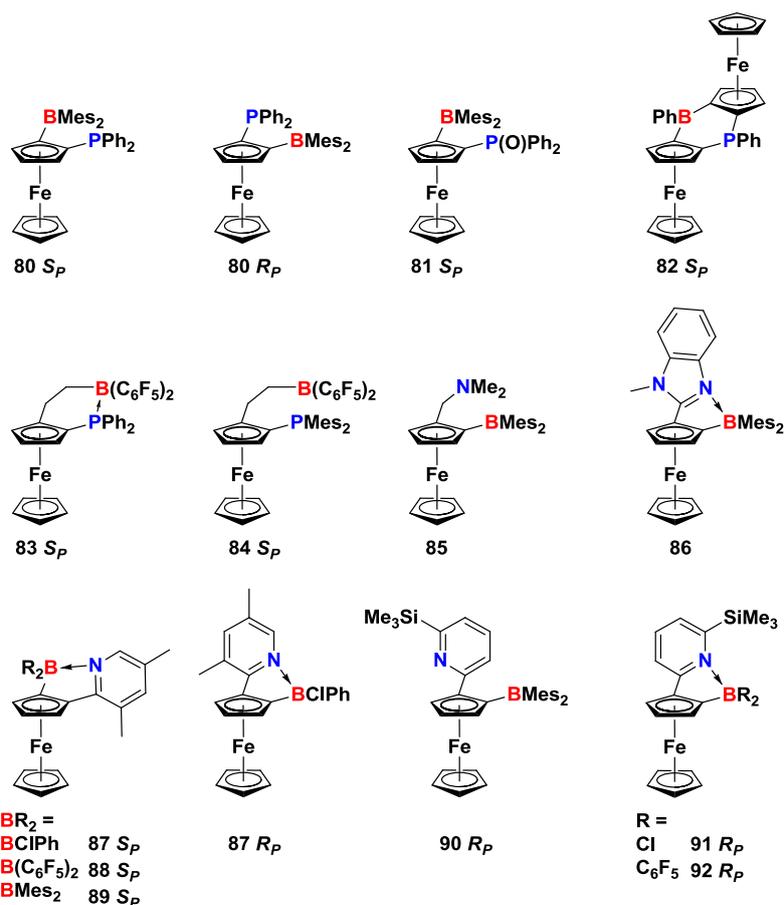


Schéma 2.8 : Paires de Lewis ferrocéniques homoannulaires

Les paires de Lewis ferrocéniques homoannulaires **80-92** sont obtenues par fonctionnalisation de la plateforme ferrocénique.

À partir des travaux de Butler sur l'isomérisation d'un ferrocène substitué en 1,1'- à un ferrocène substitué en 1,2- par « danse d'halogènes » (Schéma 1.67),⁷⁸ Aldridge *et al.* ont synthétisé le **FcPB 80** en mélange racémique (Schéma 2.9).⁴⁷

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

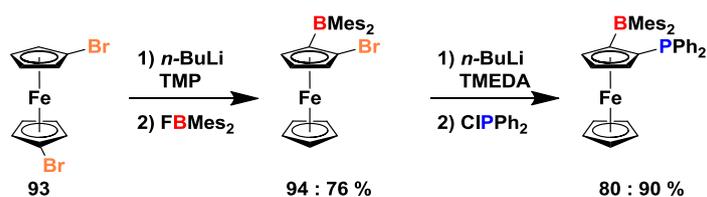


Schéma 2.9 : Synthèse du FcPB 80

La fonctionnalisation en position 1,2- d'aminométhyl- et de benzimidazolyl-ferrocènes est réalisée par lithiation *ortho*-dirigée par l'azote (Schéma 2.10).⁷⁹ Les FcNB 85 et 86 sont obtenus en mélange racémique.

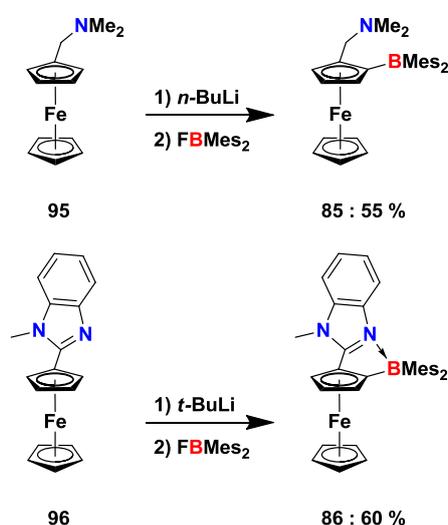


Schéma 2.10 : Synthèse des FcPB 85 et 86

Le groupement benzimidazolyle permet la formation d'un adduit de Lewis alors que le (diméthyl)aminométhyle conduit à la formation d'une FLP.

À partir de la synthèse d'un ferrocène portant un groupement sulfoxyde chiral et des travaux d'*ortho*-lithiation énantiosélective dirigée par l'oxygène du sulfoxyde, développés par Kagan *et al.*,⁸⁰ la synthèse énantiosélective des précurseurs **98-101** a pu être développée (Schéma 2.11).^{47, 81}

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

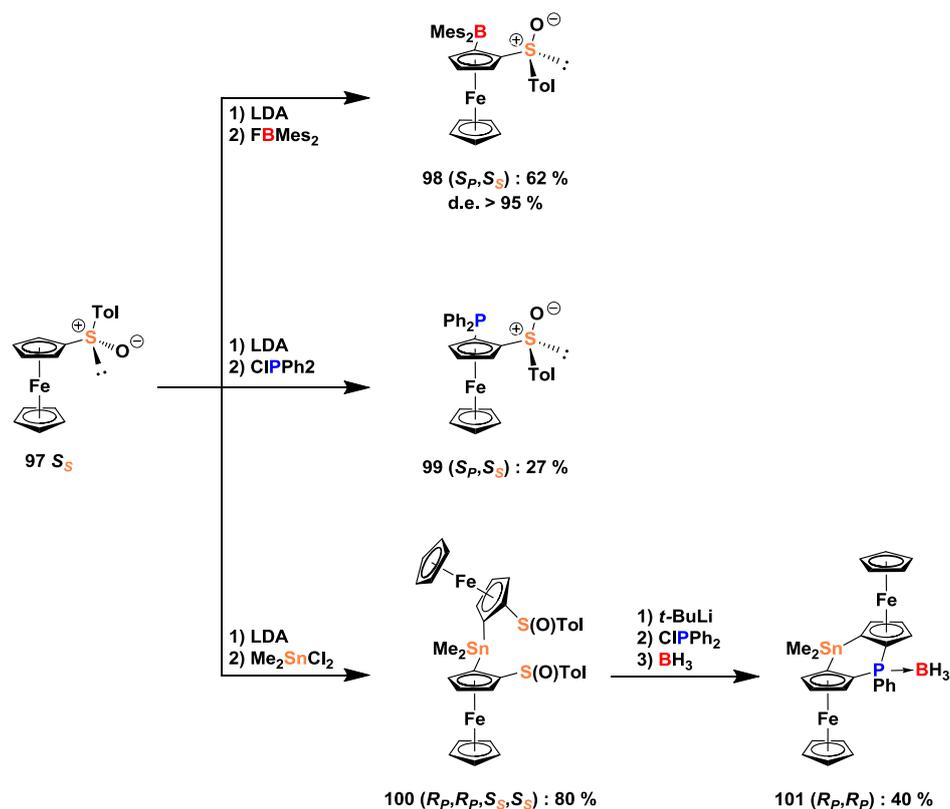


Schéma 2.11 : Synthèse énantiosélective des précurseurs 98-101

La fonctionnalisation des précurseurs 98-101 a permis de synthétiser les FcPB 80-82 de manière énantiosélective (Schéma 2.12).^{47, 81}

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

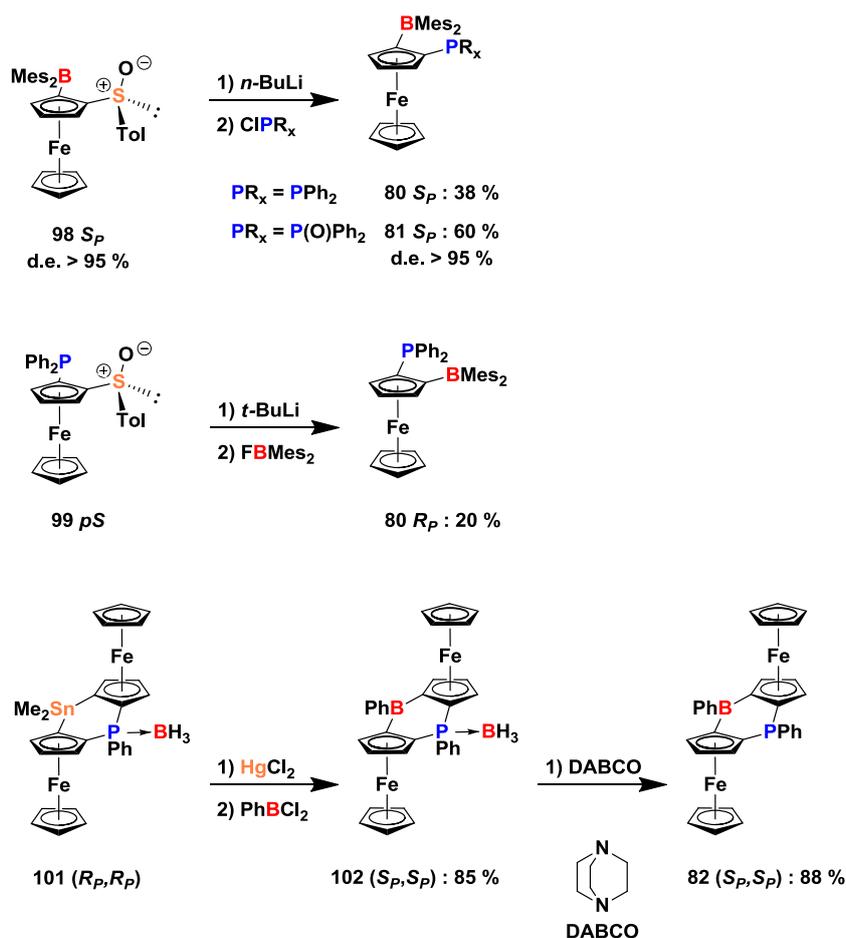


Schéma 2.12 : Synthèse des FcPB 80-82

À partir de la synthèse et des travaux d'*ortho*-lithiation d'un ferrocène chiral fonctionnalisé par un groupement acétal développés par Kagan *et al.*,⁸² Erker *et al.* ont synthétisé les FcPB 83 et 84 (Schéma 2.13).⁸³

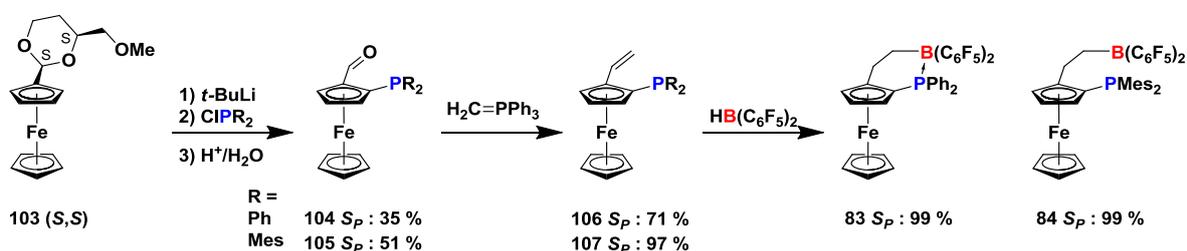


Schéma 2.13 : Synthèse énantiosélective des FcPB 83 et 84

Le FcPB 83 S_P portant deux phényles sur l'atome de phosphore est sous la forme d'un adduit de Lewis en solution. L'encombrement stérique plus important du mésityle par rapport au phényle déstabilise la formation de l'adduit et le FcPB 84 S_P est obtenu sous la forme

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

d'une FLP. L'abaissement à 223 K de la température d'une solution de **84** S_P dans le DCM- d_2 permet d'observer la formation de l'adduit en équilibre avec la FLP.⁸³

Tandis que les **FcPB 80-82** sont des FLP, l'incorporation d'un pont composé de deux CH_2 permet la formation des adduits de Lewis pour les **FcPB 83** et **84**.

À partir du sulfoxyde ferrocénique chiral **97**,⁸⁰ Jäkle *et al.* ont synthétisé les précurseurs **108** et **110** par lithiation *ortho*-dirigée par l'oxygène du sulfoxyde suivie d'une transmétallation et d'un couplage de Negishi (Schéma 2.14).⁸⁴ La substitution du groupement *p*-tolylsulfinyle par un métal conduit à la formation des précurseurs **109** et **111** (Schéma 2.14).⁸⁴

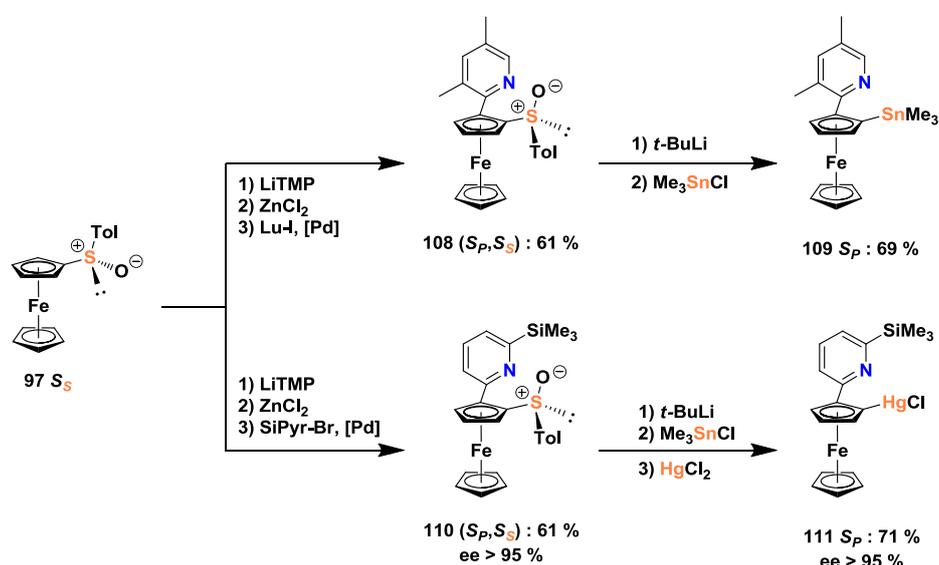


Schéma 2.14 : Synthèse énantiosélective des précurseurs 108-111

À partir des précurseurs **109-111**, Jäkle *et al.* ont synthétisé les **FcNB 87-92** avec des rendements compris entre 34 et 80 % (Schéma 2.15) avec de bons excès énantiomériques.⁸⁴

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

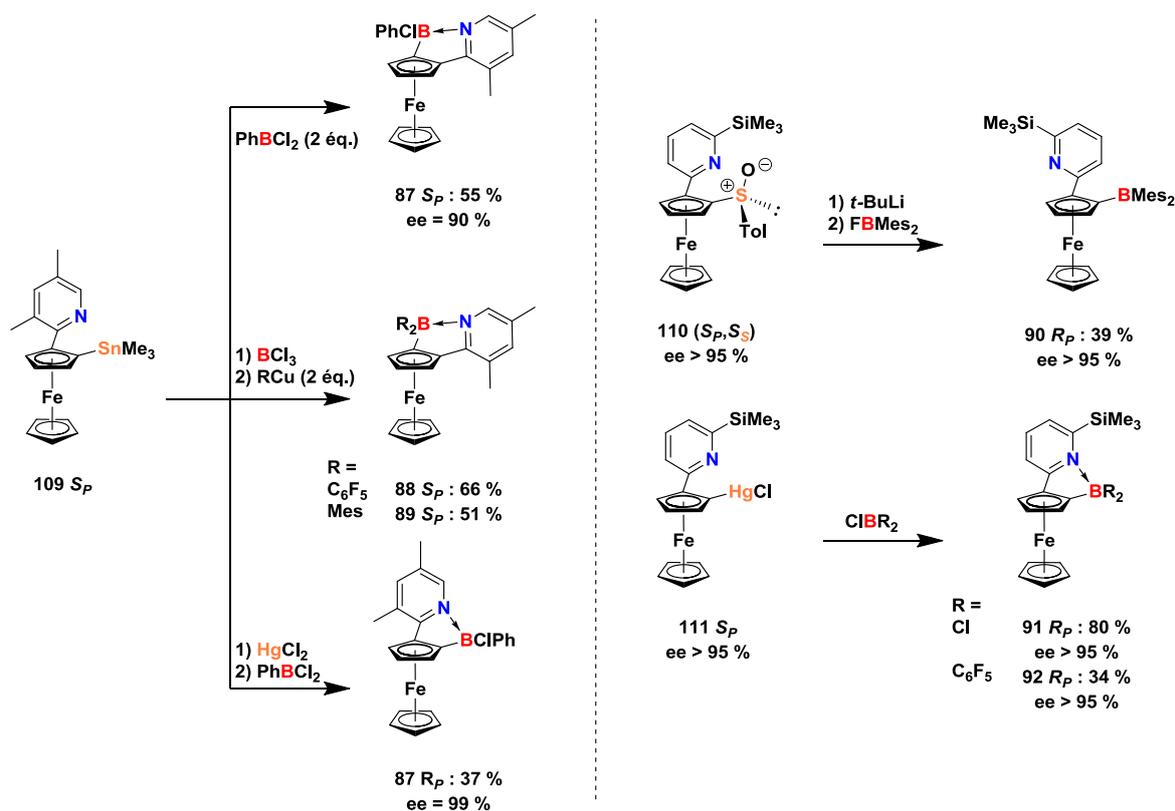


Schéma 2.15 : Synthèse des FcNB 87 à 92

Les FcNB 87-89 possédant le groupement diméthylpyridyle sont tous des adduits de Lewis. En revanche, les FcNB possédant le groupement (triméthylsilyl)pyridyle sont soit des adduits de Lewis – 91 et 92 –, soit une FLP lorsque le bore est substitué par deux mésityles – 90 – (Schéma 2.15).⁸⁴

b) Paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires

Les paires de Lewis borylferrocéniques hétéroannulaires rapportées dans la bibliographie sont beaucoup moins nombreuses. À notre connaissance, seules les synthèses des trois FcPB 112, 113 et 114 et du FcNB 115 ont été rapportées (Schéma 2.16).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

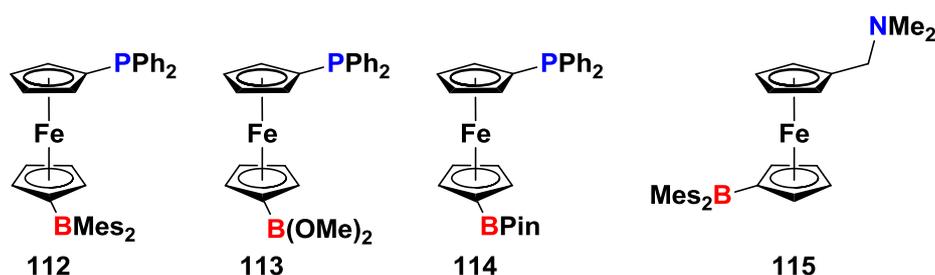


Schéma 2.16 : Paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires

Les **FcPB 112-114** ont été synthétisées en suivant la méthode développée par Bourissou *et al.*,⁷⁰ consistant en l'échange halogène-lithium du brome du **FcPBr 116** synthétisé par Dong *et al.* (Schéma 2.17).⁸⁵ Cet échange est suivi de l'ajout d'un halogénoborane conduisant aux produits **112-114** avec un rendement compris entre 18 et 91 % (Schéma 2.17).^{70, 86}

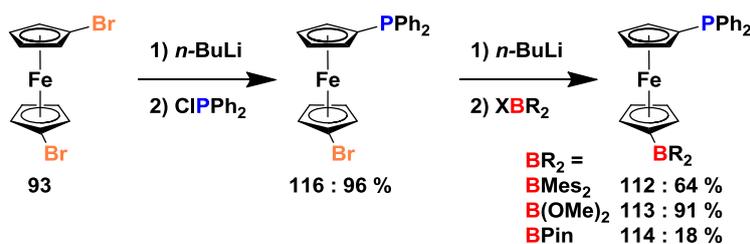


Schéma 2.17 : Synthèse des **FcPB 112-114**

Le **FcPBr 116** est obtenu par un seul échange halogène-lithium du brome du 1,1'-dibromoferrocène (**FcBr₂**) **93** suivi de l'ajout de chlorodiphénylphosphine (Schéma 2.17).⁸⁵

La méthode employée par Aldridge pour synthétiser le **FcNB 115** consiste en la synthèse du **FcBrB 117** par monofonctionnalisation du **FcBr₂** **93**, qui est ensuite fonctionnalisé par un échange brome-lithium suivi de l'ajout du sel d'Eschenmoser (Schéma 2.18).^{79a}

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

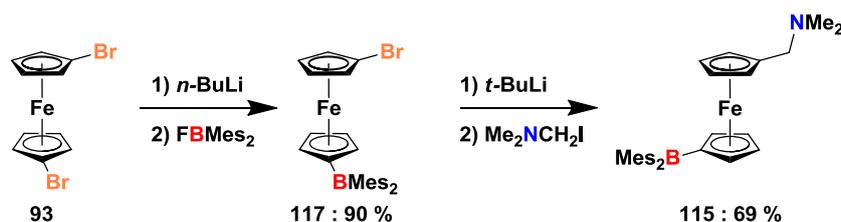


Schéma 2.18 : Synthèse du FcNB 115

Tandis que la formation d'adduits de Lewis est observée pour les ambiphiles ferrocéniques homoannulaires **83** *S_P*, **84** *S_P*, **86**, **87** *R_P*, **87** *S_P*, **88** *S_P*, **89** *S_P*, **91** *R_P*, et **92** *R_P* (Schéma 2.10, Schéma 2.13 et Schéma 2.15), aucun adduit n'a été observé pour les ambiphiles ferrocéniques hétéroannulaires **112-115**.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

2.3. Ferrocènes polyfonctionnalisés dans la bibliographie

La fonctionnalisation de la plateforme ferrocénique développée par Butler *et al.* permet notamment d'obtenir les 1,2,3,1'-, 1,2,1',2'- et 1,2,1'-polyphosphines ferrocéniques **118-121** avec des rendements compris entre 45 et 55 % (Schéma 2.19).⁸⁷

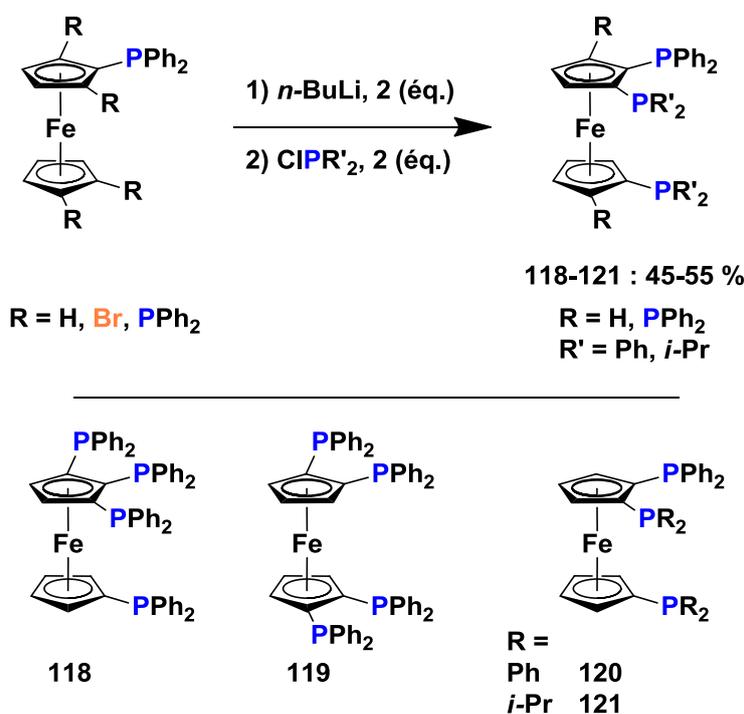


Schéma 2.19 : Synthèse de polyphosphines ferrocéniques par fonctionnalisation

Notre laboratoire a développé la synthèse de polyphosphines ferrocéniques **122-143** par assemblage de deux Cp fonctionnalisés (Schéma 2.20).^{50a-e, 50g, h, 51a, 52, 88} L'assemblage de deux **CpP₂** identiques en présence d'un demi-équivalent de dichlorure de fer (II) conduit à la formation des tétraphosphines ferrocéniques (**FcP₄**) symétriques **122-125** (Schéma 2.20).^{50a, 50c, 51a, 88c} L'assemblage de deux **CpP₂** différents, réalisé par addition successive des **CpP₂** à une solution de dichlorure de fer (II), conduit à la formation des **FcP₄** dissymétriques **126** et **127** (Schéma 2.20).^{50e, 88c} La synthèse des triphosphines ferrocéniques (**FcP₃**) **128-141** est effectuée par addition d'un **CpP₂** à une solution de dichlorure de fer (II) suivie de l'addition d'un **CpP** (Schéma 2.20).^{50a, 50e, 50g, h} La synthèse des diposphines ferrocéniques (**FcP₂**) **142** et **143** est effectuée par addition d'un **CpP₂** à une solution de dichlorure de fer (II) suivie de l'addition du cyclopentadiénure de lithium (Schéma 2.20).^{50a, b, 50e}

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

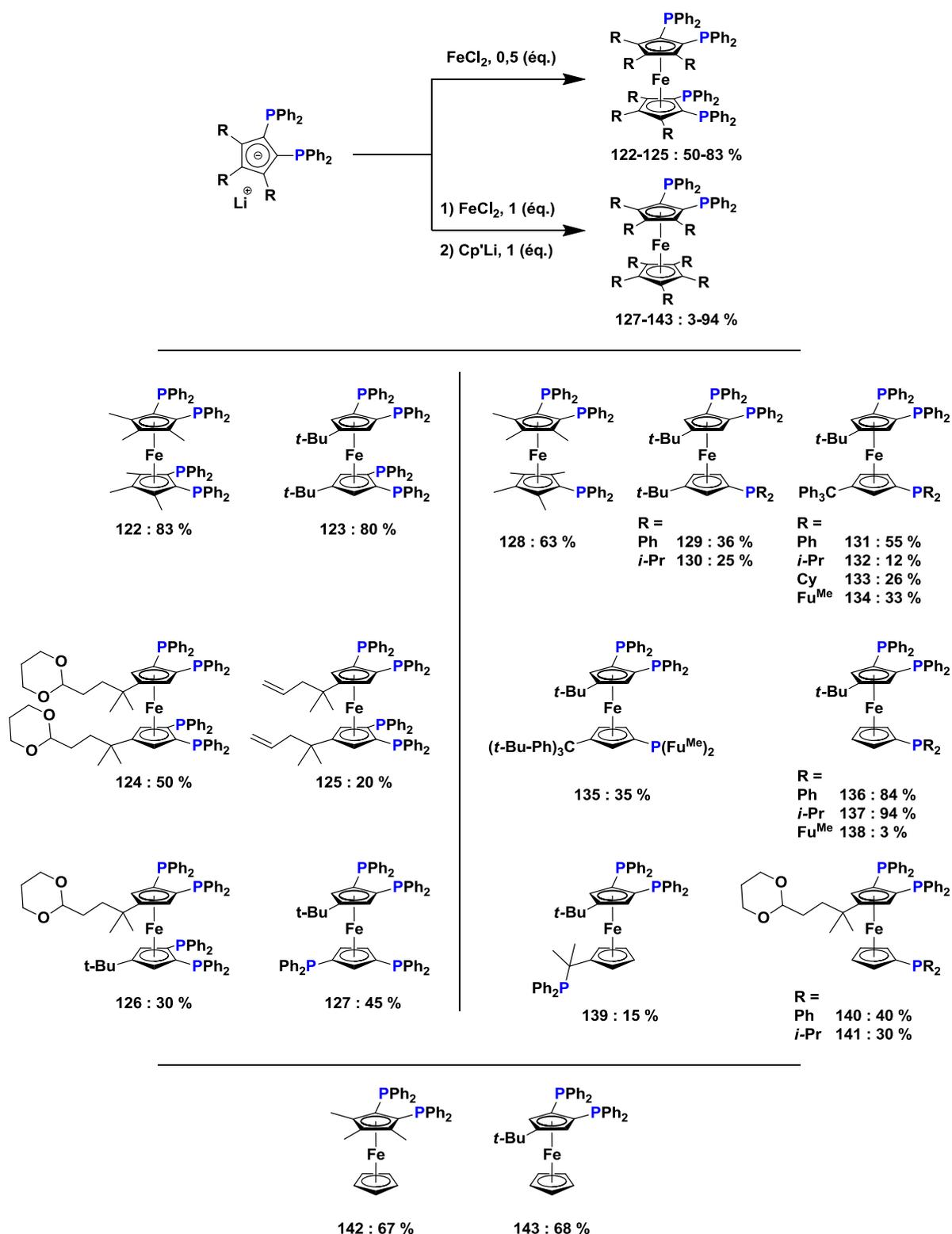


Schéma 2.20 : Synthèse de polyphosphines ferrocéniques par assemblage

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

L'hydrolyse de la fonction acétal des **FcP₄** **124** et **126** et des **FcP₃** **140** et **141** permet d'accéder à des variantes de ces **FcP₄** et **FcP₃** par fonctionnalisation par étapes de la fonction aldéhyde.^{88b, c}

Tandis que la synthèse de ferrocènes par assemblage de deux Cp différents conduit généralement à la formation d'un mélange statistique des ferrocènes symétriques – Cp-Fe-Cp et Cp'-Fe-Cp' – et du ferrocène dissymétrique – Cp-Fe-Cp' –,^{50a} l'utilisation de 1,2-diphosphinocyclopentadiénures favorise la formation du ferrocène dissymétrique statistique avec des rendements pouvant atteindre 94 % pour **126** (Schéma 2.20).^{50e} L'étape clé de cette synthèse consiste en la formation d'un intermédiaire **H** (Schéma 2.21) par réaction entre le 1,2-diphosphinocyclopentadiénure et le dichlorure de fer(II) conduisant à une solution violette avec des déplacements chimiques en RMN ³¹P à 80 ppm en accord avec la formation de liaisons Fe–P (Schéma 2.21).^{50a, b, 50d, e}

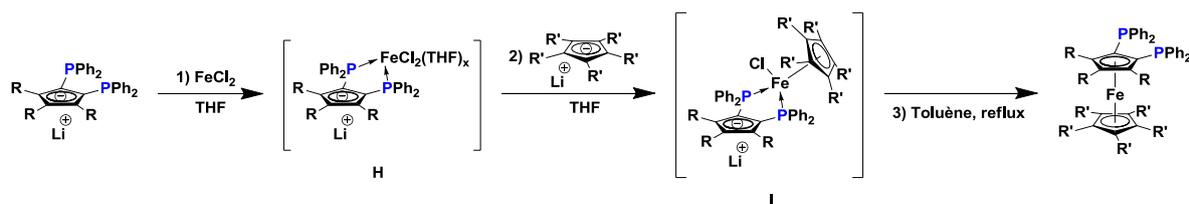


Schéma 2.21 : Mécanisme d'assemblage dissymétrique de 1,2-bisphosphinocyclopentadiénures

Lors de l'ajout du second Cp, aucun changement de couleur n'est observé et le traitement de la réaction ne permet pas d'isoler de ferrocène.^{50a} Seuls l'évaporation du THF et le chauffage à reflux dans du toluène conduisent à la formation du squelette ferrocénique.^{50a} Ces observations laissent supposer la formation de l'intermédiaire **I** (Schéma 2.21). Les liaisons Fe–P et Fe–Cp étant labiles, le contrôle de la température lors des étapes 1) et 2) permet de limiter la formation des ferrocènes symétriques. L'utilisation d'un solvant apolaire, tel que le toluène, abaisse la labilité des liaisons du complexe **I**, de sorte que le chauffage à reflux permettant la formation du squelette ferrocénique ne conduise pas à la formation des ferrocènes symétriques.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

2.4. Nouvelles structures ferrocéniques pour les ligands amphiphiles

Nous avons orienté nos travaux vers la synthèse de quatre groupes différents de paires de Lewis basées sur un CpB : les 2,2'-bisboryl-1,1'-bisphosphino-ferrocènes $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}_2$, les 2'-boryl-1,2,1'-trisphosphino-ferrocènes $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_3\text{B}$, les 1'-boryl-1,2-bisphosphino-ferrocènes $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ et les 1'-boryl-1-phosphino-ferrocènes $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ (Schéma 2.22).

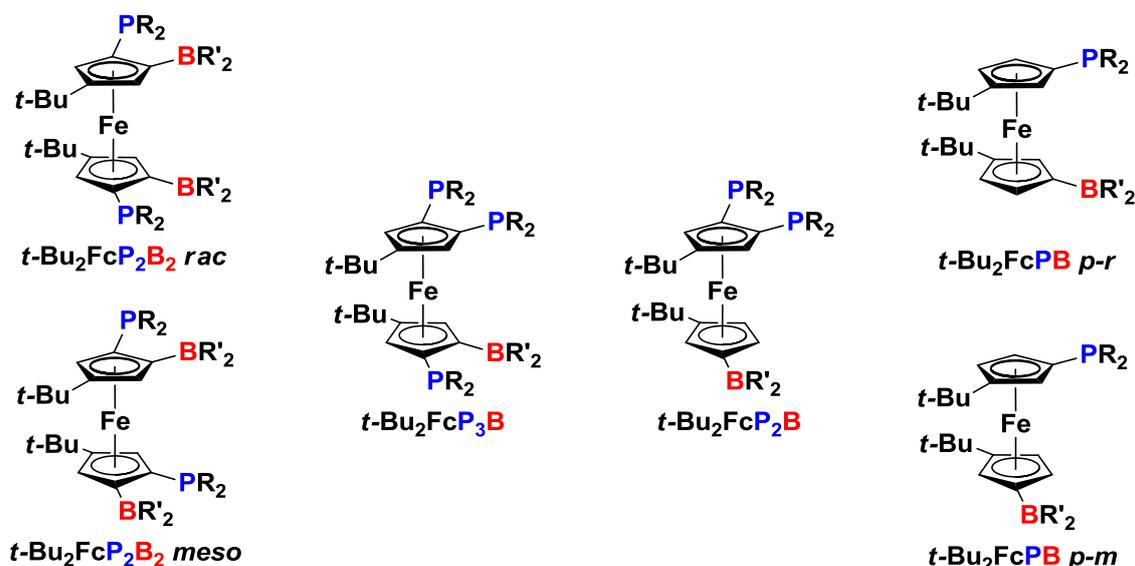


Schéma 2.22 : Paires de Lewis ciblées

Pour atteindre ces trois cibles, nous avons envisagé les voies de synthèse par assemblage présentées dans le Schéma 2.23. La voie de synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}_2$ ne nécessitant qu'un seul synthon, aucun problème de mélange statistique de différents produits autres que les deux diastéréoisomères n'est à craindre (voir section 2.3). La présence de deux phosphines vicinales sur le $t\text{-BuCpP}_2$ devrait favoriser la formation des $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_3\text{B}$ et $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$. L'utilisation de deux Cp différents ($t\text{-BuCpP}$ et $t\text{-BuCpB}$) en l'absence de deux phosphines vicinales devrait conduire à un mélange statistique des ferrocènes symétriques $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ et $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$, ainsi que de $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ sous la forme de deux diastéréoisomères.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

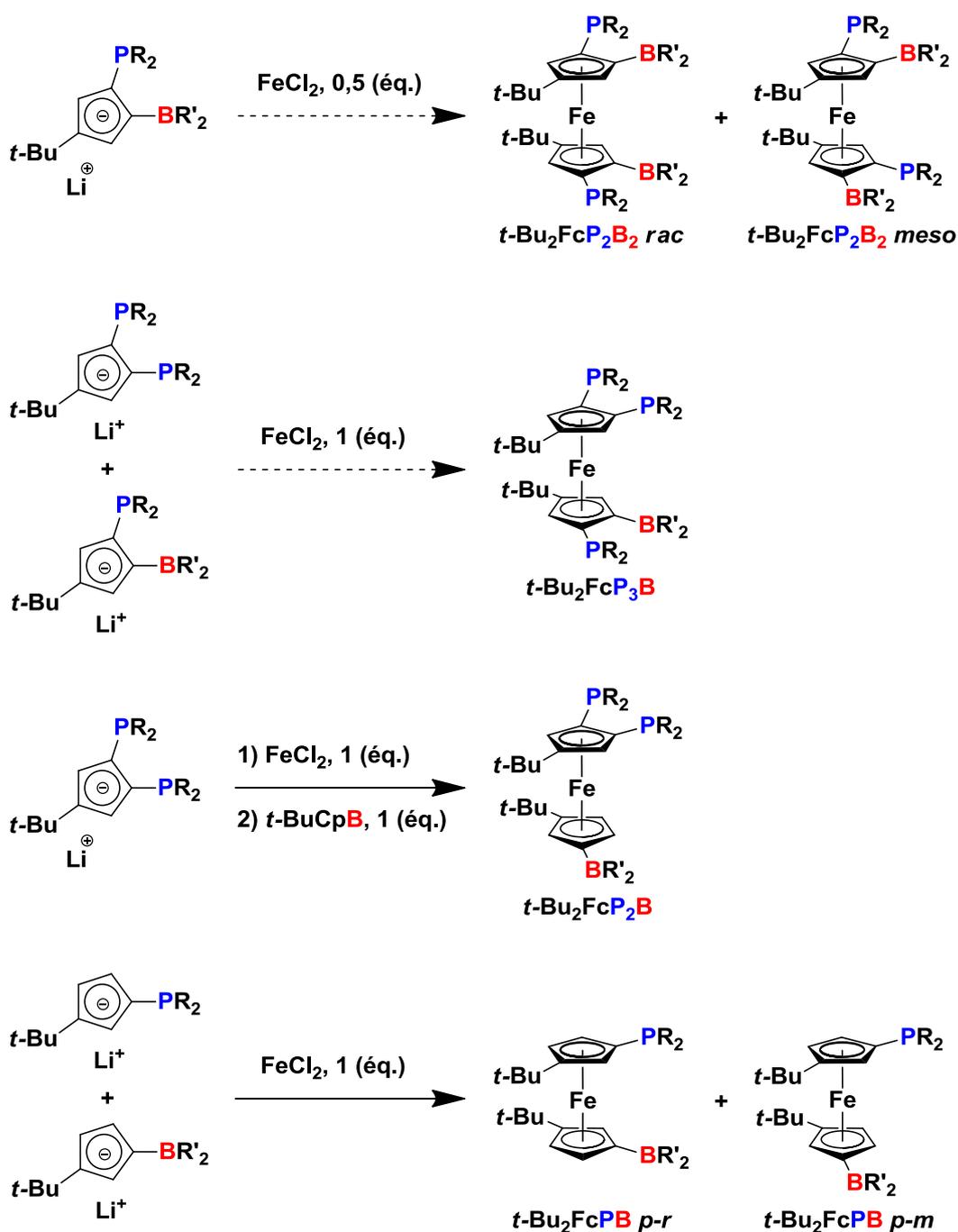


Schéma 2.23 : Voie de synthèse proposée pour les FcP_2B_2 , FcP_2B , et FcPB

Tandis que les t-BuCpP ont été développés par le laboratoire et présentés précédemment (Schéma 1.73),^{49b, 49h, 50} les t-BuCpB sont l'objet de la section précédente (section 1.4.1), la synthèse des t-BuCpP_2 – nécessaires à la synthèse de certaines polyphosphines ferrocéniques (**123**, **126**, **127**, **129**, **130-139** et **143**) – a été étudiée par le laboratoire (Schéma 2.24 et Schéma 2.25).^{50b, 89}

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

Le ***t*-BuCpP₂ 145** est synthétisé par une méthode analogue aux ***t*-BuCpP** (Schéma 1.73). La substitution nucléophile entre une halogénophosphine et le ***t*-BuCpP 63a** conduit à la formation d'un mélange de cyclopentadiènes **144** qui sont ensuite déprotonés par une base lithiée conduisant au ***t*-BuCpP₂ 145** avec un rendement global de 42 % (Schéma 2.24).^{50b}

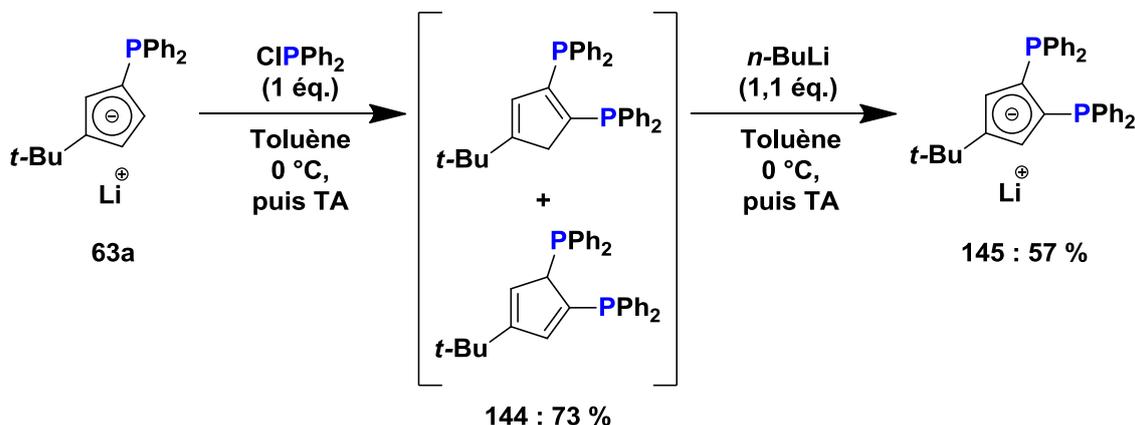


Schéma 2.24 : Synthèse du ***t*-BuCpP₂ 145**

L'encombrement stérique en position 1 et 3 empêche la fonctionnalisation de **63a** en position 2. La fonctionnalisation de **63a** en position 5 n'est pas aisée : parmi les autres phosphines électrophiles testées, seule l'utilisation de la bromobis(5-méthylfuran-2-yl)phosphine conduit à la formation d'un ***t*-BuCpP₂** (Schéma 2.25).⁸⁹

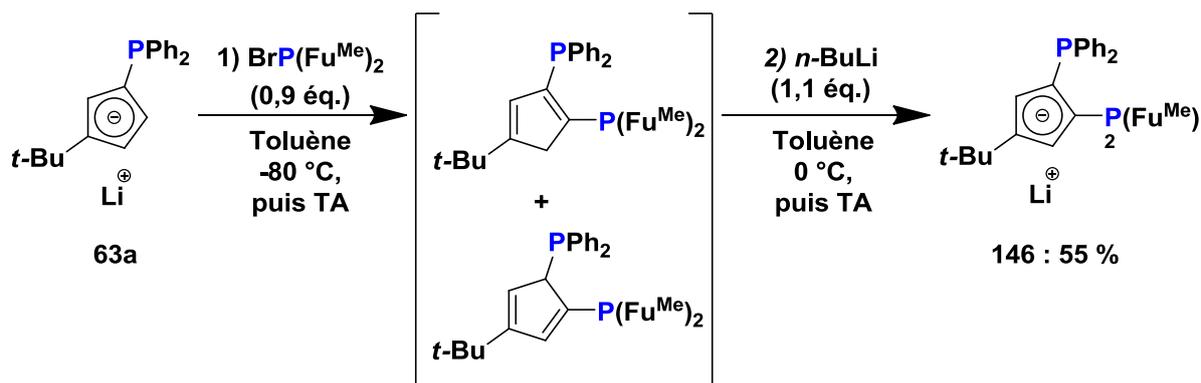


Schéma 2.25 : Synthèse du ***t*-BuCpP₂ 146**

Les tentatives d'assemblage de ce ***t*-BuCpP₂ 145** n'ont pas permis d'isoler le **FcP₄** correspondant.⁸⁹

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

Les tentatives de synthèse d'autres $t\text{-BuCpP}_2$ à partir des $t\text{-BuCpP}$ **63a-c** (Schéma 1.73) ont été infructueuses.^{52, 89}

2.4.1. Voie de synthèse de $t\text{-BuCpPB}$

Aucun $t\text{-BuCpPB}$ n'ayant été rapporté dans la littérature, leur synthèse fait l'objet de cette section. À partir des voies de synthèse des $t\text{-BuCpP}_2$ (Schéma 2.24 et Schéma 2.25)^{50b, 89} et des $t\text{-BuCpB}$ (voir section 1.4.1), nous avons testé la synthèse des $t\text{-BuCpPB}$ **149** et **150** telle que présentée dans le Schéma 2.26.

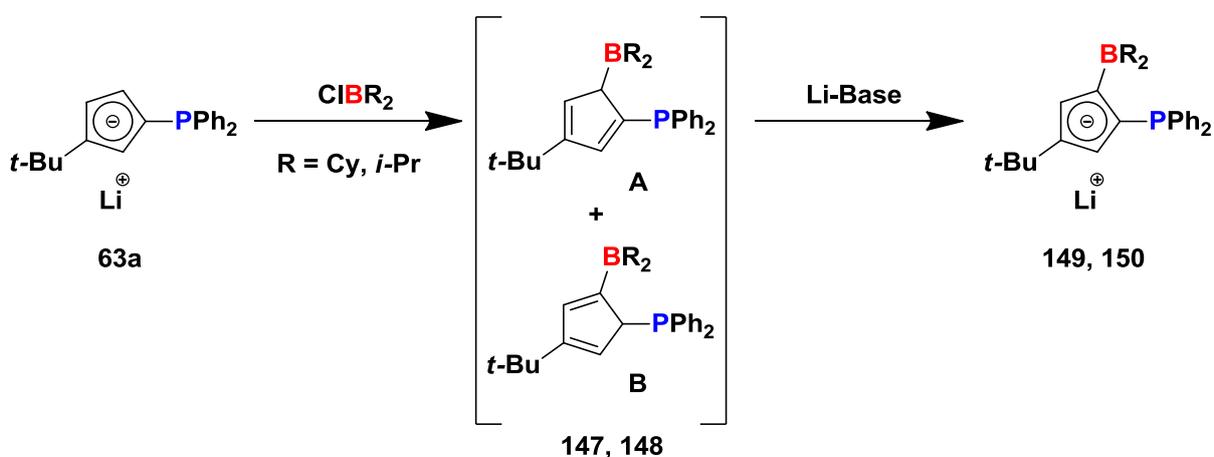


Schéma 2.26 : Synthèse de $t\text{-BuCpPB}$ **149** et **150**

La première étape de cette voie de synthèse consiste en la borylation électrophile du $t\text{-BuCpP}$ **63a** pour former un mélange des diènes de type **A** et **B**. Une autre voie de synthèse consistant en la phosphination électrophile de $t\text{-BuCpB}$ a été testée, mais la propension des réactifs et des produits à subir une déborylation nous a amené à préférer la première voie. La seconde étape de cette voie de synthèse consisterait en la déprotonation conduite à l'aide d'une base lithiée adaptée pour former les $t\text{-BuCpPB}$ **149** et **150**.

Le mélange des diènes **147** est synthétisé par réaction entre le $t\text{-BuCpP}$ **63a** et un équivalent de chlorodicyclohexylborane. Après filtration du chlorure de lithium et évaporation du solvant, un mélange des isomères **147** (**A**) et **147** (**B**) est isolé avec un rendement évalué par RMN ^1H à 88 % (Schéma 2.27).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

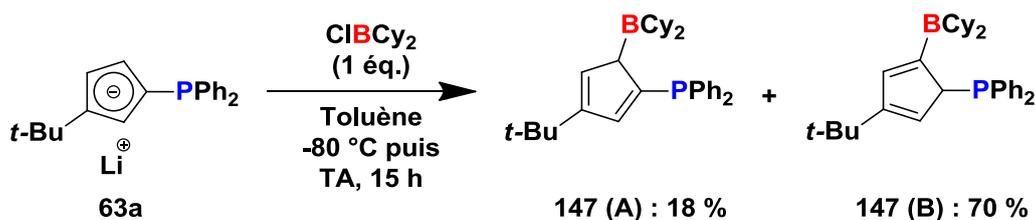


Schéma 2.27 : Synthèse du *t*-BuCpPB 147

L'isomère **A** est le produit cinétique et un réarrangement H-sigmatropique-[1,5] conduit à la formation de l'isomère **B** pour un ratio final 18/70. Les deux protons vinyliques de l'isomère **B** ont des déplacements chimiques en RMN de 6,84 et 5,82 ppm et le proton allylique a un déplacement de 4,67 ppm. Pour l'isomère **A**, seul un des deux protons vinyliques a pu être identifié à 6,52 ppm – le second étant superposé avec les signaux des phényles – et le proton allylique est identifié à 4,64 ppm. Le déplacement chimique en RMN ^{31}P de l'isomère **B** est de $-13,8$ ppm et celui de l'isomère **A** est de $-7,6$ ppm.

La déprotonation de ce mélange par 1,15 équivalent de LiHMDS conduit à la formation de **149** avec un rendement RMN de 25 % (Schéma 2.28). Le composé majoritaire est le *t*-BuCpP **63a** issu de la déborylation cumulée lors des deux étapes de synthèse.

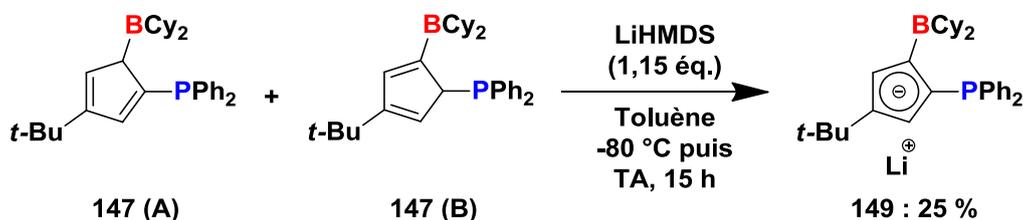


Schéma 2.28 : Synthèse du cyclopentadiénure 149

Les déplacements chimiques en RMN ^1H des deux protons cyclopentadiényliques de **72** sont de 6,72 et 5,68 ppm et le déplacement chimique en RMN ^{31}P est de $-13,8$ ppm. Nous n'avons pas réussi à limiter la déborylation importante lors de la déprotonation. Le *t*-BuCpPB **149** est plus sensible encore que son analogue *t*-BuCpB **67** (Schéma 1.76).

Le mélange des diènes **148** est synthétisé par réaction entre le *t*-BuCpP **63a** et un équivalent de chlorodi(*iso*-propyl)borane (Schéma 2.29). Le mélange d'isomères **148 (A)** et **148 (B)** est obtenu avec un rendement évalué par RMN ^1H à 96 % et est directement engagé dans la réaction de déprotonation.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

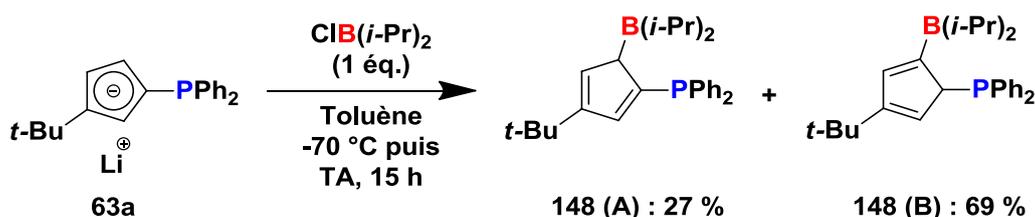


Schéma 2.29 : Synthèse du *t*-BuCpPB 148

La déborylation observée lors de la synthèse des isomères **148 (A)** et **148 (B)** – 4 % – est moins importante comparée à celles des isomères **147 (A)** et **147 (B)** avec 12 % de déborylation.

L'isomère **A** – produit cinétique – et l'isomère **B** – produit issu du réarrangement H-sigmatropique [1,5] – sont formés dans un ratio 27/69. Les deux protons vinyliques de l'isomère **B** ont des déplacements chimiques en RMN de 6,78 et 5,85 ppm et le proton allylique à un déplacement de 4,50 ppm. Pour l'isomère **A**, les deux protons vinyliques ont des déplacements chimiques en RMN de 7,34 et 6,52 ppm et le proton allylique à un déplacement de 4,61 ppm.

La déprotonation de ce mélange par un équivalent de LiTMP conduit à la formation du *t*-BuCpPB **150** avec un rendement RMN de 55 % (Schéma 2.30).

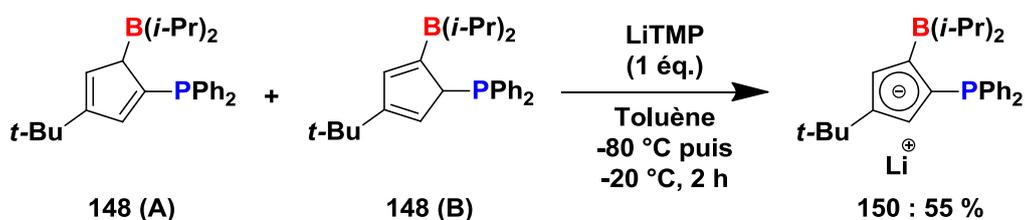


Schéma 2.30 : Synthèse du cyclopentadiénure **150**

Les déplacements chimiques en RMN ¹H des deux protons cyclopentadiényliques sont de 6,68 et 5,70 ppm et le déplacement chimique en RMN ³¹P est de –15,2 ppm. Les signaux de l'*iso*-propyle apparaissent sous la forme d'un double heptuplet pour les deux CH devenant un heptuplet en RMN ¹H découplée du ³¹P, et sous la forme d'un doublet pour les quatre CH₃ en RMN ¹H découplée du ³¹P. La constante de couplage des deux CH avec le ³¹P est de 5 Hz. La superposition des différents signaux n'a pas permis d'identifier un éventuel couplage des CH₃ avec le ³¹P.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

L'existence d'un couplage entre le phosphore et les protons *CH* des groupements *iso*-propyles qui sont portés par le bore est remarquable (Figure 2.4). En effet, ces deux atomes étant séparés de cinq liaisons covalentes, on peut s'attendre à une valeur de constante de couplage indétectable. Ici il semblerait que le phosphore interagisse avec les deux protons *CH* de chaque *iso*-propyle grâce à sa paire libre.

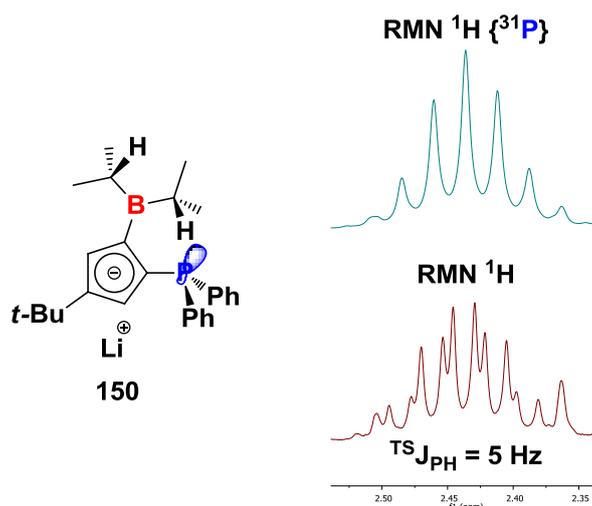


Figure 2.4 : Signal RMN ^1H de l'*iso*-propyle du *t*-BuCpPB **150**

À $-20\text{ }^\circ\text{C}$, le cyclopentadiénure **150** est formé avec un rendement de 55 %. Les autres produits présents dans le mélange sont le produit de départ **148 (B)** pour un rendement de 22 %, et le cyclopentadiénure **63a** issu de la déborylation cumulée lors des deux étapes pour un rendement de 23 %. Après évolution de la réaction à température ambiante, aucune déprotonation supplémentaire n'est observée et le produit de départ subit une déborylation conduisant à la formation d'un mélange de **150** avec un rendement de 55 % et de **63a** avec un rendement de 45 %. Le composé **150** se dégrade complètement en deux jours en tube RMN. Cette dégradation lente ainsi que la présence du produit de départ **148 (B)** n'ayant pas subi de déborylation indique que le mélange de cyclopentadiènes **148** et le cyclopentadiénure **150** sont relativement stables en comparaison du mélange de cyclopentadiènes **147** et du cyclopentadiénure **149** (Schéma 2.28).

L'existence d'une interaction entre les deux groupements et l'amélioration de la stabilité suggère que la phosphine génère un encombrement stérique limitant l'attaque nucléophile sur le bore, ou bien que la phosphine abaisse l'acidité de Lewis du bore par la contribution de sa paire libre. De plus, le déplacement chimique en RMN ^{31}P du

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

***t*-BuCpPB 150** est déblindé à -15 ppm alors qu'il est à -19 ppm pour l'analogue non borylé – composé **63a**.

Dans le mélange des diènes **148 (A)** et **148 (B)**, l'hybridation sp^3 du carbone portant respectivement les groupements borane et phosphine provoque un décalage entre ces deux groupements, d'où l'absence de coplanarité (Schéma 2.31). Le passage d'un cyclopentadiène à un cyclopentadiénure, où tous les carbones du cycle sont d'hybridation sp^2 induit une coplanarité des groupements favorisant ainsi l'interaction entre les deux groupements du ***t*-BuCpPB 150** (Schéma 2.31).

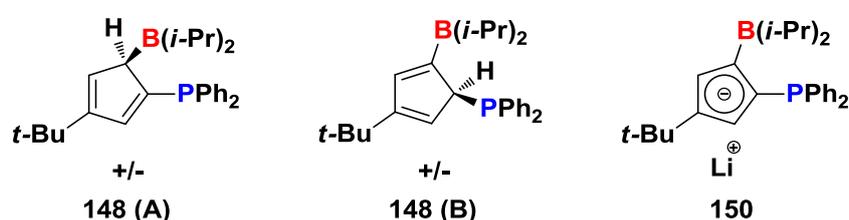


Schéma 2.31 : Représentation des produits 148 (A), 148 (B) et 150

Comme la pureté des ***t*-BuCpPB 149** et **150** est très faible – respectivement 25 % et 55% – et que nous n'avons pas trouvé de méthode de purification efficace, nous devons améliorer les conditions de déprotonation des diènes **147** et **148** avant de pouvoir procéder à l'assemblage des ***t*-BuCpPB** pour obtenir les paires de Lewis visées ***t*-Bu₂FcP₂B₂** et ***t*-Bu₂FcP₃B** (Schéma 2.22 et Schéma 2.23).

Il est à noter que les cyclopentadiènes **147** et **148** et les cyclopentadiénures **149** et **150** sont eux-mêmes de nouvelles paires de Lewis. En effet, à notre connaissance aucune paire de Lewis portée par un cyclopentadiène ou un cyclopentadiénure n'a été rapportée dans la littérature.

2.4.2. Synthèse de ligands amphiphiles (P,P,B)-ferrocéniques

a) Synthèse et caractérisation structurale

Nous avons tenté d'étendre la méthode développée section 2.3 à la synthèse de **FcP₂B** (**151-153**, Schéma 2.32) à partir du ***t*-BuCpP₂ 145**.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

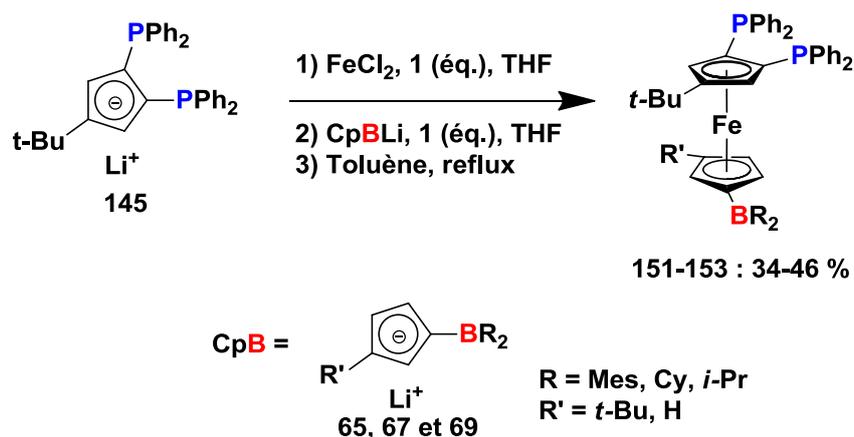


Schéma 2.32 : Voie de synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151-153

Le $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 est synthétisé par assemblage du $t\text{-BuCpP}_2$ 145 et du $t\text{-BuCpB}$ 65 avec du dichlorure de fer(II) pour un rendement de 34 % (Schéma 2.33). Les produits 123 et 70 résultant de l'assemblage symétrique sont aussi observés avec des rendements de 26 et 19 % respectivement. La recristallisation dans un mélange toluène/chloroforme nous a permis d'isoler sélectivement le $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 sous la forme d'un solide cristallin violet foncé avec un rendement de 16 % (Schéma 2.33).

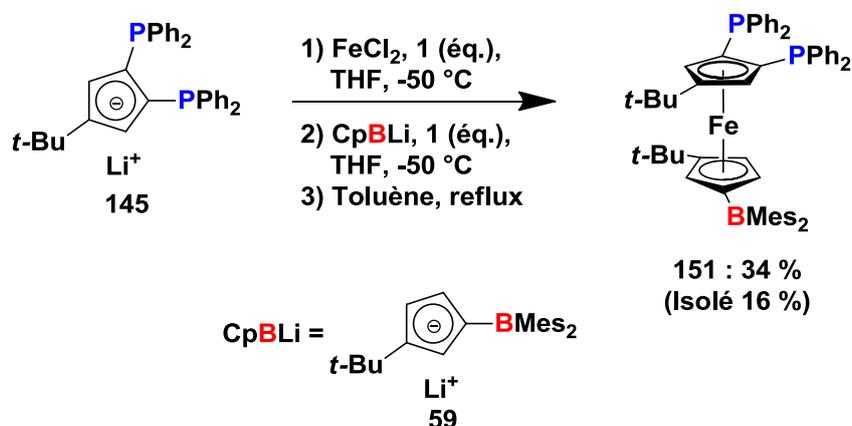


Schéma 2.33 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151

Une solution de ce ferrocène sous argon reste intacte même après une semaine, tout comme il se conserve plusieurs mois à l'état solide en étant stocké à l'air. La structure de 151 est obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux (Figure 2.5).

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

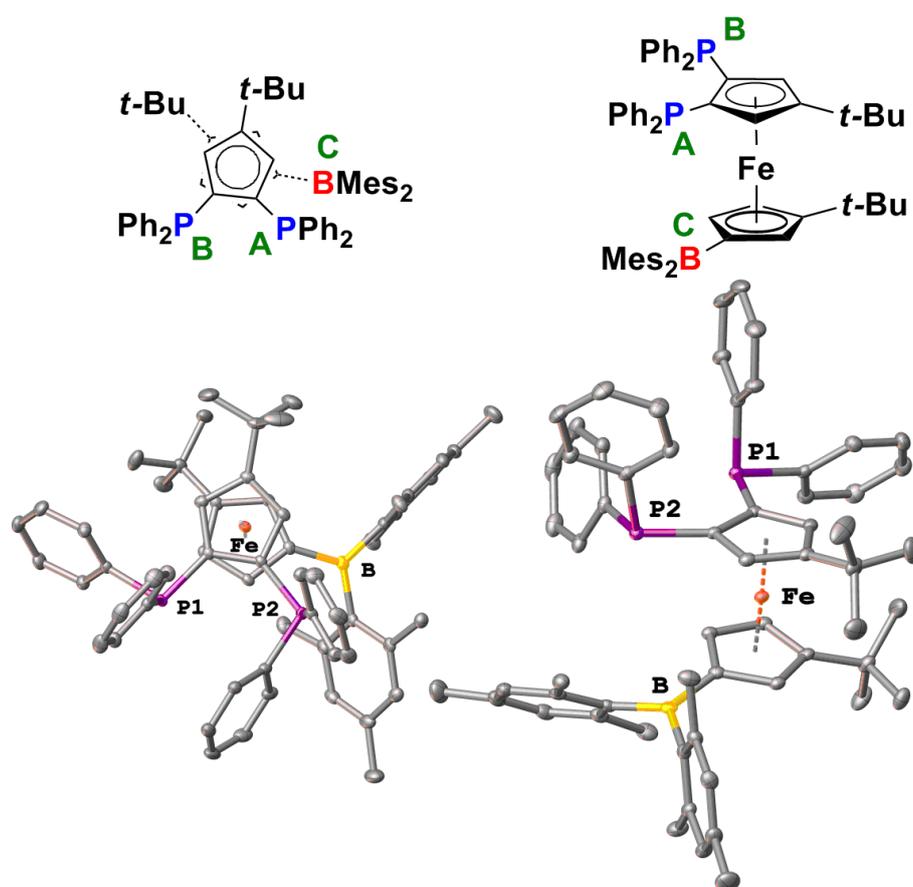


Figure 2.5 : Représentation Ortep du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151

Le ferrocène $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 est en conformation décalée à l'état solide avec des angles dièdres $\text{P}(1)\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B}$ de $-120,62^\circ$ et $\text{P}(2)\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B}$ de $-41,76^\circ$ (Tableau 2.1).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6645(10) Fe–Ct(2) = 1,6816(10) P(1)···P(2) = 3,871(2) P(1)···B = 6,132(2) P(2)···B = 4,239(2)
Angle entre les plans des Cp (°)	10,21(13)
Angles (°)	P(1)···Ct(1)···P(2) = 78,77(3) P(1)–C(1)–Ct(1) = 179,46(15) P(2)–C(2)–Ct(1) = 168,56(16) B–C(6)–Ct(2) = 166,42(19) P(1)–C(1)–C(2) = 125,76(15) P(1)–C(1)–C(5) = 127,26(15) P(2)–C(2)–C(3) = 116,10(14) P(2)–C(2)–C(1) = 137,53(15)
Angles dièdres (°)	P(1)···Ct(1)···Ct(2)···B = –120,62(6) P(2)···Ct(1)···Ct(2)···B = –41,76(6)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	359,1(3)

Tableau 2.1 : Caractéristiques structurales du *t*-Bu₂FcP₂B 151

Tandis que le carbone C(1) du Cp d'hybridation sp² lié au **P_B** ne subit pas de déformation géométrique avec un angle P–C–Ct de 179,46 ° et des angles P–C–C de 125,76 et 127,26 °, le carbone C(2) lié au **P_A** subit des déformations géométriques (Tableau 2.1). En effet, le **P_A** n'est pas aligné avec le plan du Cp avec un angle P–C–Ct de 173,42 ° et le C(2) est dans une géométrie triangulaire plan déformée avec des angles P–C–C de 116,10 et 137,53 ° (Tableau 2.1). Ces modifications de la géométrie des liaisons ont pour conséquence d'augmenter la distance interatomique entre **P_A** et **P_B** à 3,871 Å et de réduire la distance interatomique entre **P_A** et **B_C** à 4,239 Å (Tableau 2.1).

Comme nous l'avons observé pour le composé **70 rac** (Tableau 1.2), l'encombrement stérique des mésityles de **B_C** induit une déformation hors du plan formé par le Cp en direction de l'extérieur (*exo*) de la structure ferrocénique avec un angle B–C–Ct de 166,42 ° (Tableau 2.1). L'angle de pyramidalisation de **B_C** étant de 359,1 °, une légère modification de la planéité du borane est observée par rapport au *t*-Bu₂FcB₂ **70 rac** (359,9 et 359,8 °, Tableau 1.2) et par

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

rapport au **FcPB 112** (359,7 °, Schéma 2.16).⁷⁰ Cette modification n'est pas suffisamment significative pour statuer sur l'engagement de la lacune électronique dans une interaction avec une base de Lewis.

La présence de substituants générant un encombrement stérique autour de la plateforme ferrocénique provoque une modification du parallélisme des plans des Cp avec un angle de 10,21 ° (Tableau 2.1).

Tous ces paramètres indiquent que les groupements **PPh₂** et **BMes₂** ne se repoussent pas mais se rapprochent à l'état solide.

L'analyse par RMN ³¹P du ***t*-Bu₂FcP₂B 151** dans le CDCl₃ nous indique que les deux noyaux des atomes de phosphore sont anisochrones et l'on observe un couplage de spin nucléaire ³¹P intense (Figure 2.6). Nous obtenons deux doublets avec une constante de couplage de 60 Hz. L'intensité du couplage $J_{PP'}$ indique que sa propagation ne peut pas se réduire à la transmission de spin par polarisation des électrons à travers les trois liaisons covalentes (couramment ${}^3J_{PP'} \ll 60$ Hz).⁹⁰ Ainsi, ce couplage possède vraisemblablement une contribution dite « à travers l'espace » (nonbonded ou « through-space » TS, en anglais),⁹¹ qui a déjà été reconnue pour certaines triphosphines ferrocéniques, et qui peut s'écrire ${}^{TS}J_{PP'}$.^{50f, 92} Son origine s'explique en première approximation par la polarisation de spin des électrons des paires libres du phosphore qui transmet l'information de spin nucléaire en l'absence de liaison covalente P–P', d'où l'appellation « nonbonded » ; une sorte de ${}^1J_{PP'}$ non-liée.

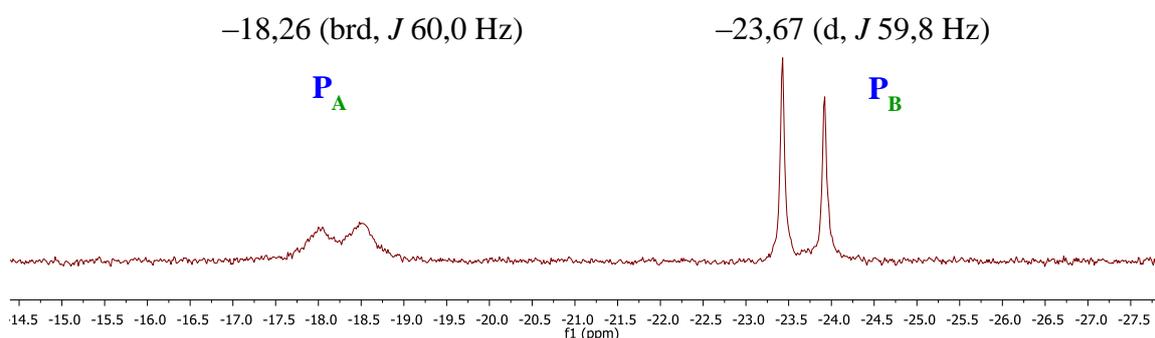


Figure 2.6 : Spectre RMN ³¹P de 151 à 121 MHz dans le CDCl₃

Le signal dédoublé du phosphore déblindé à -18,26 ppm est composé de deux pics plus larges que ceux du doublet à -23,67 ppm. Cet élargissement est identifié avec une largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{1/2}$) de 101 Hz.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

La même voie est utilisée pour synthétiser l'analogue dicyclohexylboryle **152**. Le $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **152** est synthétisé par assemblage du $t\text{-BuCpP}_2$ **145** et du $t\text{-BuCpB}$ **67** avec du dichlorure de fer(II) pour un rendement de 46 % (Schéma 2.34). Les produits **123** et **71** résultant de l'assemblage symétrique sont aussi observés avec des rendements de 27 % chacun.

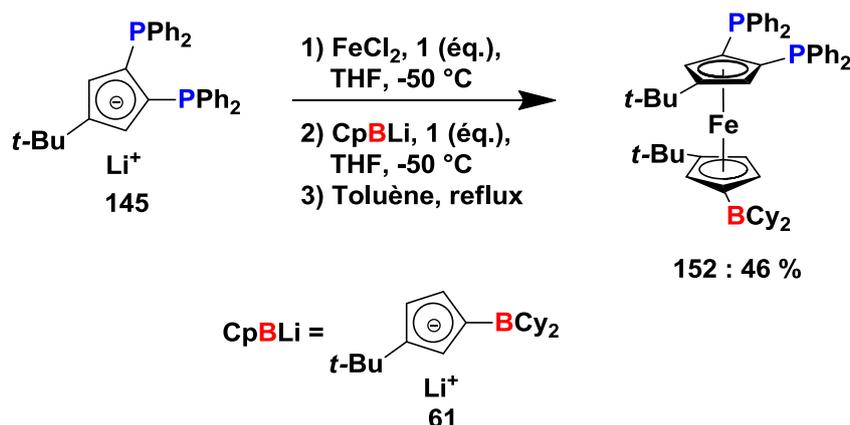


Schéma 2.34 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **152**

L'instabilité du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **152** – conduisant à la perte du borane par déborylation – et l'absence de méthode de purification efficace ne nous ont pas permis d'obtenir d'analyses précises de ce composé. Seule la RMN ^{31}P est exploitable, les rendements étant estimés par le biais de cette analyse. Le spectre RMN ^{31}P indique que les deux noyaux du phosphore sont anisochrones, chacun résonnant sous la forme d'un singulet à $-17,4$ et $-19,9$ ppm. Dans ce cas précis et contrairement au $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151**, aucun couplage entre les deux noyaux de phosphore n'est observé. Ceci pourrait suggérer une orientation défavorable des paires libres de chaque phosphore qui doivent être à proximité pour transmettre le couplage de spin. Il est intéressant de constater que ce cas confirme aussi l'absence de 3J sensible à travers les liaisons. Contrairement à l'analogue mésitylé, aucun signal élargi n'est observé en phosphore.

N'ayant pas résolu les problèmes de pureté lors de la synthèse du $t\text{-BuCpB}$ **69** (Schéma 1.77), il n'a pas été engagé dans cette voie de synthèse. Son analogue non *tertio*-butylé **54** (Schéma 1.52) est utilisé pour synthétiser le $t\text{-BuFcP}_2\text{B}$ **153** avec un rendement de 44 % (Schéma 2.35). Les composés d'assemblage symétrique **123** et **154** sont formés en faible quantité ($< 1\%$), tandis que le FcP_2 **143** (Schéma 2.20) est formé à hauteur de 17 %. Ce FcP_2 **143** résulte d'une déborylation ayant lieu durant la réaction d'assemblage (Schéma 2.35).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

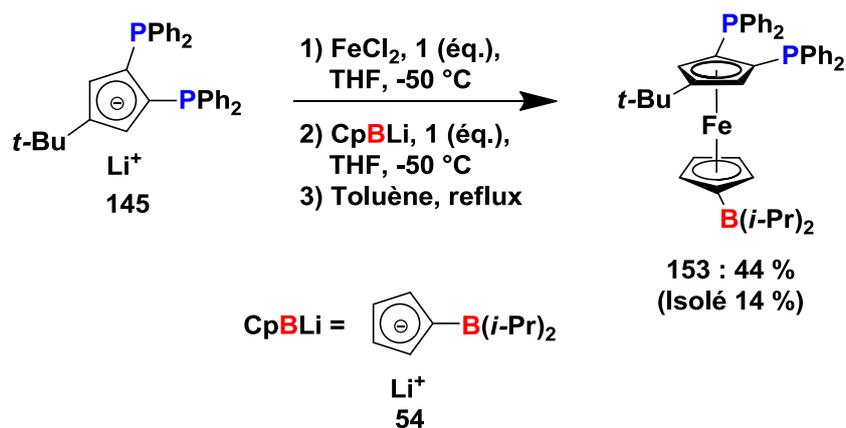


Schéma 2.35 : Synthèse du *t*-BuFcP₂B 153

Après recristallisation dans du toluène, le *t*-BuFcP₂B 153 est obtenu sous la forme d'un solide cristallin orange, avec un rendement de 17 % et une pureté de 82 %, soit un rendement effectif de 14 %. En RMN ³¹P, pour le *t*-BuFcP₂B 153, on distingue une résonance unique avec un singulet à $-23,4$ ppm. Les deux noyaux de phosphore sont donc isochrones. Il existe des précédents à ce type de situation, pour lesquels on peut définir un plan de symétrie au sein des polyphosphines ferrocéniques sous une certaine conformation (Schéma 2.36).

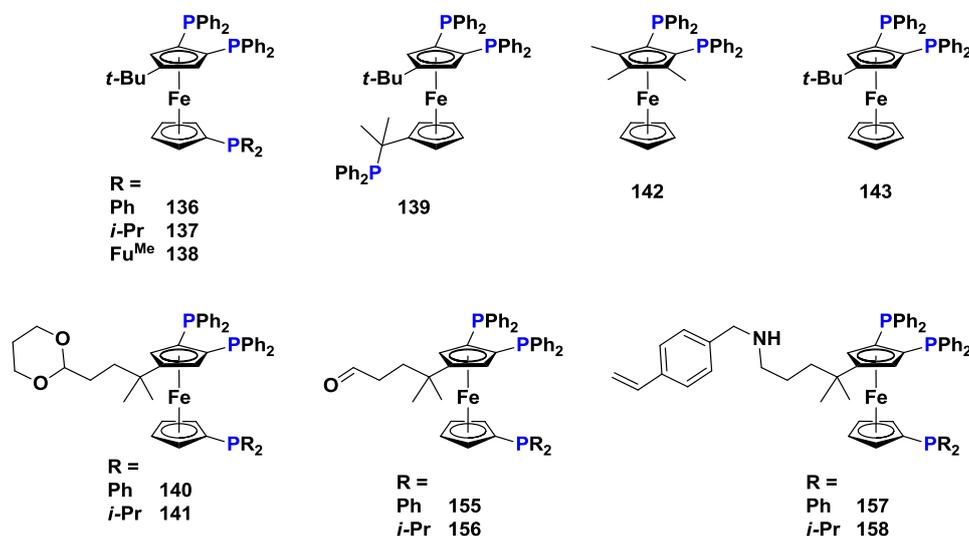


Schéma 2.36 : Polyphosphines ferrocéniques avec phosphores isochrones

Au contraire, d'autres polyphosphines ferrocéniques 131 à 135 possèdent deux atomes de phosphore – P_A et P_B – anisochrones et pour lesquels évidemment aucun plan de symétrie n'est définissable quelle que soit la conformation de la plateforme ferrocénique (Schéma 2.37).^{50h, 52}

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

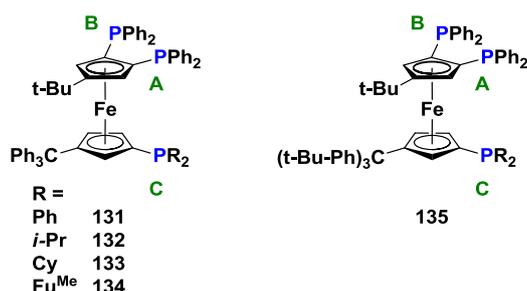


Schéma 2.37 : Polyphosphines ferrocéniques avec phosphores anisochrones

Ces deux phosphores anisochrones – P_A et P_B – peuvent coupler ensemble et la valeur de cette constante de couplage nous informe sur la conformation en solution de la structure ferrocénique et de la proximité des atomes de phosphore.

Pour chacun de ces cinq FcP_3 **131** à **135**,^{50h} la constante de couplage internucléaire est observée avec des valeurs comprises entre 41 Hz pour **131** et 72 Hz pour **134** (Tableau 2.2). De plus, l'information structurale en solution de ces FcP_3 est complétée par un couplage $^{TS}J_{PP}$ entre P_A et P_C compris entre 12 Hz et 23 Hz ainsi qu'un couplage $^{TS}J_{PP}$ entre P_B et P_C compris entre 6 Hz et 23 Hz (Tableau 2.2).

$^{TS}J_{PP}$ (en Hz)	P_A, P_B	P_A, P_C	P_B, P_C
131	41	12	11
132	59	6	
133	63	22	6
134	72	23	23
135	56	17	17

Tableau 2.2 : Couplages $^{TS}J_{PP}$ des FcP_3 131 à 135

Lorsque la constante de couplage entre P_A et P_C et celle entre P_B et P_C ont la même valeur – cas de **133** et **135**, (Tableau 2.2) – alors P_C est positionné symétriquement vis-à-vis de P_A et P_B , suggérant une conformation proche du type α (Schéma 2.38), ou oscillant autour de cette configuration moyenne. Il en va de même pour **131** ayant des constantes similaires. En revanche, dans le cas de **133**, la constante de couplage entre P_B et P_C étant plus faible, cela suggère que P_C serait plus proche de P_A que de P_B dans une conformation proche du type β

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

(Schéma 2.38). L'absence de couplage entre P_B et P_C pour le composé **132** suggère une conformation proche du type γ (Schéma 2.38).

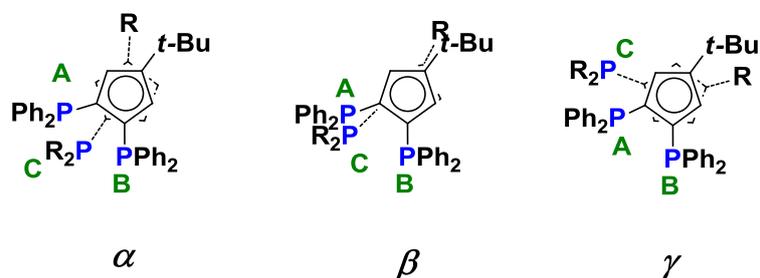


Schéma 2.38 : Conformation des 1,1',2-trisphosphinoferrocènes

Ainsi l'anisochronie des phosphores, observée pour les $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151** et **152**, est vraisemblablement due au positionnement du groupe boryle dans la structure ferrocénique. Les deux phosphores P_A et P_B du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **152** ne couplant pas entre eux, cela signifie que les paires libres des phosphores ne sont pas orientées l'une vers l'autre.

Afin de mieux comprendre l'aspect des signaux issus du couplage de spin $^{\text{TS}}J_{\text{PP}}$ entre le P_A et le P_B du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151** (Figure 2.6), nous avons étudié les influences du champ (Figure 2.7) et du solvant (Figure 2.8) sur le spectre RMN ^{31}P .

La constante de couplage étant indépendante du champ, une constante de 60 Hz résulte en un écart de 0,49 ppm entre les deux pics du signal à 121 MHz, contre 0,30 ppm à 202 MHz, et 0,25 ppm à 243 MHz. C'est ce qui est observé pour le signal de P_B (Figure 2.7).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

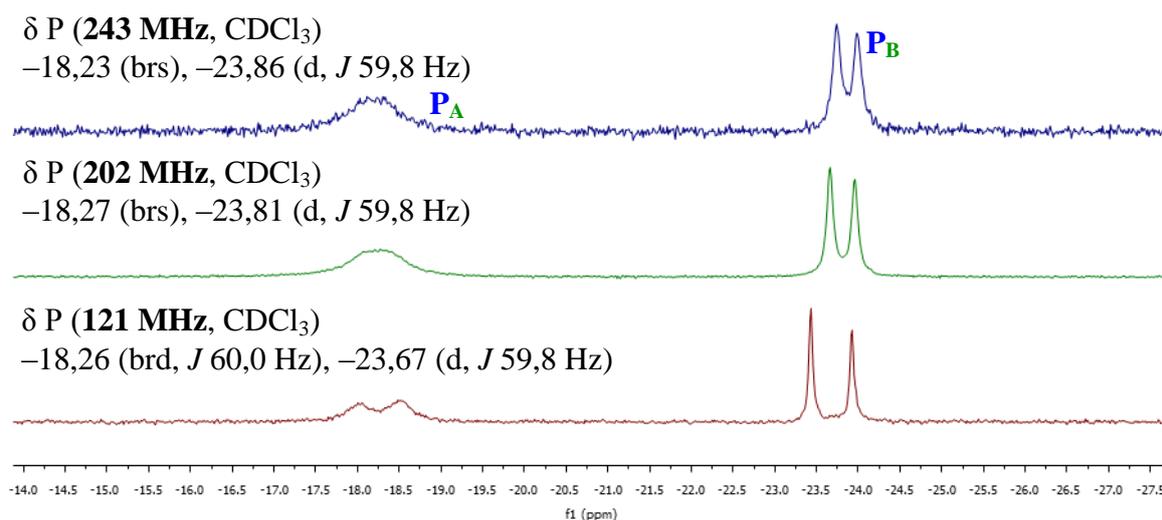


Figure 2.7 : RMN ^{31}P de 151 dans le CDCl_3 à 243 (bleu), 202 (vert) et 121 MHz (rouge)

Concernant le signal associé à P_A , la diminution de cet écart s'exprime par le passage d'un signal doublet large à un seul signal large entre 121 et 243 MHz. La comparaison des spectres RMN ^{31}P à différents champs du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 permet donc de confirmer le couplage J_{PP} et écarte la présence de signaux qui seraient issus de produits différents.

Le changement de solvant permet de mettre en évidence l'influence des paires libres sur le couplage J_{PP} observé. Un couplage classique à travers le squelette de liaison covalente est peu dépendant de la sphère de solvatation du produit, alors qu'un couplage de spin non-lié « à travers l'espace » sera nettement affecté par la polarité du solvant dont l'effet sur la proximité et l'orientation des paires libres devrait être significatif.

Les spectres RMN ^{31}P du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 dans un solvant apolaire toluène- d_8 , et dans un mélange toluène- d_8 / CDCl_3 sont enregistrés et comparés à celui obtenu dans le CDCl_3 comme solvant polaire (Figure 2.8).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

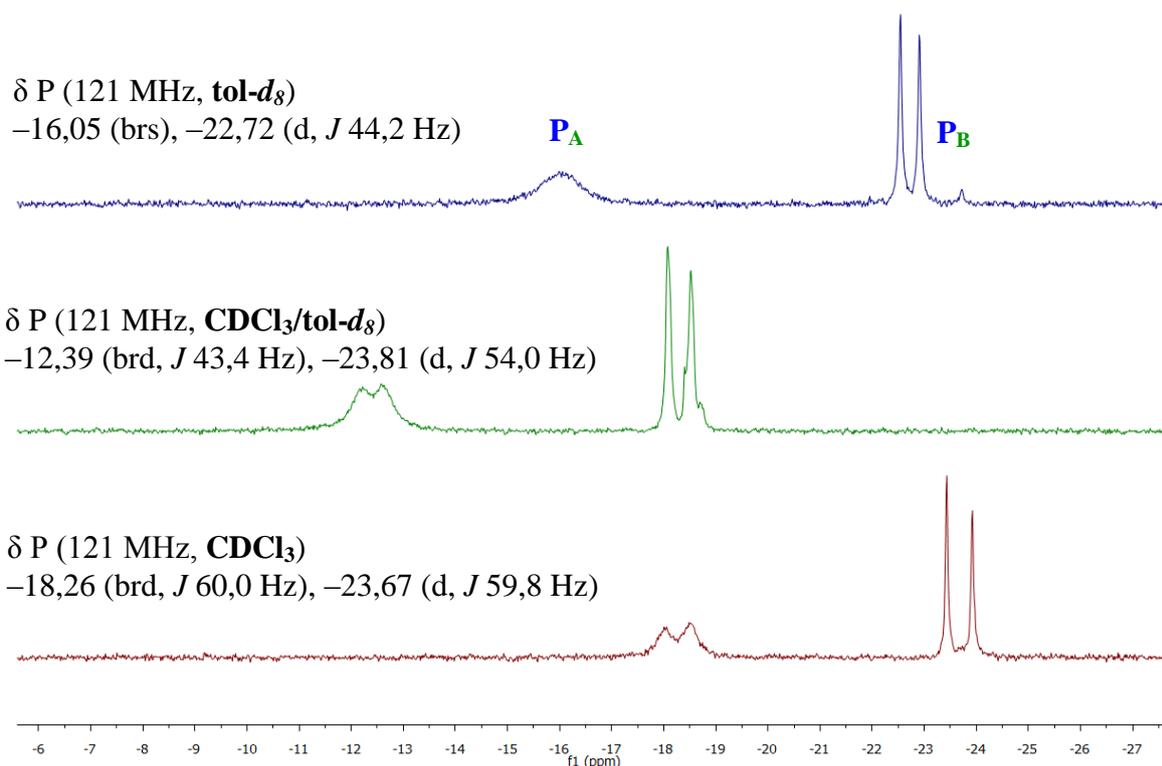


Figure 2.8 : RMN ^{31}P de 151 à 121 MHz, dans le $\text{tol-}d_8$ (bleu), $\text{tol-}d_8/\text{CDCl}_3$ (vert) et CDCl_3 (rouge)

La diminution de la polarité du solvant entraîne un net abaissement de la constante de couplage J_{PP} qui passe de 60 Hz dans le CDCl_3 à 54 Hz dans le mélange toluène/ CDCl_3 puis à 44 Hz dans le toluène. Ainsi, cette modification de la constante de couplage est clairement visible pour P_B . Elle se traduit pour P_A par le passage d'un signal large au dédoublement visible à un signal large pour lequel ce dédoublement n'est plus distinct. Lorsque le solvant utilisé est un mélange toluène- d_8 / CDCl_3 , le dédoublement du signal associé à P_B est partiellement observé. Ces modifications sont aussi observées à plus haut champ.

L'influence du solvant attribuée à sa polarité pourrait aussi être attribuée à l'affinité entre le système π du solvant et les systèmes π des phényles et mésityles présents sur la molécule.⁹³ La faible solubilité du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151 dans les solvants organiques usuels ne nous a pas permis d'affiner la responsabilité du caractère polaire et du caractère aromatique à ce phénomène de solvation. En revanche, en plus de la valeur élevée de cette constante de couplage, ces résultats attestent bien la contribution importante des paires libres dans le couplage entre P_A et P_B .

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

L'anisochronie des phosphores du *t*-Bu₂FcP₂B **151** s'explique par la proximité entre l'un des phosphores et le bore : le phosphore P_A est déblindé suite à un transfert électronique léger vers le bore. Cette proximité est visible à l'état solide avec une distance P_A⋯B_C de 4,239 Å (Tableau 2.1). Ce transfert électronique peut justifier les déformations géométriques de la liaison entre P_A et le carbone du Cp ainsi que la légère pyramidalisation du bore (Tableau 2.1). Cette proximité est visible dans la représentation latérale de l'Ortep (Figure 2.9). N'étant pas à proximité du bore, le second phosphore P_B n'est pas déblindé (Figure 2.6) et sa liaison avec le carbone du Cp n'est pas déformée (Tableau 2.1).

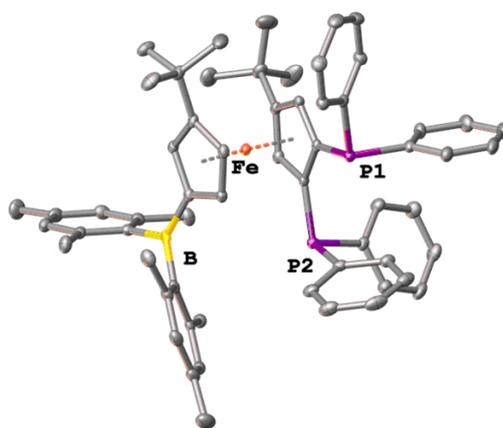


Figure 2.9 : Représentation Ortep latérale du t-Bu₂FcP₂B 151

L'élargissement très intrigant du signal de P_A dans le *t*-Bu₂FcP₂B **151** reste aussi à comprendre car il n'a jamais été observé dans les composés analogues décrits auparavant (Schéma 2.36, Schéma 2.37 et Tableau 2.2).

Les déplacements chimiques en RMN ¹¹B et ³¹P d'un adduit sont différents de ceux de la FLP. En effet, tandis qu'une FLP telle que **84** rapportée par le groupe de G. Erker (Schéma 2.13)⁸³ a un noyau du bore et un noyau du phosphore résonnant respectivement à 73 et -43 ppm (Figure 2.10) correspondant aux fonctions borane et phosphine, un adduit tel que **83** (Schéma 2.13) a un noyau du bore et un noyau du phosphore résonnant respectivement à -11 et 3 ppm correspondant aux fonctions borate et phosphonium (Figure 2.10).⁸³

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

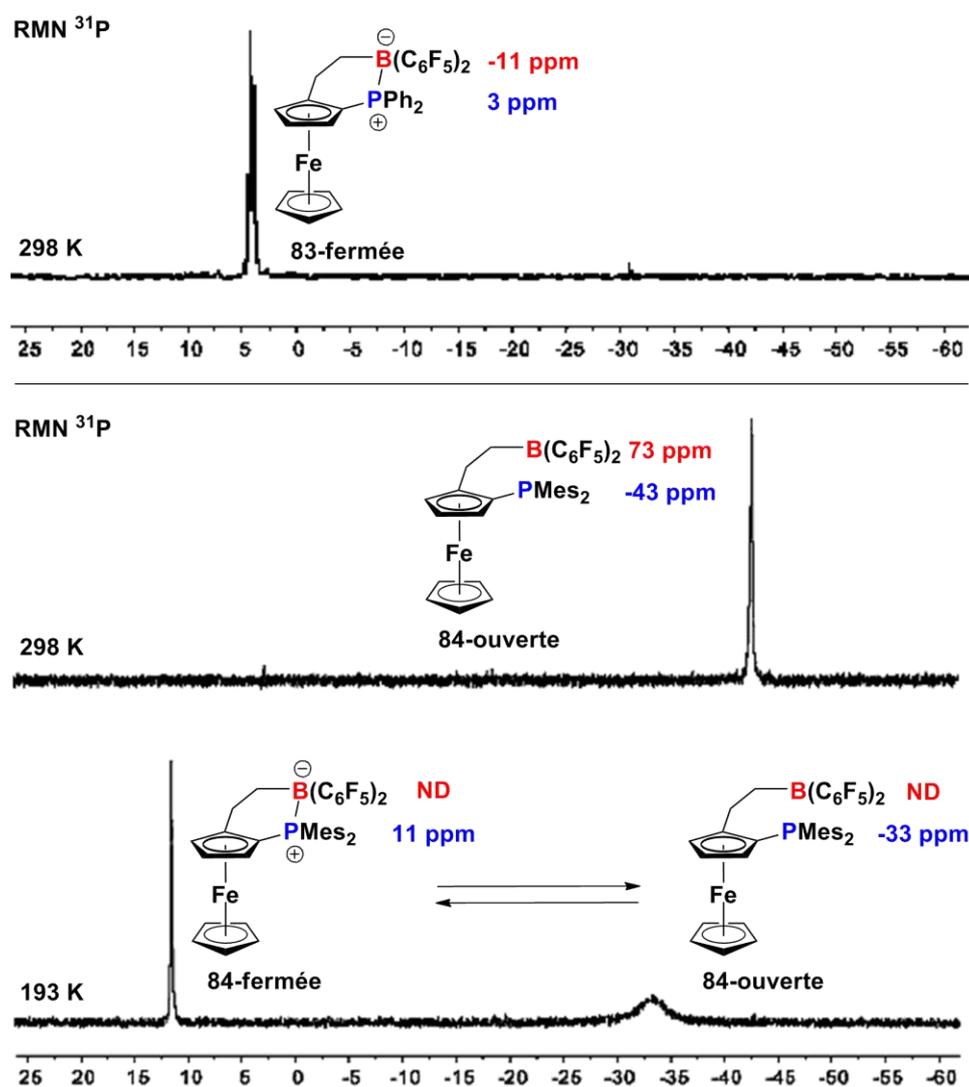


Figure 2.10 : Déplacements chimiques en RMN ^{11}B et ^{31}P des FcPB **83** (298 K) et **84** (193 K) et spectres RMN ^{31}P

Lorsqu'il y a un équilibre entre la forme ouverte et la forme fermée, tel qu'observé pour **84** à une température de 193 K, le signal du phosphore de la forme ouverte est un signal large avec une largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{1/2}$) de 750 Hz. Ce signal est déblindé de 10 ppm (Figure 2.10).⁸³

Il est à noter que le bore étant composé de deux isotopes de spin supérieur à 1 (+3 et -3/2 pour respectivement le ^{10}B et le ^{11}B), la relaxation quadropolaire intervient trop rapidement à basse température pour qu'un signal de résonance soit observé en RMN ^{11}B (Figure 2.11).^{83, 94}

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

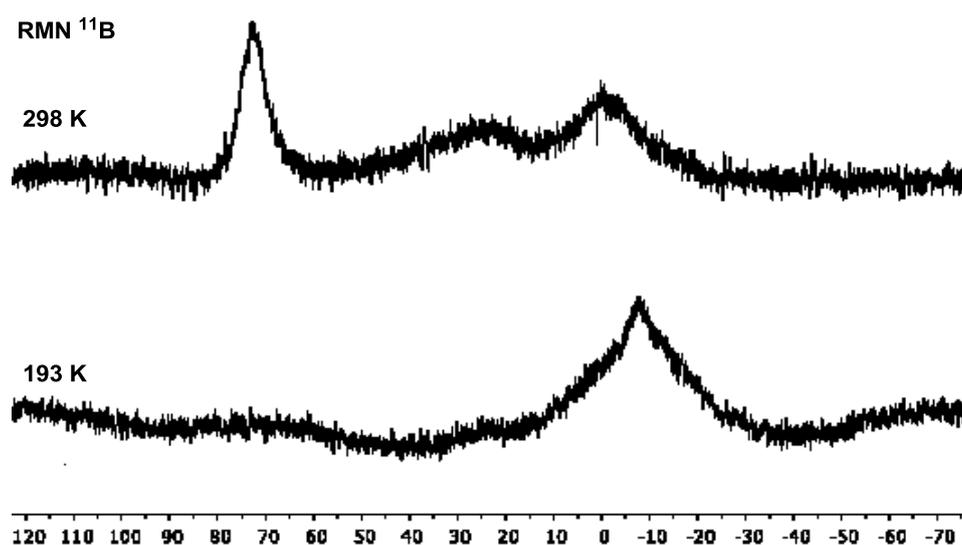


Figure 2.11 : Spectres RMN ^{11}B du FcPB 84 à 298 K et à 193 K

On peut considérer *a priori* que deux hypothèses peuvent expliquer l'émergence d'un signal large pour le phosphore le plus proche du bore du ***t*-Bu₂FcP₂B 151**. La première possibilité est l'existence d'un échange dynamique entre deux conformères : par exemple une interaction $\text{P}\cdots\text{B}$ de forme ouverte et $\text{P}\rightarrow\text{B}$ de forme fermée alternativement, (cas du **FcPB 84**) où la forme fermée apparaît à basse température en équilibre avec la forme ouverte. La seconde étant une interaction de spin nucléaire entre P_A et B_C existant malgré une forme ouverte.

La première hypothèse d'équilibre entre conformères n'est pas retenue. En effet, dans le cas d'un phénomène d'échange dynamique entre deux conformères, la modification de la température d'analyse impacterait la vitesse du phénomène d'échange et à température suffisamment basse le signal de chacun des deux conformères serait obtenu. Ce n'est pas le cas du ***t*-Bu₂FcP₂B 151** puisque, entre 220 K ($-53\text{ }^\circ\text{C}$) et 325 K ($52\text{ }^\circ\text{C}$), on observe un affinement des signaux, mais on ne voit aucun phénomène de coalescence/décoalescence **avec variation de déplacement chimique** qui alors différencierait deux espèces distinctes en équilibre (Figure 2.12).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

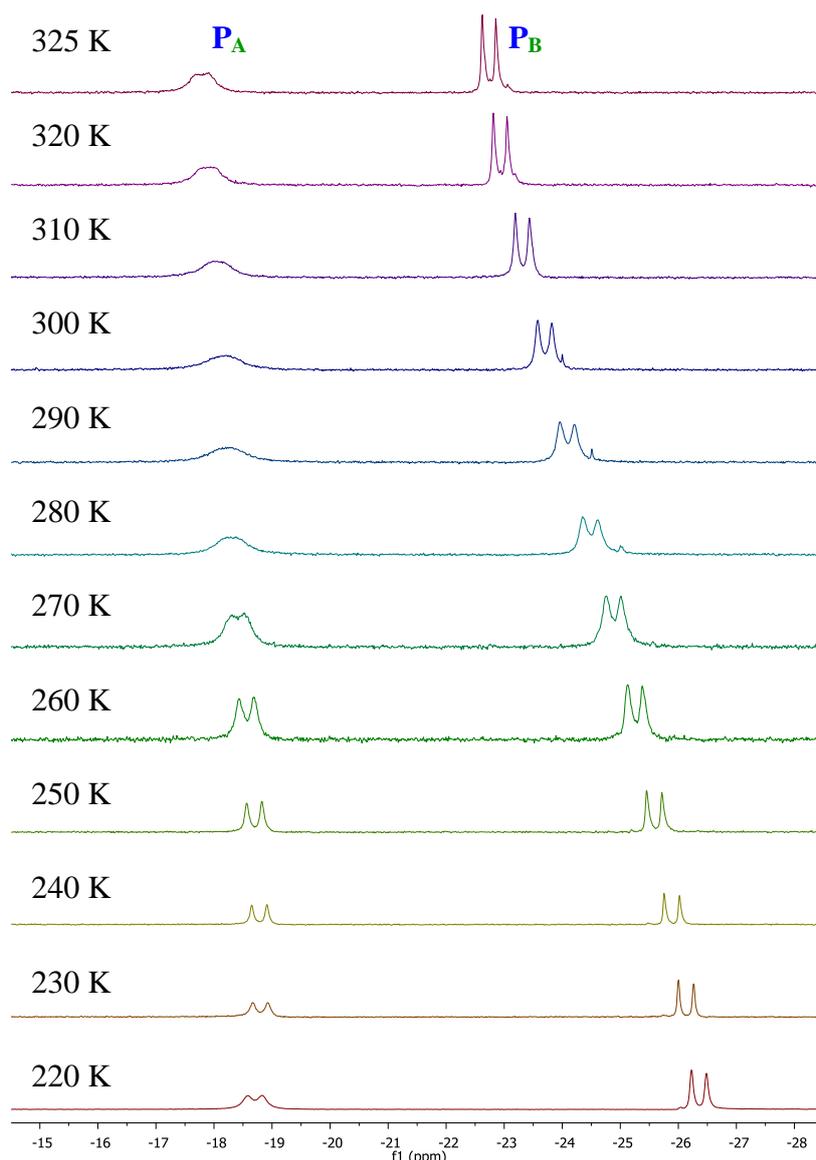


Figure 2.12 : Spectres RMN ^{31}P de 151 de 220 K à 325 K (CDCl_3 , 243 MHz)ⁱ

La relaxation quadrupolaire du bore est aussi observable depuis les spectres RMN d'autres noyaux de la même molécule tels que le ^{19}F et le ^1H .⁹⁵ Dans le cas de NaBH_4 , les deux isotopes du bore (le ^{10}B de spin nucléaire +3 et le ^{11}B de spin nucléaire $-3/2$) couplent avec le ^1H avec des constantes de couplage $^1J_{\text{HB}}$ de 27,1 et 80,5 Hz respectivement (Figure 2.13).^{95b} Les signaux résultant de ces couplages sont donc composés de $2nI+1$ raies, soit 7 et 4 raies respectivement (Figure 2.13). Le ^{10}B ayant une abondance isotopique de 20 %

ⁱ J_{PP} en Hz : 62,4 (220 K), 63,0 (230 K), 63,2 (240 K), 63,7 (250 K), 63,1 (260 K), 64,4 (270 K), 61,6 (280 K), 60,3 (290 K), 58,8 (300 K), 59,3 (310 K), 57,0 (320 K), 57,2 (325 K).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

et le ^{11}B de 80 %, le rapport entre l'intégration du signal à 7 raies et l'intégration du signal à 4 raies est de 20/80 (Figure 2.13).^{95b}

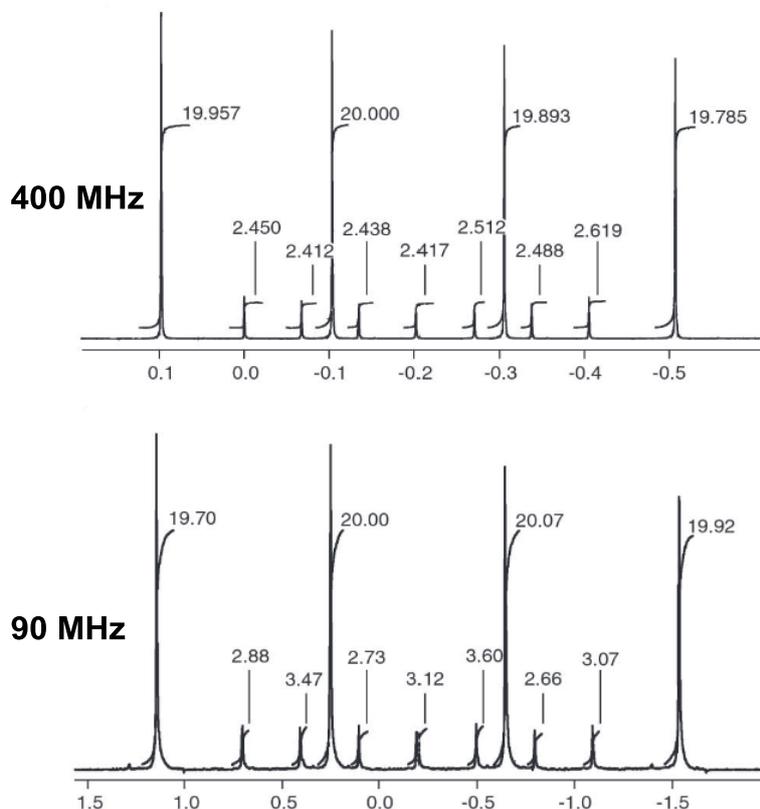


Figure 2.13 : Spectres RMN ^1H de NaBH_4 dans du D_2O à 400 et 90 MHz

En fonction de l'ordre de grandeur de \mathbf{T}_Q , le couplage de spin avec le ^{10}B et le ^{11}B peut être clairement visible, partiellement ou complètement effondré jusqu'à confusion avec la ligne de base.⁹⁴ Dans le cas de NaBH_4 dont le \mathbf{T}_Q est de 11 secondes, le couplage est bien visible (Figure 2.13).^{95b} En revanche, pour le BF_3 dont le \mathbf{T}_Q n'est que de 0,05 seconde, le couplage est bien moins visible (Figure 2.14).^{95a} En effet, le signal à 7 raies n'est plus observable et le signal à 4 raies n'est pas très bien résolu.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

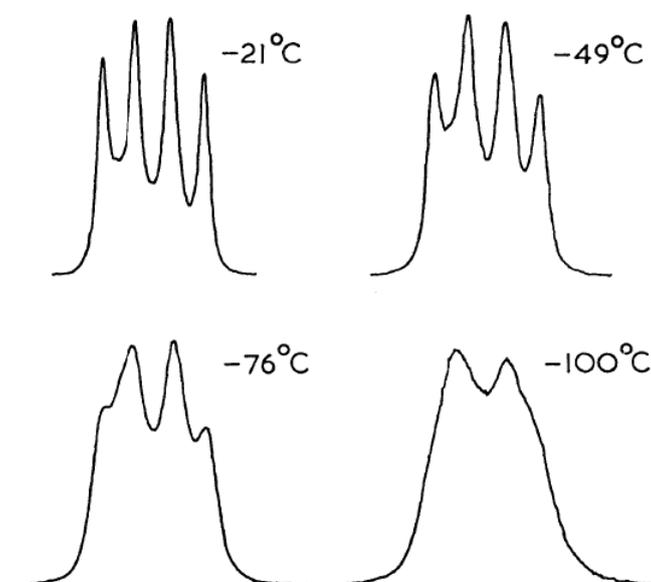


Figure 2.14 : Spectres RMN ^{19}F de BF_3 liquide à différentes températures

Or, le temps de relaxation quadrupolaire T_Q est dépendant de la température – il diminue à mesure que la température diminue – et, la largeur à mi-hauteur du signal en RMN ^{11}B étant inversement proportionnelle à T_Q , une diminution de la température entraîne une diminution du T_Q et un élargissement du signal.⁹⁴ C'est ce qui est observé pour BF_3 (Figure 2.14) où la résolution diminue à basse température.^{95a}

Les triorganoboranes ayant un T_Q encore plus faible (0,01 sec pour BEt_3), cela explique le fait que les signaux RMN ^{13}C des atomes de carbone liés aux atomes de bore soient des signaux larges ou confondus avec la ligne de base.

Dans le cas du ***t*-Bu₂FcP₂B 151**, un couplage entre **P_A** et **B_C** conduirait à un signal plus complexe. Le **P_A** couplant déjà avec **P_B**, le double signal à 7 et 4 raies serait dédoublé et le double signal résultant serait composé de 14 et 8 raies. À moins d'une excellente résolution, il n'est pas envisageable de pouvoir observer un tel signal. Le bore étant lié à trois carbones, le signal dédoublé devrait être large comme celui de BF_3 à $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 2.14).

C'est ce que l'on observe pour ***t*-Bu₂FcP₂B 151** en chauffant : T_Q augmente et le signal s'affine laissant apparaître les deux massifs. Cela est particulièrement visible en montant à 325K dans le CDCl_3 et à 360K dans un mélange toluène-*d*₈/ CDCl_3 (Figure 2.15).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

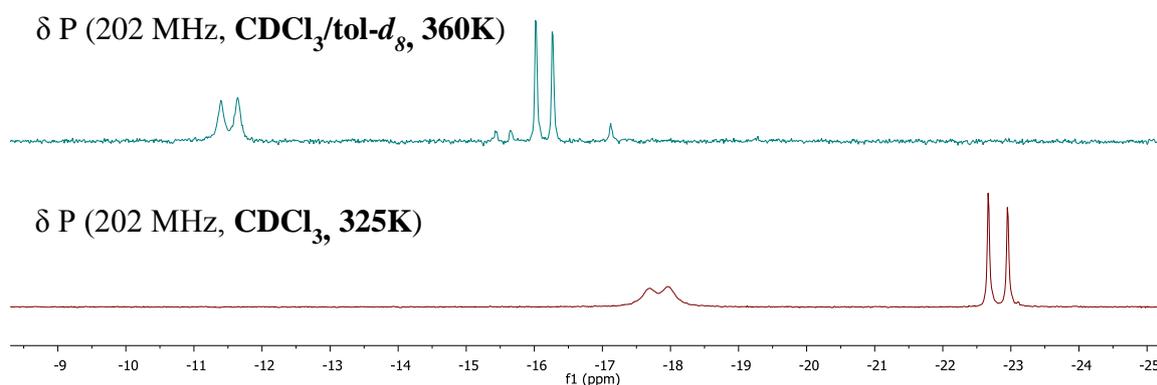


Figure 2.15 : Spectres RMN ^{31}P de 151 de 325 K à 360 K (202 MHz)ⁱⁱ

En refroidissant, le T_Q diminue et le signal s'élargit (Figure 2.12). En diminuant encore la température, le T_Q devient trop faible pour que la relaxation du bore soit visible en RMN et cela conduit à l'absence de signal en RMN ^{11}B , et le couplage $^{\text{TS}}J_{\text{PP}}$ redevient nettement observable, n'étant plus démultiplié par le bore (Figure 2.12).

Un couplage a donc lieu entre P_A et B_C au travers de la paire libre du phosphore et de la lacune du bore par recouvrement partiel des deux orbitales. Ce couplage $^{\text{TS}}J_{\text{PB}}$ démontre qu'il y a une interaction non-liante entre P_A et B_C . Cette interaction non-liante est supportée par la structure à l'état solide (Figure 2.5, Figure 2.9 et Tableau 2.1).

Nous avons donc un système d'interaction de spin à 3 centres (P_A , P_B , B_C) comme c'est le cas pour les composés **131** à **135**. Ici le troisième centre – B_C – participe au couplage malgré sa lacune électronique. Le *t*- $\text{Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151** est, à notre connaissance, le premier cas où une interaction de spin est observée impliquant une lacune électronique. Dans une interaction de spin, l'information étant transmise par les électrons, cela signifie que les deux électrons provenant de la paire libre sont suffisamment partagés avec la lacune pour que l'information de spin nucléaires $\text{P}\cdots\text{B}$ passe, mais pas suffisamment pour que l'on assiste à la formation d'une liaison dative.

Le signal large observé par Erker *et al.* en RMN ^{31}P pour son FcPB **84** (Figure 2.10)⁸³ peut trouver sa justification dans une interaction de spin entre le phosphore et le bore se transmettant au travers de la paire libre du phosphore et de la lacune électronique du bore.

ⁱⁱ J_{PP} en Hz : 57,4 (325 K), 49,5 (360 K),

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

b) Propriétés de ligands amphiphiles : la coordination au platine

En rapport avec l'état de l'art sur les interactions « acide de Lewis–métal de transition » et le concept de ligands Z,^{58e, 96} il était pertinent d'examiner la nature et la persistance de l'interaction de spin impliquant P_A , P_B et B_C dans le cas d'une coordination métallique du ligand amphiphile.

Quelques exemples de complexe de coordination de paires de Lewis avec du platine sont présentés dans le Schéma 2.39.^{3c, 43} On distingue les complexes de platine au degré d'oxydation (0) plus riches en électrons pouvant former une ou deux liaisons de coordination avec un acide de Lewis, des complexes au degré d'oxydation (II) moins riches en électrons pouvant former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (Schéma 2.39).

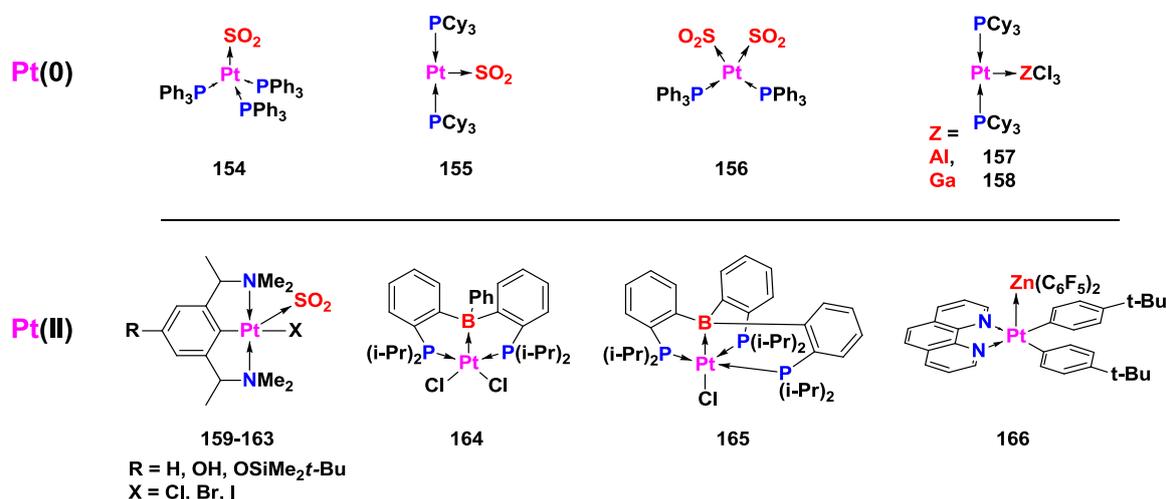


Schéma 2.39 : Quelques exemples de ligands Z avec le platine

La formation de liaisons métal–ligand Z modifie les propriétés électroniques du métal ainsi que sa géométrie,^{3c} pouvant impacter la cinétique de réactions catalytiques en accélérant par exemple l'étape d'élimination réductrice.⁹⁶

La complexation du ligand amphiphile $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151** avec un équivalent de $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ dans du DCM- d_2 conduit à la formation rapide et quantitative du complexe **151-Pt** de couleur rouge-orangé (Schéma 2.40).

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

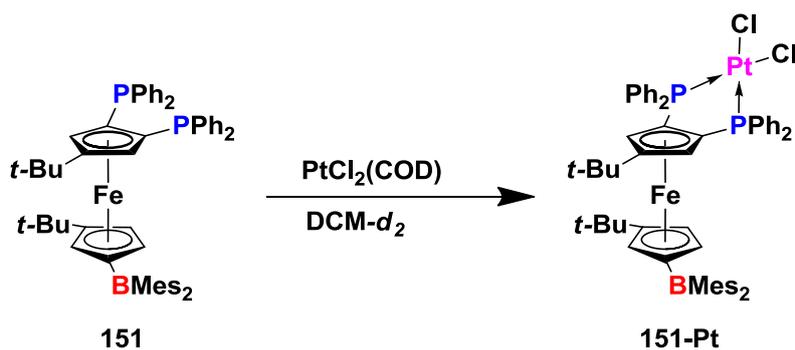


Schéma 2.40 : Complexation du FcP_2B 151 avec $Pt(II)Cl_2$

L'examen de la RMN ^{31}P en solution est particulièrement riche en informations. Parmi les isotopes du platine le ^{195}Pt , qui est présent avec 33,8 % d'abondance naturelle, possède un spin nucléaire de valeur $-1/2$. La mesure de la valeur de la constante de couplage entre le ^{31}P et le $^{195}Pt - ^1J_{PPt}$ - peut apporter diverses informations structurales et électroniques sur les complexes.^{51f}

Dans le complexe **151-Pt**, les deux noyaux phosphore sont anisochrones et couplent entre eux vraisemblablement *via* les liaisons au platine avec une constante $^2J_{PP}$ de 12 Hz (Figure 2.16). L'écart de déplacement chimique entre les deux signaux du phosphore observés à 22,0 et 21,6 ppm s'est réduit à 0,4 ppm contre 6,7 ppm pour le ligand ambiphile **151**. Le phosphore **P_A** le plus déblindé a une constante $^1J_{PPt}$ de 3654 Hz, tandis que le phosphore **P_B** le moins déblindé a une constante de couplage $^1J_{PPt}$ de 3621 Hz (Figure 2.16).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

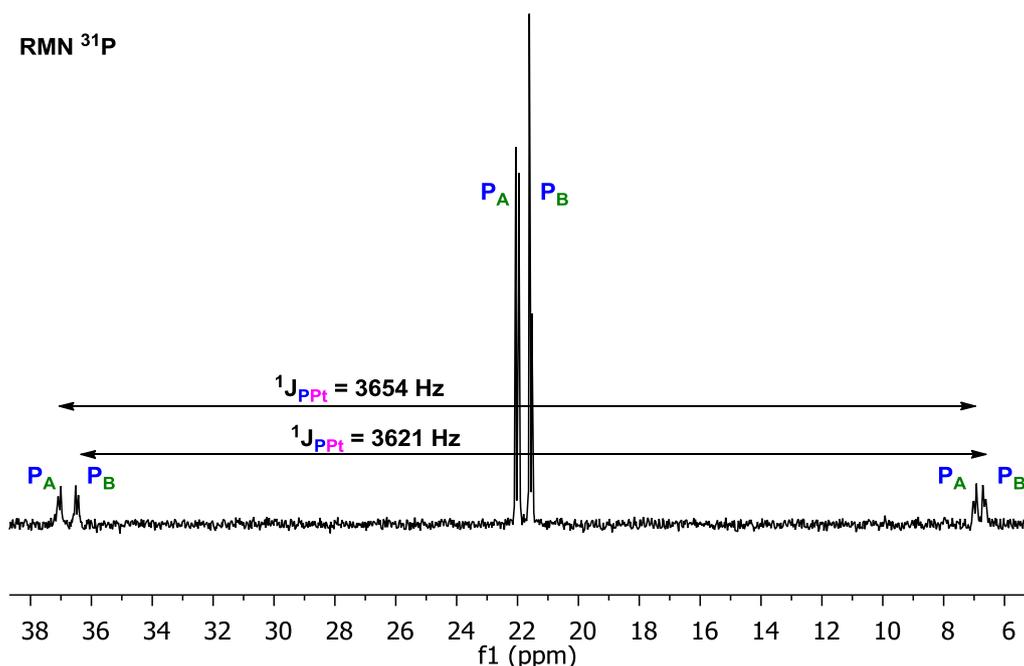


Figure 2.16 : RMN ^{31}P du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ **151** dans le DCM- d_2 à 121 MHz

Les analyses RMN ^1H et ^{13}C montrent que les deux protons du fragment $t\text{-BuCpP}_2$ des composés **151** et **151-Pt** ainsi que leur carbone respectif sont anisochrones (Tableau 2.3).

		$\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$	$\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$	$\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$	$\text{Cp}^{\text{P}}\text{-CH}$	$\text{Cp}^{\text{P}}\text{-CH}$
^1H (ppm)	151	4,88	4,58	4,11	4,38	4,11
	151-Pt	4,77	4,74	4,02	4,65	4,50
^{13}C (ppm)	151	78,61	73,15	80,53	78,61	69,70
	151-Pt	73,19	75,27	82,24	72,11	67,41

Tableau 2.3 : Comparaison de certains déplacements chimiques entre **151** et **151-Pt**

Cette différence est plus marquée pour le ligand libre – 0,27 ppm d'écart en ^1H et 8,91 ppm en ^{13}C – que pour le complexe de platine – 0,15 ppm en ^1H et 4,7 ppm ^{13}C . L'anisochronie des ^1H et ^{13}C du CpP_2 étant due à l'influence du borane du second Cp, la diminution de ce phénomène d'anisochronie lors de la complexation avec le platine(II) indique que l'influence du borane sur le CpP_2 est toujours présente mais est diminuée.

Les paires libres des atomes de phosphore étant engagées dans la complexation avec le platine, l'influence de l'atome de bore sur le platine et le phosphore pourrait être le résultat de

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

l'interaction de la lacune du bore avec la liaison entre le phosphore et le platine. Cela justifie l'anisochronie toujours observée pour les deux noyaux phosphores – et les CH du Cp^B – ainsi que par la variation de 33 Hz dans la constante de couplage $^1J_{\text{Pt}}$.

Le changement de couleur entre le ligand **151** et le complexe **151-Pt** – passant de violet à rouge-orangé – est caractérisé par un effet hypsochrome de la bande à 519 nm de **151** – $\epsilon = 820 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ – passant à 480 nm pour **151-Pt** – $\epsilon = 478 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Figure 2.17).

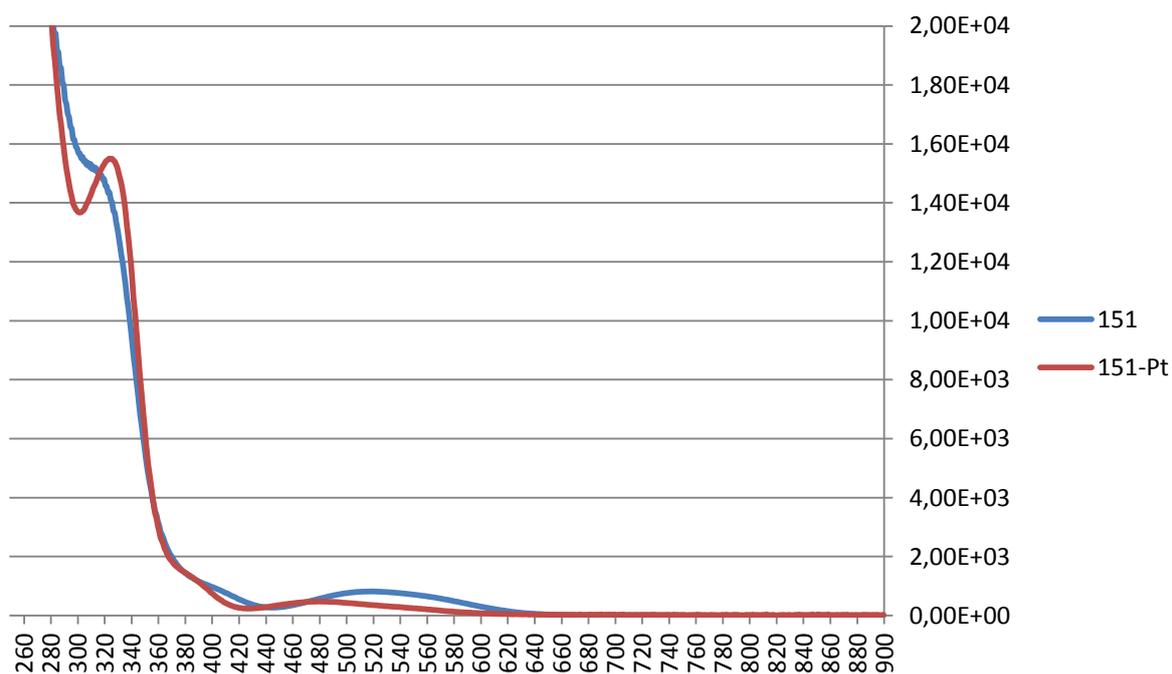


Figure 2.17 : Spectres UV de **151** et **151-Pt**. Abscisse : λ (nm). Ordonnée : ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Ce changement de couleur est d'autant plus notable que tous les ferrocènes substitués par un groupement BMe₂ que nous avons pu obtenir sont de couleur violette.ⁱⁱⁱ

Contrairement aux composés **154-166** (Schéma 2.39), l'atome de bore de **151-Pt** résonnant à 78 ppm indique que le bore n'est pas lié au platine. Malgré l'absence de cette liaison, les données RMN et UV attestent une influence du bore sur la liaison **P_A-Pt**.

ⁱⁱⁱ 575 nm pour **70 rac** et 525 nm pour **167 p-r**.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

c) Conclusion

Nous avons synthétisé trois ligands amphiphiles originaux trifonctionnels **P,P,B** articulés sur une plateforme ferrocénique en position 1,1',2- (Schéma 2.41). Comme le **FcP₃ 132**, l'anisochronie observée pour les noyaux phosphores du **t-Bu₂FcP₂B 151** est de conformation β en solution (Schéma 2.41) alors qu'il est de conformation γ à l'état solide (Schéma 2.38 et Figure 2.5). De même, l'anisochronie observée pour les phosphores du **t-Bu₂FcP₂B 152** indique que le composé est de conformation β en solution (Schéma 2.41). L'absence d'anisochronie des phosphores du **t-BuFcP₂B 153** indique que le composé est de conformation γ en solution (Schéma 2.41).

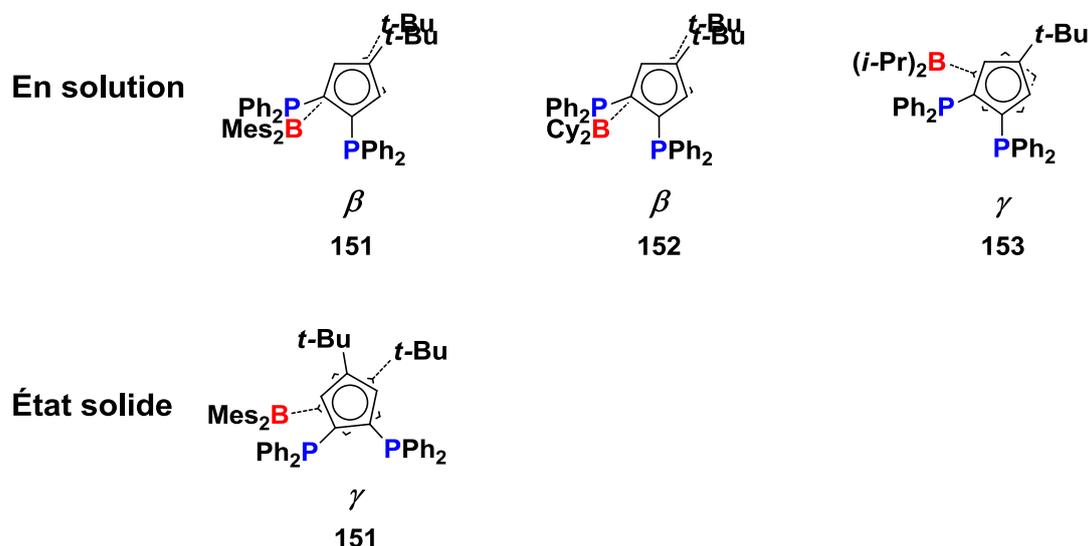


Schéma 2.41 : Conformation des **FcP₂B 151-153**

Au niveau de leurs propriétés intrinsèques, seul **151** est stable à l'air. Les **t-Bu₂FcP₂B 152** et **153** sont sensibles à la déborylation. La distance à l'état solide **P[⋯]B** pour **151** est de 4,239 Å. Les formes adduits avec neutralisation mutuelle des fonctions acide et base pour cette distance spatiale ne sont généralement pas observées.

Contrairement aux complexes de platine **154** à **166** (Schéma 2.39), avec un atome de bore résonnant à 78 ppm, l'acide de Lewis de **151-Pt** n'est pas lié au platine. Malgré l'absence de liaison platine-bore, les données RMN et UV attestent une influence du bore sur la liaison **P_A-Pt**.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

2.4.3. Synthèse de ligands amphiphiles (P,B)-ferrocéniques par assemblage

En nous inspirant de la synthèse de $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ développée par le laboratoire et la synthèse de $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$ décrite dans le premier chapitre,^{50b} nous avons synthétisé des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ par assemblages de cyclopentadiénures. Les $t\text{-BuCpB}$ étant moins réactifs que les $t\text{-BuCpP}$ – réagissant à 0 °C contre –40°C pour ces derniers –, nous avons ajouté lentement une solution diluée contenant les deux cyclopentadiénures à une solution de dichlorure de fer à température ambiante (Schéma 2.42). Cette réaction peut conduire à la formation de deux isomères de chiralités planaires différentes, que nous appellerons $p\text{-r}$ et $p\text{-m}$ (Schéma 2.42) en référence aux composés *rac* et *meso* (voir section 1.4.2).

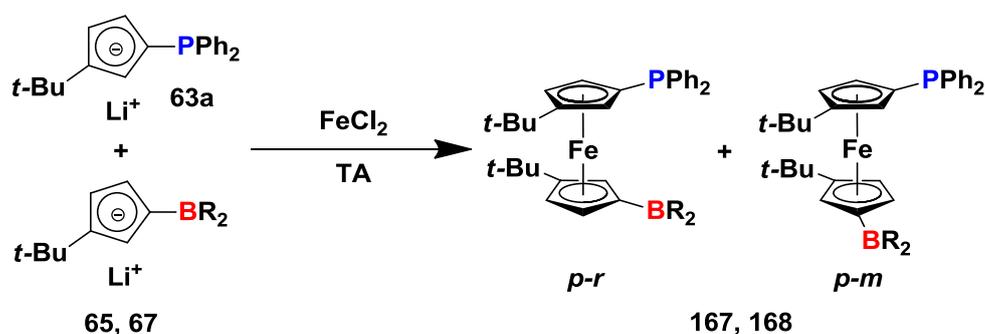


Schéma 2.42 : Voie de synthèse de $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ par assemblage

Contrairement aux polyphosphines ferrocéniques et aux $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2\text{B}$ 151-153, l'absence de sélectivité lors de l'assemblage, voire une réactivité plus rapide à température ambiante du $t\text{-BuCpP}$ 63a que celle des $t\text{-BuCpB}$ 65 et 67, conduit à la formation des ferrocènes d'assemblage symétriques $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ (169 *p-r* et 169 *p-m*, Schéma 2.43) et $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$ (70 et 71, Schéma 1.80 et Schéma 1.81). Lorsqu'il y a déborylation des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ et $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$, le $t\text{-Bu}_2\text{FcP}$ 170 et les composés 171-173 peuvent être obtenus (Schéma 2.43).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

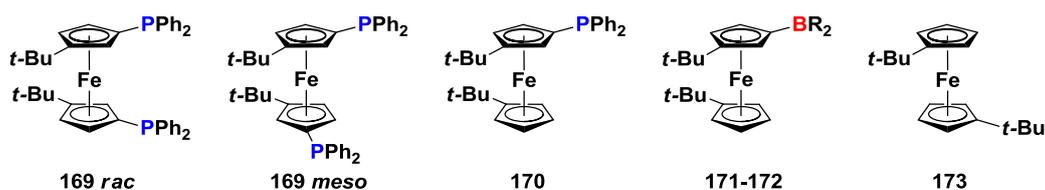


Schéma 2.43 : Coproduits lors de la synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ par assemblage

L'ajout à température ambiante d'une solution de **63a** et **65** dans du DME à une solution de dichlorure de fer dans du DME conduit à la formation des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** et **167 p-m**, ainsi que les composés d'assemblage symétrique $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ **169 rac** et **169 meso** et $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$ **70 rac** (Schéma 2.44).

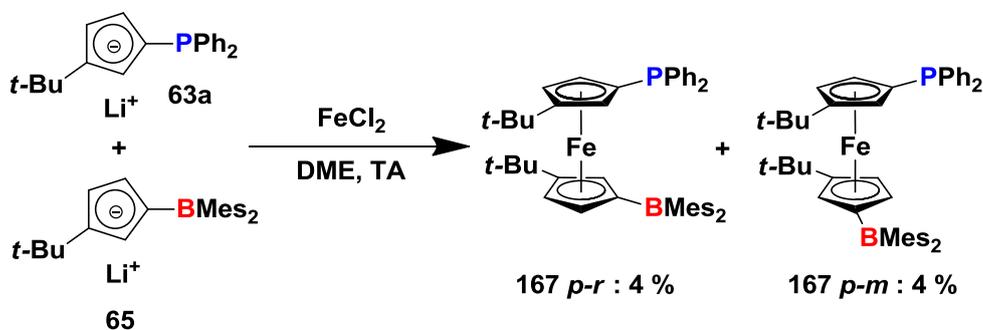


Schéma 2.44 : Synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** et **167 p-m**

Après purification par chromatographie sur silice, les $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** et **167 p-m** sont obtenus sous la forme de solides cristallins violets avec des rendements de 4 % chacun. Tout le $t\text{-Bu}_2\text{FcB}_2$ **70 rac** a pu être récupéré, représentant 13 % de rendement tandis que seule une partie des $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ **169 rac** et **169 meso** a pu être isolée avec 8 % de rendement chacun. La purification par chromatographie étant difficile du fait d'une coélution des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** et **167 p-m** et des $t\text{-Bu}_2\text{FcP}_2$ **169 rac** et **169 meso**, nous ne sommes pas parvenus à isoler d'avantage de $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$. Aucun composé issu de réactions de déborylation n'est observé lors de cette synthèse.

Ces faibles rendements permettent malgré tout d'isoler et de caractériser les $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** et **167 p-m**. La structure par diffraction de rayons X de chacun de ces deux composés est obtenue à partir de monocristaux (Figure 2.18 et Figure 2.19).

CHAPITRE 2 : Ligands ambiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

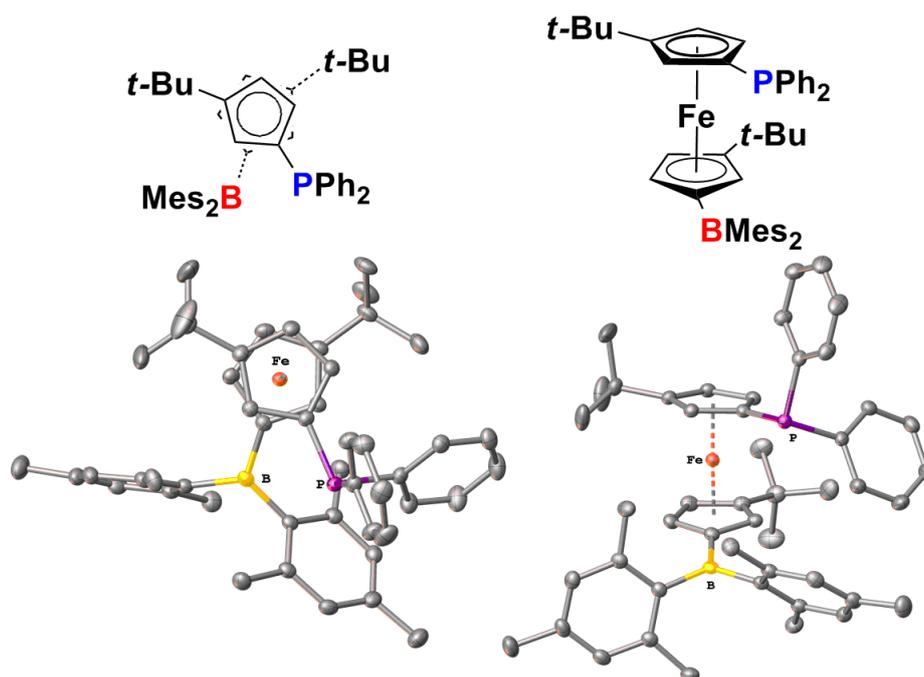


Figure 2.18 : Représentation Ortep de $t\text{-Bu}_2\text{FcPB 167 p-r}$

Le ferrocène $t\text{-Bu}_2\text{FcPB 167 p-r}$ est en conformation décalée à l'état solide avec un angle dièdre $\text{P}\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B}$ de $42,38^\circ$ (Tableau 2.4).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6689(6) Fe–Ct(2) = 1,6769(6) P···B = 4,6022(16)
Angle entre les plans des Cp (°)	7,78(4)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1) = 174,46(11) B–C(2)–Ct(2) = 166,40(12) P–C(1)–C(2) = 130,34(10) P–C(1)–C(5) = 122,83(10)
Angle dièdre (°)	P···Ct(1)···Ct(2)···B = 42,38(4)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	359,4(2)

Tableau 2.4 : Caractéristiques structurales du t-Bu₂FcPB 167 p-r

Comme nous l'avons observé pour les composés **70 rac** (Tableau 1.2) et **151** (Tableau 2.1), l'encombrement stérique des mésityles de **B** induit une déformation *exo* avec un angle B–C–Ct de 166,40 ° (Tableau 2.4).

Le C(1) du Cp portant la phosphine du **t-Bu₂FcPB 167 p-r** présente une déformation rapprochant la fonction phosphine de la fonction borane avec des angles P–C–C de 130,34 ° et 122,83 ° (Tableau 2.4). Les contraintes stériques des fonctions phosphine et borane modifient fortement le parallélisme des plans des Cp avec un angle de 7,78 ° (Tableau 2.4).

L'angle de pyramidalisation de **B** est de 359,4 °, compris entre ceux du **t-Bu₂FcB₂ 70 rac** (359,9 et 359,8 °, Tableau 1.2) et celui du **t-Bu₂FcP₂B 151** (359,1 °, Tableau 2.1) ; la distance P···B de 4,602 Å, et l'absence d'élargissement du signal RMN ³¹P indiquent qu'il n'y a pas d'interaction entre la phosphine et le borane.

Comme pour l'isomère **167 p-r**, le ferrocène **t-Bu₂FcPB 167 p-m** (Figure 2.19) est en conformation décalée à l'état solide avec un angle dièdre de P···Ct(1)···Ct(2)···B de 90,00 ° (Tableau 2.5). Cet angle dièdre plus grand que pour l'isomère **167 p-r** a pour conséquence d'éloigner le phosphore du bore avec distance P···B de 5,651 Å (Tableau 2.5).

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

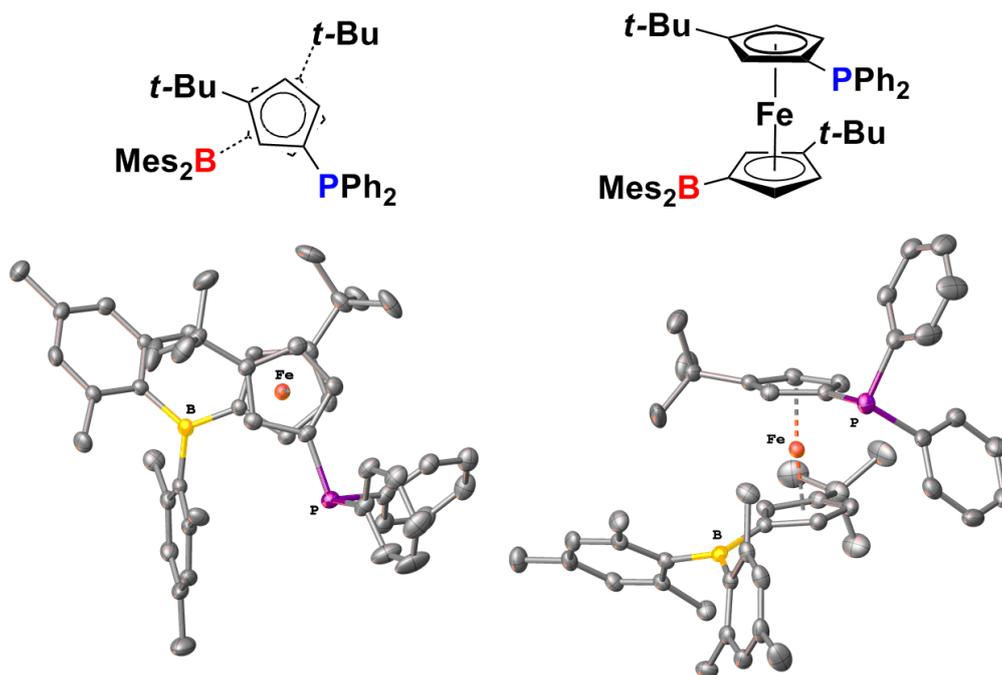


Figure 2.19 : Représentation Ortep de *t-Bu*₂FcPB 167 *p-m*

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6792(13) Fe–Ct(2) = 1,6701(13) P···B = 5,651(3)
Angle entre les plans des Cp (°)	8,59(8)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1) = 174,96(19) B–C(2)–Ct(2) = 166,0(2) P–C(1)–C(2) = 122,3(2) P–C(1)–C(5) = 131,1(2)
Angle dièdre (°)	P···Ct(1)···Ct(2)···B = 90,00(8)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	359,4(2)

Tableau 2.5 : Caractéristiques structurales du *t-Bu*₂FcPB 167 *p-m*

Comme nous l'avons observé pour les composés **70** *rac* (Tableau 1.2), **151** (Tableau 2.1) et **167** *p-r* (Tableau 2.4), l'encombrement stérique des mésityles du bore du *t-Bu*FcPB **167** *p-m* induit une déformation *exo* avec un angle B–C–Ct de 166,0 ° (Tableau 2.5).

Comme pour **167** *p-r* (Tableau 2.4), le C(1) du Cp portant la phosphine du *t-Bu*₂FcPB **167** *p-m* présente une déformation rapprochant la fonction phosphine de la fonction borane

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

avec des angles P–C–C de 122,3 ° et 131,1 ° (Tableau 2.5). La répulsion stérique des fonctions phosphine et borane responsables de ces déformations modifie fortement le parallélisme des plans des Cp avec un angle de 8,59 ° (Tableau 2.5).

L'angle de pyramidalisation de **B** de 359,7 ° (Tableau 2.5) confirme, avec la distance et la distance P···B et l'absence d'élargissement du signal RMN ³¹P, l'absence d'interaction entre la phosphine et le borane.

Tandis que la structure *t*-Bu₂FcPB *p-m* conduit à des fonctions phosphine et borane plus éloignées avec une distance P···B de 5,651 Å (Tableau 2.5) et un angle dièdre P···Ct(1)···Ct(2)···B de 90,00 ° (Tableau 2.5), la structure *t*-Bu₂FcPB *p-r* permet un rapprochement de ces fonctions éloignées avec une distance P···B de 4,602 Å (Tableau 2.4) et un angle dièdre P···Ct(1)···Ct(2)···B de 42,38 ° (Tableau 2.4).

Aucun élargissement des signaux RMN ³¹P de **167 p-r** et de **167 p-m** n'est observé et les valeurs des déplacements (respectivement –18,0 et –18,4 ppm) indiquent que les phosphines ne subissent pas de modification due à la présence du borane sur le second Cp.

L'ajout d'une solution d'un équivalent de **63a** et de 0,9 équivalent de **67** dans le DME à une solution de dichlorure de fer dans le DME à température ambiante pendant 30 h suivi d'une extraction à l'hexane conduit à la formation d'un mélange de ferrocènes sous la forme d'une huile marron-rouge (Schéma 2.45).

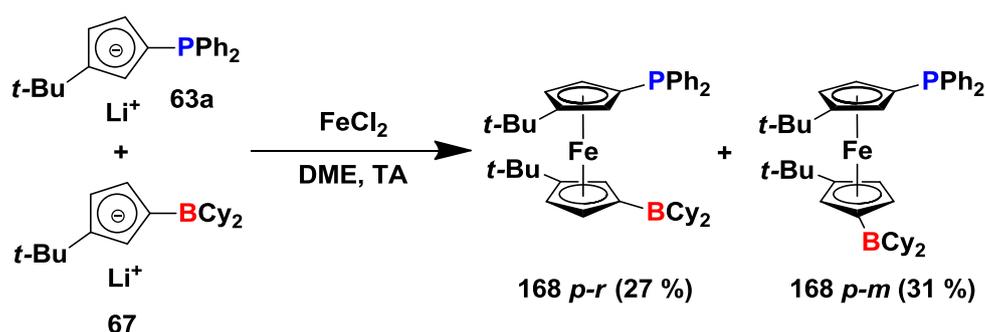


Schéma 2.45 : Synthèse des *t*-Bu₂FcPB **168 p-r** et **168 p-m**

L'analyse par RMN ³¹P permet d'observer la formation des *t*-Bu₂FcPB **168 p-r** et **168 p-m** avec des rendements respectifs de 27 et 31 %. Les *t*-Bu₂FcP₂ **169 rac** et **169 meso** sont aussi formés par assemblage symétrique de deux cyclopentadiénures **63a** avec des rendements respectifs de 12 et 7 %. Le *t*-Bu₂FcP **170** résultant de la déborylation du *t*-BuCpB **67** et des

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

***t*-Bu₂FcPB 168** est obtenu avec un rendement de 5 %. Enfin le ***t*-Bu₂FcB₂ 71** ainsi que ses analogue déborylés **172** et **173** sont obtenus pour un rendement global de 18 %.

Cette huile n'a pu être ni cristallisée ni précipitée, les groupements cyclohexyles apportant une grande solubilité aux composés. Malgré de nombreux essais de purification par chromatographie – sous atmosphère inerte – sur silice ou alumine, aucune méthode n'a permis d'isoler les composés **168 *p-r*** et **168 *p-m***. Bien que la séparation des composés soit meilleure sur alumine activée que sur silice activée, une élution très rapide est nécessaire pour éviter la dégradation des composés sur le support. Et même si cette élution est effectuée rapidement avant dégradation, les composés isolés se dégradent en quelques secondes après chromatographie ne permettant pas d'isoler les ***t*-Bu₂FcPB 168 *p-r*** et **168 *p-m***.

La synthèse des ***t*-Bu₂FcP₂B₂** et des ***t*-Bu₂FcP₃B** par assemblage n'a pas pu être achevée en raison d'une trop grande sensibilité des ***t*-BuCpPB** lors de l'étape de déprotonation : de meilleures conditions de déprotonation doivent être mises au point afin de pouvoir accéder à ces nouvelles structures ferrocéniques.

La synthèse de ***t*-Bu₂FcP₂B** par assemblage a permis d'obtenir trois nouveaux composés dont deux ont été isolés et caractérisés. Cette nouvelle plateforme ferrocénique a permis d'observer un nouveau type d'interaction de spin qui passe par une paire libre et une lacune électronique. Cette nouvelle interaction de spin doit être étudiée, et des travaux de modélisation permettraient de visualiser le chemin de transmission de spin nucléaire.

Enfin, la synthèse de ***t*-Bu₂FcPB** par assemblage n'étant pas sélective et la séparation des différents composés étant délicate et pouvant conduire à une déborylation des ***t*-Bu₂FcPB**, nous nous sommes tournés vers une autre voie de synthèse, décrite dans la section suivante.

CHAPITRE 2 : Ligands amphiphiles ferrocéniques obtenus par assemblage de cyclopentadiénures

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

3.1. Difonctionnalisation de la plateforme ferrocénique dans la bibliographie

Dans les paires de Lewis ferrocéniques homoannulaires, présentées dans la section précédente (Schéma 2.8 à Schéma 2.15), la flexibilité du squelette ferrocénique n'influe pas sur la structure de la paire de Lewis. En revanche, les paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires (Schéma 2.16 à Schéma 2.18) permettent une multitude de conformations pour la paire de Lewis grâce à : la rotation des Cp – mesurée par exemple par l'angle dièdre entre les hétéroatomes des fonctions acide et base de Lewis –, la distance entre les centroïdes (Ct) des Cp, et la modification de leur parallélisme (Schéma 3.1).

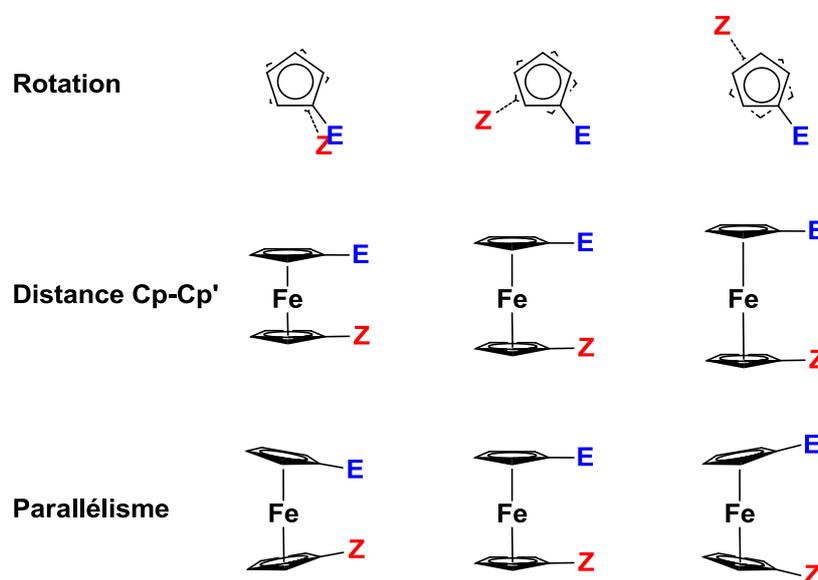


Schéma 3.1 : Arrangements spécifiques des paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires

Parmi les paires de Lewis ferrocéniques hétéroannulaires 112-115 (Schéma 2.16), deux structures à l'état solide ont été rapportées avant ou pendant nos travaux,^{70, 86a} et certaines caractéristiques structurales sont présentées dans le Tableau 3.1.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

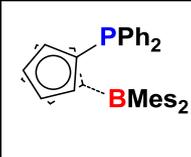
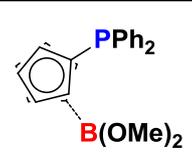
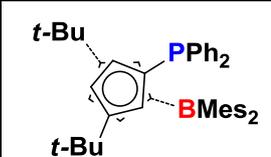
				
		FcPB 112	FcPB 113	<i>t</i>-Bu₂FcPB 167 <i>p-r</i>
Distances (Å)	Fe–Ct(1)	1,647	1,644	1,6689(6)
	Fe–Ct(2)	1,662	1,644	1,6769(6)
	P···B	4,876	4,982	4,6022(16)
Angles entre les plans des Cp (°)		7,73	3,06	7,78(4)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1)	172,2	177,9	174,46(11)
	B–C(2)–Ct(2)	171,9	167,8	166,40(12)
Angles dièdres (°)	P···Ct(1)···Ct(2)···B	57,80	87,15	42,38(4)
Angles de pyramidalisation du bore (°)		359,7	359,9	359,4(2)

Tableau 3.1 : Caractéristiques structurales des FcPB 112 et 113 et *t*-Bu₂FcPB 167 *p-r*

En comparant les caractéristiques structurales du **FcPB 112** avec le ***t*-Bu₂FcPB 167 *p-r*** (Figure 2.18 et Tableau 2.4), on observe que l'ajout des deux *tertio*-butyles résulte en un rapprochement de la phosphine et du borane, avec une distance P···B plus courte (4,6022 contre 4,876 Å) et un angle dièdre P···Ct···C···B plus faible (42,38 contre 57,80 °) (Tableau 3.1). On n'observe pas de modification importante de la distance Cp–Cp' ni de l'angle entre les plans des Cp (Tableau 3.1).

Les substituants de la phosphine et du borane ont aussi une influence sur ces caractéristiques. Ainsi, pour le **FcPB 113**, le borane est moins acide et est stabilisé par des substituants électrodonneurs, ce qui permet une structure à l'état solide avec une déformation moins importante de la plateforme ferrocénique et un éloignement de la phosphine et du borane de 4,982 Å (Tableau 3.1).

Aucun groupement additionnel sur le ferrocène n'apportant de contrainte conformationnelle, les composés **FcPB 112-114** et le **FcNB 115** peuvent vraisemblablement adopter plus facilement différentes conformations en solution.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Un éloignement trop important des fonctions acide et base de Lewis n'est pas favorable à une réactivité de type FLP (Schéma 2.3 et Schéma 2.4) : rapprocher suffisamment les groupes fonctionnels pour permettre la réactivité de type FLP peut être coûteux en énergie.

L'introduction d'une contrainte conformationnelle sur le squelette ferrocénique – telle que des *tertio*-butyles – peut être une solution permettant de réduire la barrière d'activation nécessaire pour atteindre l'état de transition. Si les données structurales à l'état solide ne reflètent pas forcément la conformation adoptée en solution, elles nous renseignent sur un des *minima* d'énergie de ces composés. On en déduit ainsi qu'un des *minima* d'énergie peut se trouver avec un angle dièdre P··Ct··Ct··B compris entre 55 et 90 °. L'introduction de *tertio*-butyles pour contraindre la structure permet un minimum d'énergie avec un angle dièdre P··Ct··Ct··B inférieur à 45 °.

L'introduction de cette contrainte conformationnelle en ayant recours à une méthode de synthèse par assemblage ne s'étant pas montrée très performante (voir section 2.4), nous nous sommes orientés vers la synthèse de **FcEZ** par fonctionnalisation de la plateforme ferrocénique (Schéma 2.17 à Schéma 2.18).

Nous avons ainsi ciblé la synthèse de deux types de structures ferrocéniques contraintes par des groupements *tertio*-butyle : les ***t*-Bu₂FcPB** et les ***t*-Bu₂FcNB** (Schéma 3.2).

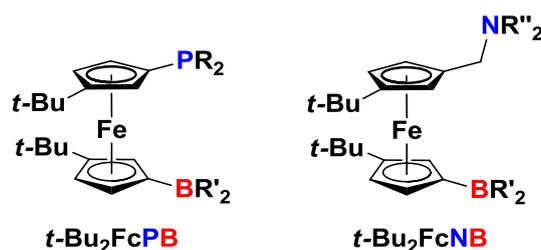


Schéma 3.2 : Structures **FcEZ** ciblées

La voie de synthèse des **FcPB 112-114** (Schéma 2.17) nécessitant la fonctionnalisation sélective du 1,1'-dibromoferrocène **93** (**FcBr₂**), nous nous sommes intéressés à la synthèse de ce **FcBr₂**. La synthèse du **FcBr₂ 93**, développée par Dong *et al.*,^{85a, 97} a été améliorée par Jahn *et al.* (Schéma 3.3).⁹⁸

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

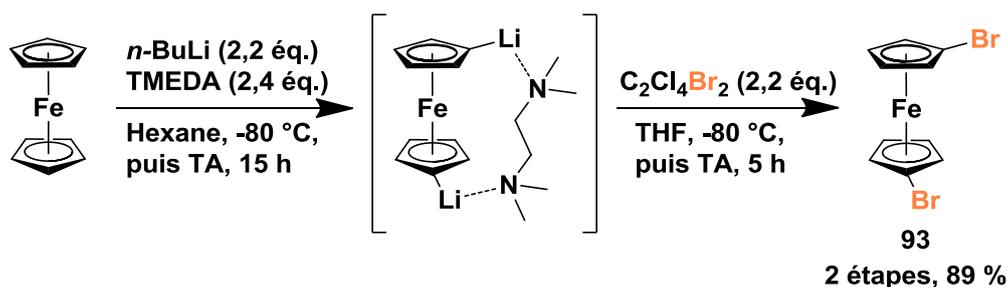


Schéma 3.3 : Synthèse du FcBr_2 93

L'ajout d'une solution, constituée de 2,2 équivalents de n -butyl lithium et de 2,2 équivalents de TMEDA, à du ferrocène dans de l'hexane à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ conduit à la précipitation de l'intermédiaire réactionnel dilithié. Le surnageant est retiré et remplacé par du THF, puis du dibromotétrachloroéthane ($\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$) est ajouté à $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Après traitement et précipitation dans le MeOH, le FcBr_2 93 est obtenu avec un rendement global de 89 % (Schéma 3.3).

3.1.1. Synthèse de FcN_2 par fonctionnalisation du ferrocène

La stabilité des ferrocènes directement liés à une amine étant très limitée,⁹⁹ le développement d'amines ferrocéniques avec un espaceur méthylène a été préféré.¹⁰⁰ À partir des travaux de Pélinski *et al.* sur l'amination réductrice du diformylferrocène,¹⁰¹ notre laboratoire a développé la synthèse de bis(aminométhyl)ferrocènes (Schéma 3.4).¹⁰²

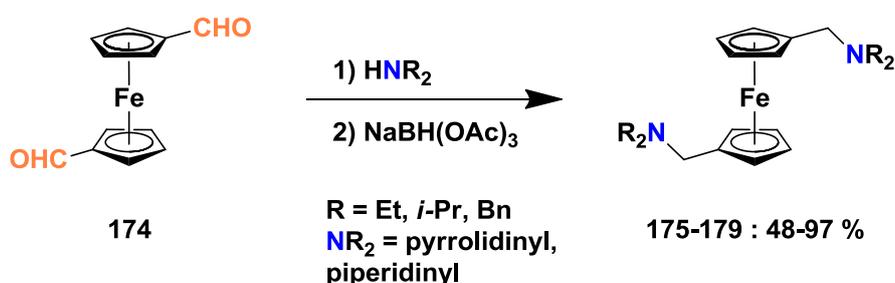


Schéma 3.4 : Synthèse de bis(aminométhyl)ferrocènes par amination réductrice

La synthèse du $\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 174 rapportée par Fillebeen-Khan *et al.*,¹⁰³ a été effectuée dans notre laboratoire avec un rendement de 71 % (Schéma 3.5).^{102a}

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

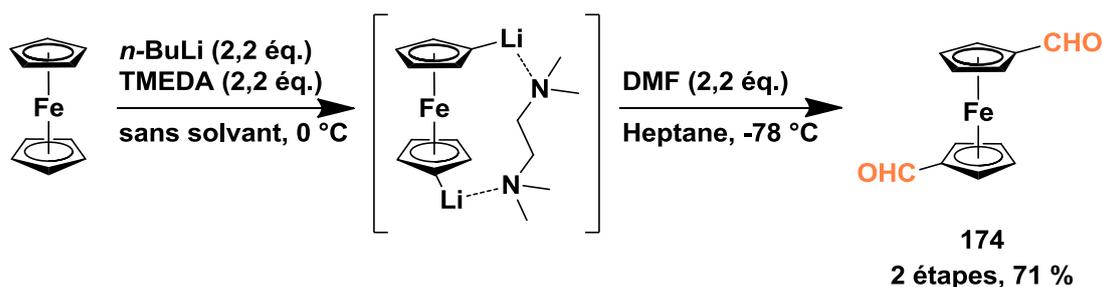


Schéma 3.5 : Synthèse du $\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 174

3.1.2. Synthèse de $t\text{-Bu}_2\text{FcN}_2$ par fonctionnalisation du ferrocène

La synthèse du $\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 174 (Schéma 3.5) a été étendue par notre laboratoire aux ferrocènes substitués par deux groupements *tertio*-butyle où le $t\text{-Bu}_2\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 180 *rac* est obtenu avec le coproduit 181 issu de la monofonctionnalisation (Schéma 3.6).^{102a} Une purification par chromatographie sur silice est nécessaire afin d'isoler le $t\text{-Bu}_2\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 180 *rac* avec un rendement de 76 % (Schéma 3.6).^{102a}

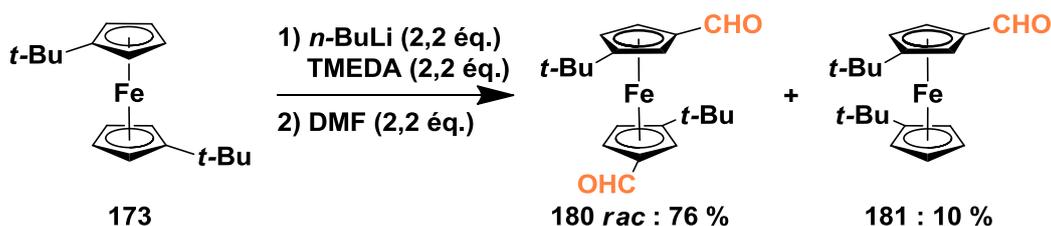


Schéma 3.6 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 180 *rac*

L'amination réductrice du $t\text{-Bu}_2\text{Fc}(\text{CHO})_2$ 180 *rac* avec la diéthylamine, la dibenzylamine, la pyrrolidine et la pipéridine a conduit aux $t\text{-Bu}_2\text{FcN}_2$ 182-185 avec des rendements compris entre 70 et 84 % (Schéma 3.7).^{102a, 102c}

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

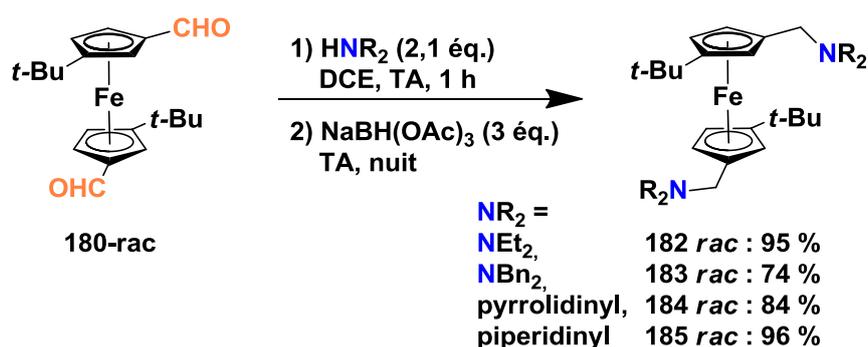


Schéma 3.7 : Synthèse des *t*-Bu₂FcN₂ 182-185

La diastéréosélectivité lors de la dilithiation du *t*-Bu₂Fc 173 (Schéma 3.6) a été rapportée par Lentz *et al.* lorsqu'ils ont synthétisé le *t*-Bu₂FcI₂ 187 *rac* via le dérivé stannique 186 (Schéma 3.8).¹⁰⁴

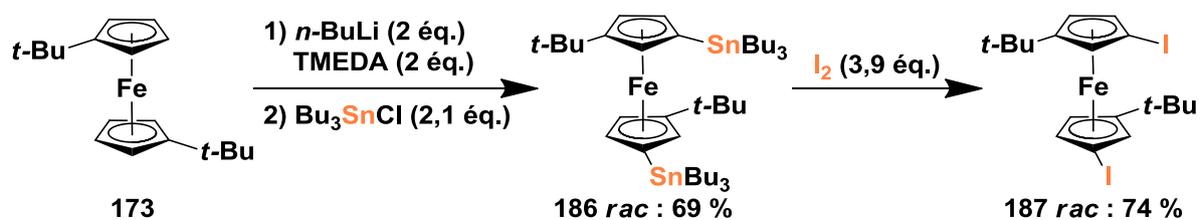


Schéma 3.8 : Fonctionnalisation diastéréosélective du *t*-Bu₂Fc 173

Le *t*-Bu₂FcI₂ 187 *rac* est un composé intéressant pour la fonctionnalisation du ferrocène, mais sa synthèse en trois étapes, nécessitant l'usage de dérivés de l'étain connus pour leur toxicité, diminue son intérêt.

En s'inspirant des voies de synthèse des FcPB 112-114 (Schéma 2.17) et des *t*-Bu₂FcN₂ 182-185 (Schéma 3.7), nous avons développé une voie diastéréosélective d'hétérodifonctionnalisation du 1,1'-di(*tert*-butyl)ferrocène 173 (*t*-Bu₂Fc) (Schéma 3.9).¹⁰⁵

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

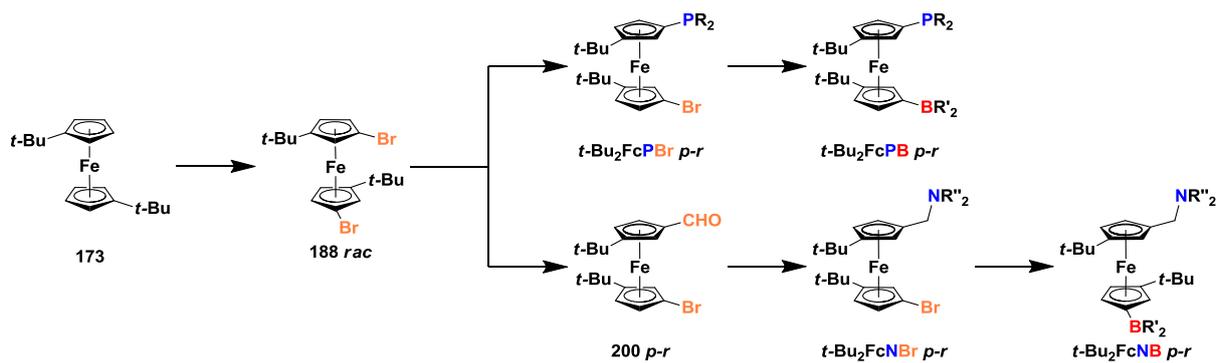


Schéma 3.9 : Voie de synthèse des *t*-Bu₂FcPB et *t*-Bu₂FcNB par fonctionnalisation

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

3.2. Nouveaux ligands ambiphiles (P,B)-ferrocéniques

3.2.1. Mode de synthèse

La première étape de la voie de synthèse des *t*-Bu₂FcPB consiste en la dilithiation du *t*-Bu₂Fc **173** par 2,3 équivalents de *tertio*-butyl lithium en présence de 2,4 équivalents de TMEDA dans le pentane à -60 °C. Le complexe intermédiaire (*attention : pyrophorique*) **189 rac** précipite et est isolé par filtration avec un rendement de 76 %. Le *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** est obtenu avec 85 % de rendement par un double échange halogène-lithium réalisé par l'ajout de 2,6 équivalents de 1,1,2,2-tétrabromoéthane dans l'éther diéthylique à -80 °C (Schéma 3.10). Le rendement de cette séquence réactionnelle en deux étapes étant de 85 % (Schéma 3.10), il est supérieur à celui obtenu par Jahn en l'absence de substituants sur le ferrocène (Schéma 3.3).⁹⁸

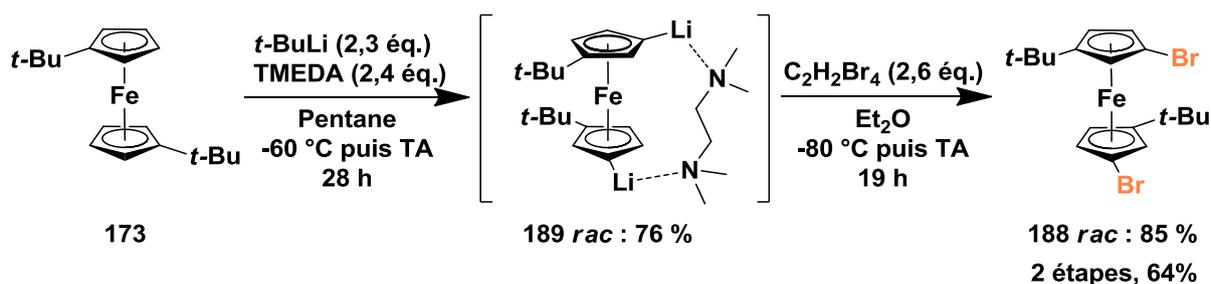


Schéma 3.10 : Difonctionnalisation du *t*-Bu₂Fc **173**

Comme observé lors de la synthèse des *t*-Bu₂Fc(CHO)₂ **180** et *t*-Bu₂FcI₂ **187** (Schéma 3.6 et Schéma 3.8), la synthèse du *t*-Bu₂FcBr₂ **188** est diastéréosélective conduisant à la formation exclusive de l'isomère *rac*. La conformation *rac* du *t*-Bu₂FcBr₂ **188** est confirmée par diffraction de rayons X (Figure 3.1). La diastéréosélectivité de cette réaction permet la synthèse de composés de chiralité planaire en s'affranchissant de la purification de diastéréoisomères *rac* et *meso*. Contrairement à la voie de synthèse par assemblage étudiée dans la section précédente (voir section 2.4.3), cette voie de synthèse par fonctionnalisation ne donne pas accès au composé achiral *meso*.

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

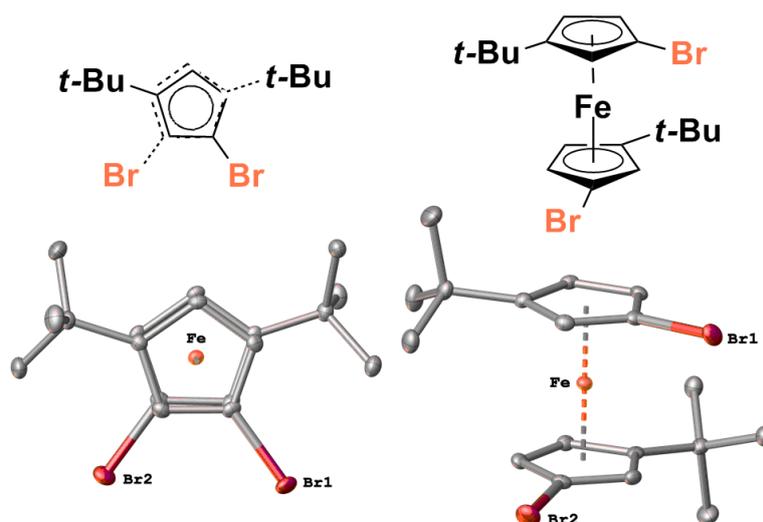


Figure 3.1 : Représentation Ortep du $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac**

Le ferrocène $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac** est en conformation éclipsée à l'état solide avec un angle dièdre $\text{Br}(1)\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{Br}(2)$ de $72,05^\circ$ (Tableau 3.2).

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6533(10)
	Fe–Ct(2) = 1,6538(11)
	Br(1)⋯Br(2) = 5,0000(4)
Angle entre les plans des Cp (°)	0,97(17)
Angles (°)	Br(1)–C(1)–Ct(1) = 177,22(17)
	Br(2)–C(6)–Ct(2) = 176,11(10)
Angle dièdre (°)	Br(1)⋯Ct(1)⋯Ct(2)⋯Br(2) = 72,05(3)

Tableau 3.2 : Caractéristiques structurales du $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac**

Le squelette ferrocénique ne subit pas de déformation avec des distances Fe–Ct usuelles et des Cp parallèles. En revanche, une répulsion a lieu entre le brome riche en électron et le fer, induisant une déformation des liaisons Br–C *exo* avec des angles B–C–Ct de $177,22^\circ$ et $176,11^\circ$ (Tableau 3.2).

Cette synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac** réalisée à l'échelle de 26 mmol avec un rendement de 85 % (Schéma 3.10) pose des difficultés de reproductibilité. En effet, dans des conditions apparemment identiques – nombre d'équivalents, concentration et température –, le rendement obtenu peut chuter vers 50 %.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Lors de la dibromation, le composé monobromé *t*-Bu₂FcBr **190** et le *t*-Bu₂Fc **173** sont récupérés et leur proportion semble dépendre significativement de l'échelle de la réaction à concentrations de réactifs voisines.

En effet, à l'échelle de 0,52 mmol, le *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** est formé avec un rendement de 93 % et le *t*-Bu₂FcBr **190** avec un rendement de 7 %, le *t*-Bu₂Fc **173** n'étant pas observé. Au contraire à l'échelle de 30 mmol et dans des conditions reproductibles, le *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** est formé avec un rendement de seulement 49 %, le *t*-Bu₂FcBr **190** avec un rendement de 27 % et le *t*-Bu₂Fc **173** avec un rendement de 24 % (Tableau 3.3).

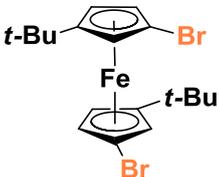
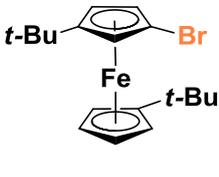
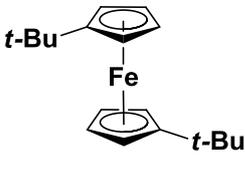
Échelle	 188 rac	 190	 173
0,52 mmol	93	7	
30 mmol	49	27	24

Tableau 3.3 : Proportions des composés 188 rac, 190 et 173

Une purification par recristallisation est plus difficilement réalisable lorsque les proportions de **190** et **173** sont trop importantes, étant donné que l'agent de bromation 1,1,2,2-tétrabromoéthane ne peut être éliminé que lors de la recristallisation. Une bonne pureté du *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** est nécessaire, car les coproduits éventuellement engendrés par **190** lors de l'étape suivante sont difficilement écartés.

Pour surmonter cette limitation, nous avons développé, avec l'aide du Pr. D. Lucas et de son groupe d'électrochimie (Dr. C. Devillers et Mme S. Fournier, ICMUB, Dijon), une méthode de purification électrochimique du *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac**. Ainsi, les deux dérivés du ferrocène **190** et **173** sont oxydés sélectivement en ferriciniums dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium. Une oxydation d'une durée de 7 h permet de purifier un mélange contenant 14,5 mmol du *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** (Schéma 3.11).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

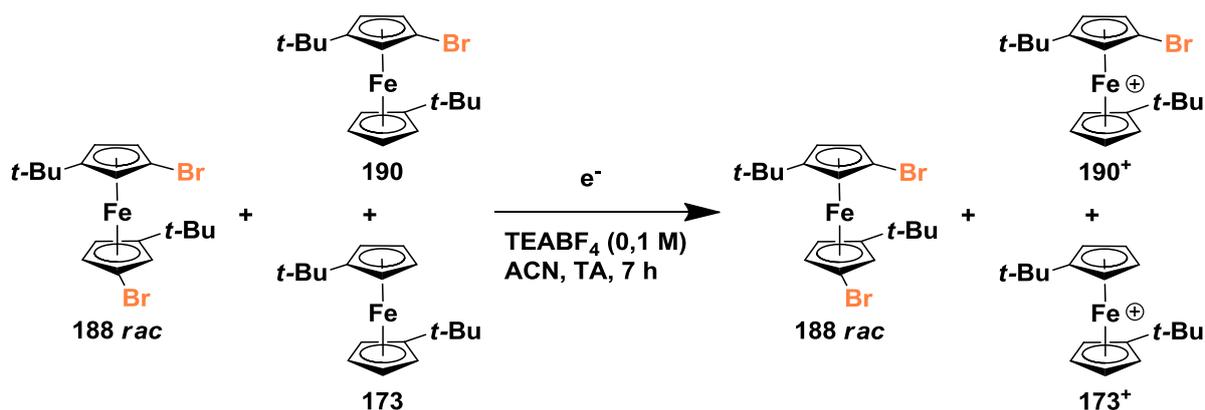


Schéma 3.11 : Purification électrochimique de **188 rac**.

Après extraction au pentane permettant d'éliminer les ferriciniums **190⁺** et **173⁺**, l'huile contenant **188** et la quantité non oxydée de **190** dans un ratio 99/1, ainsi que l'agent de bromation, est recristallisée dans du MeOH donnant le ***t*-Bu₂FcBr₂ 188 rac** avec un rendement de 73 % pour une pureté de 98 %.^{iv} Les problèmes liés aux coproduits engendrés par la présence de ***t*-Bu₂FcBr 190** lors de la synthèse et la purification des ***t*-Bu₂FcPBr 191-193** (Schéma 3.12, Schéma 3.13 et Schéma 3.14) sont ainsi éliminés.

À partir du ferrocène bifonctionnalisé **188 rac**, nous avons procédé à l'insertion d'un premier groupement phosphino par une séquence similaire à celle décrite par le groupe de D. Bourissou (Schéma 2.17).⁷⁰ L'échange halogène-lithium d'un seul des deux atomes de brome conduisant à l'intermédiaire de type **J** (Schéma 3.12) est permis par contrôle de la température de la réaction. L'ajout d'un équivalent de *n*-butyl lithium à -30 °C à une solution de **188 rac** dans le THF suivi par l'ajout de chlorodiphénylphosphine a ainsi conduit au ***t*-Bu₂FcPBr 191 *p-r*** isolé après chromatographie sur silice avec un bon rendement de 71 % (Schéma 3.12).

^{iv} Le rendement de 73 % correspond au rendement issu de la purification par voie électrochimique puis recristallisation.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

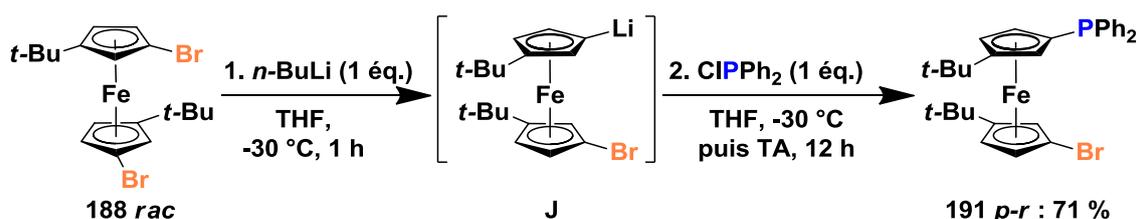


Schéma 3.12 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPBr **191 p-r**

Le déplacement chimique en RMN ³¹P de -18,7 ppm est conforme à une diphenylphosphine ferrocénique. Les signaux en RMN ¹H correspondants aux protons du Cp^{Br} résonnent à 4,30, 4,18 et 3,76 ppm et ceux du Cp^P à 4,08, 4,00 et 3,98 ppm.

Dans des conditions similaires, l'analogue di(*iso*-propyl)phosphine **192 p-r** est aussi obtenu avec un bon rendement de 76 % (Schéma 3.13).

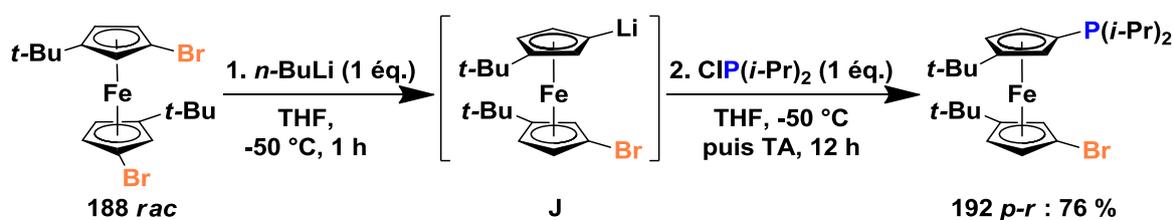


Schéma 3.13 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPBr **192 p-r**

Le déplacement chimique en RMN ³¹P de -2,0 ppm est conforme à une di(*iso*-propyl)phosphine ferrocénique. Les signaux en RMN ¹H correspondants aux protons du Cp^{Br} résonnent à 4,26, 4,22 et 3,77 ppm et ceux du Cp^P à 4,16, 3,96 et 3,92 ppm.

Le composé parent **193 p-r** qui est fonctionnalisé par une dimésitylphosphine est obtenu dans des conditions similaires mais avec un rendement modéré de 43 % (Schéma 3.14).

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

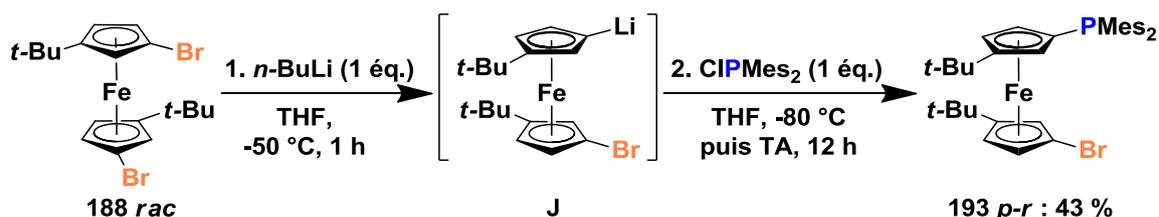


Schéma 3.14 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPBr **193 p-r**

Le déplacement chimique en RMN ³¹P de -36,6 ppm est conforme à une diméthylphosphine ferrocénique. Les signaux en RMN ¹H correspondants aux protons des Cp^{Br} et Cp^P résonnent à 4,50, 4,26, 4,19, 4,15, 3,97 et 3,71 ppm.

Parmi ces trois *t*-Bu₂FcPBr, le composé *t*-Bu₂FcPBr **192 p-r** présente une sensibilité importante à l'oxydation lorsqu'il est en solution, et particulièrement lors de la chromatographie sur silice tandis que les deux autres sont moins sensibles. La rapidité et l'efficacité de la chromatographie sur silice permet de limiter l'oxydation. Cette sensibilité à l'oxydation est aussi observée pour les produits synthétisés à partir de **192 p-r**.

Ces trois *t*-Bu₂FcPBr **191-193** sont des solides cristallins. Les structures obtenues par diffraction des rayons X sont rapportées dans la Figure 3.2.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

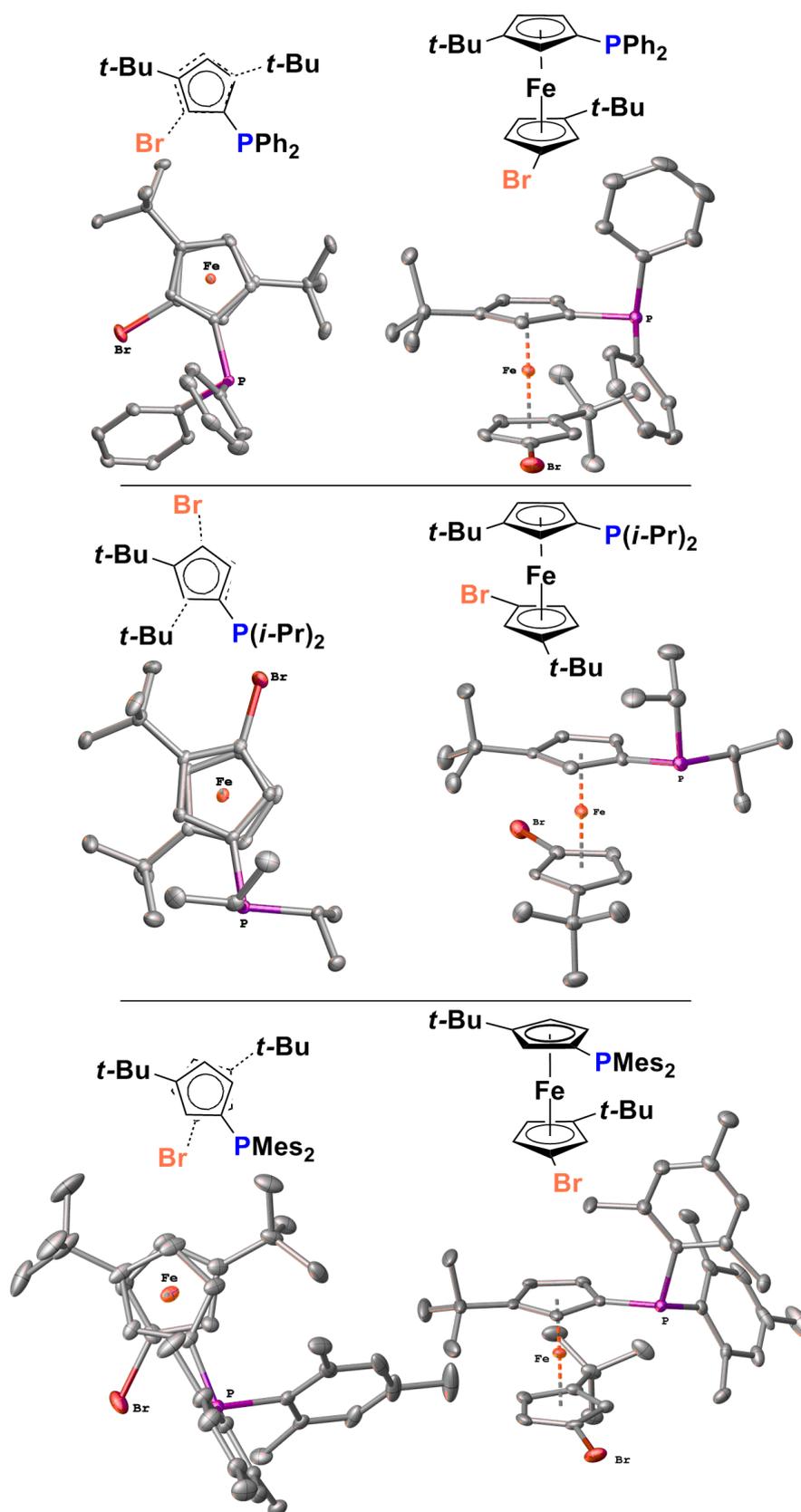


Figure 3.2 : Représentations Ortep des $t\text{-Bu}_2\text{FcPBr}$ 191-193

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Les *t*-Bu₂FcPBr **191 p-r** et **192 p-r** sont en conformation éclipsée à l'état solide (Figure 3.2). Le *t*-Bu₂FcPBr **191 p-r** – avec un angle dièdre P··Ct(2)··Ct(1)··Br de 69,28 ° (Tableau 3.4) – est dans la même conformation que le *t*-Bu₂FcBr₂ **188 rac** (72,05 °, Tableau 3.2). Le *t*-Bu₂FcPBr **192 p-r** est dans autre conformation, avec un angle dièdre P··Ct(2)··Ct(1)··Br de –153,54 ° induisant une plus grande distance P··Br (6,9483 Å contre 4,8724 Å pour **191 p-r**, Tableau 3.4). En revanche, le *t*-Bu₂FcPBr **193 p-r** est dans une conformation décalée avec un angle dièdre P··Ct(2)··Ct(1)··Br de 50,49 ° (Tableau 3.4), refermé par rapport à **191 p-r**.

PR₂		PPh₂	P(<i>i</i>-Pr)₂	PMes₂
<i>t</i>-Bu₂FcPBr		191 p-r	192 p-r	193 p-r
Distances (Å)	Fe–Ct(1)	1,6520(7)	1,655(3)	1,6681(11)
	Fe–Ct(2)	1,6539(7)	1,661(3)	1,6623(10)
	P··Br	4,8724(4)	6,9483(15)	4,4441(6)
Angles entre les plans des Cp (°)		0,76(12)	5,4(3)	1,25(15)
Angles (°)	P–C(6)–Ct(2)	172,84(11)	171,9(5)	172,9(2)
	Br–C(1)–Ct(1)	177,32(12)	176,6(5)	177,35(17)
	P–C(6)–C(7)	119,51(11)	122,7(4)	132,80(18)
	P–C(6)–C(10)	133,81(11)	130,7(4)	120,72(18)
Angle dièdre (°)	P··Ct(2)··Ct(1)··Br	69,28(2)	–153,54(7)	50,49(3)

Tableau 3.4 : Caractéristiques structurales des *t*-Bu₂FcPBr 191-193

Contrairement au *t*-Bu₂FcPBr **191 p-r** dont le squelette ferrocénique est peu impacté, le *t*-Bu₂FcPBr **192 p-r** est déformé avec des distances Fe–Ct légèrement plus grandes (1,655 et 1,661 Å, Tableau 3.4) et une nette modification du parallélisme des Cp (5,4 °, Tableau 3.4). Les distances Fe–Ct du *t*-Bu₂FcPBr **193 p-r** sont plus grandes (1,6681 et 1,6623 Å, Tableau 3.4), mais le parallélisme des Cp n'est que légèrement modifié (1,25 °, Tableau 3.4).

Les C(6) du Cp portant la phosphine des *t*-Bu₂FcPBr **191 p-r** et **192 p-r** présentent une déformation éloignant le groupement phosphine du brome avec des angles P–C–C de 119,51 et 133,81 ° pour **191 p-r**, et de 122,7 et 130,7 ° pour **192 p-r** (Tableau 3.4). Le *t*-Bu₂FcPBr **193 p-r** présente lui aussi une déformation du C(6) avec des angles P–C–C de 132,80 et

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

120,72 °, mais celle-ci rapproche le groupement phosphine du brome avec une distance $P \cdots Br$ de 4,4441 Å (Tableau 3.4).

À partir de ces $t\text{-Bu}_2\text{FcPBr}$ **191-193**, les $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167**, **168** et **194-199** sont synthétisés *via* la formation de l'intermédiaire de type **K** obtenu par ajout d'un équivalent de *n*-butyl lithium à une solution de $t\text{-Bu}_2\text{FcPBr}$. L'ajout d'un électrophile borylé conduit à la formation des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ (Schéma 3.15).

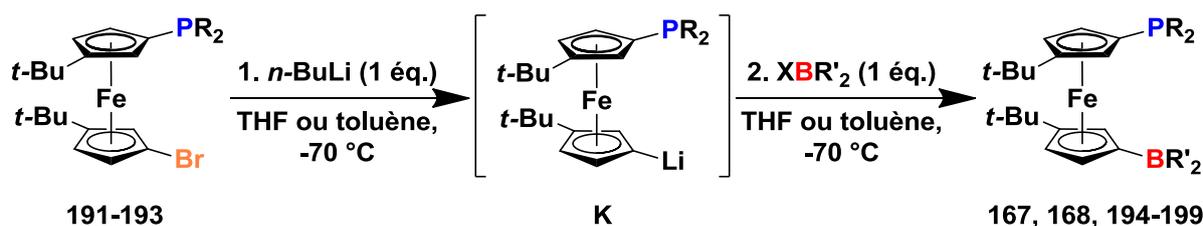


Schéma 3.15 : Synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167**, **168** et **194-199**.

Le $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** est synthétisé de manière sélective par ajout de l'électrophile fluorodimésitylborane (Schéma 3.16). La purification par chromatographie sur silice permet d'isoler le $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r** avec un rendement passant de 4 % (Schéma 2.44) à 81 % (Schéma 3.16).

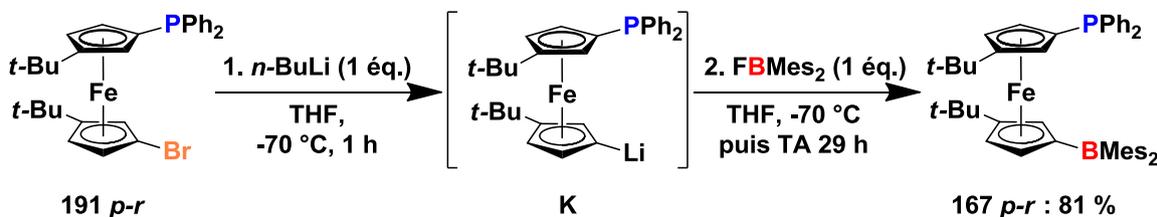


Schéma 3.16 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r**

Les signaux RMN ^{11}B à 80 ppm et RMN ^{31}P à -18,0 ppm correspondent respectivement à un dimésitylborane libre et une diphenylphosphine libre.

Le $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **168 p-r** – analogue dicyclohexylborane de **167 p-r** – est obtenu dans des conditions similaires avec un rendement RMN passant de 27 % (Schéma 2.45) à 87 % pour une pureté de 75 % (Schéma 3.17). Les 25 % d'impuretés sont composés du $t\text{-Bu}_2\text{FcP}$ **170** (Schéma 2.43) issu de l'hydrolyse de l'intermédiaire **K** ou de la déborylation du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **168**. En l'absence de méthode de purification efficace, la pureté de 75 % n'a pas pu être améliorée.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

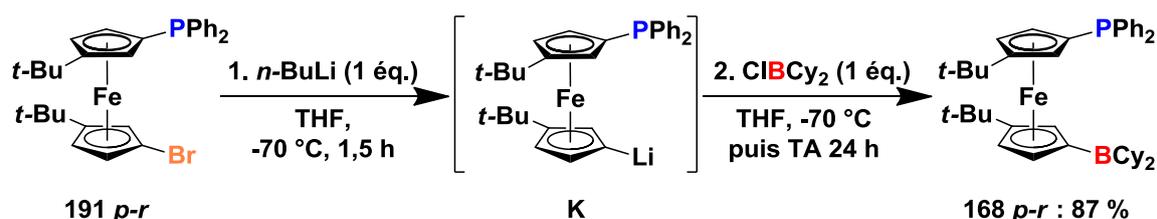


Schéma 3.17 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPB **168 p-r**

Les signaux RMN ¹¹B à 79 ppm et RMN ³¹P à -18,3 ppm correspondent aussi à la phosphine libre et au borane libre.

De même, l'utilisation de chlorodi(*iso*-propyl)borane conduit à la formation du **t-Bu₂FcPB 194 p-r**. Une extraction au toluène suffit pour isoler le composé **194 p-r** avec un rendement de 90 % (Schéma 3.18).

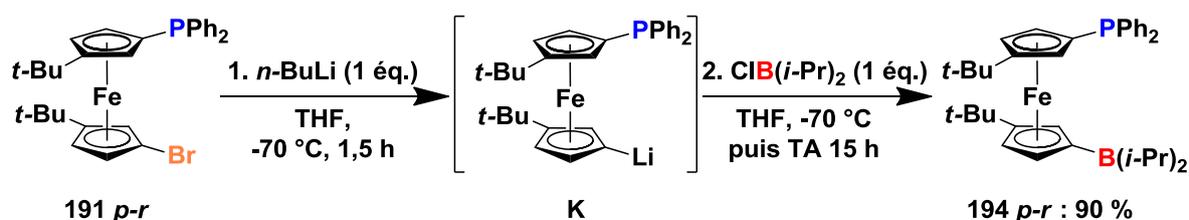


Schéma 3.18 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPB **194 p-r**

Les signaux RMN ¹¹B à 79 ppm et RMN ³¹P à -17,0 ppm correspondent aussi à la phosphine libre et au borane libre, bien qu'un léger déblindage de 1 ppm par rapport à **167 p-r** (Schéma 3.16) et **168 p-r** (Schéma 3.17) soit observé en RMN ³¹P. Ce déblindage n'est pas significatif d'une diphénylphosphine ferrocénique appauvrie en électrons, puisque le déplacement chimique en RMN ³¹P de l'isomère *rac* de la **t-Bu₂FcP₂ 169** (Schéma 2.43) est de -17,6 ppm.

La cristallisation réalisée par évaporation lente de pentane sous flux d'argon permet d'obtenir la structure par diffraction des rayons X de **194 p-r** (Figure 3.3).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

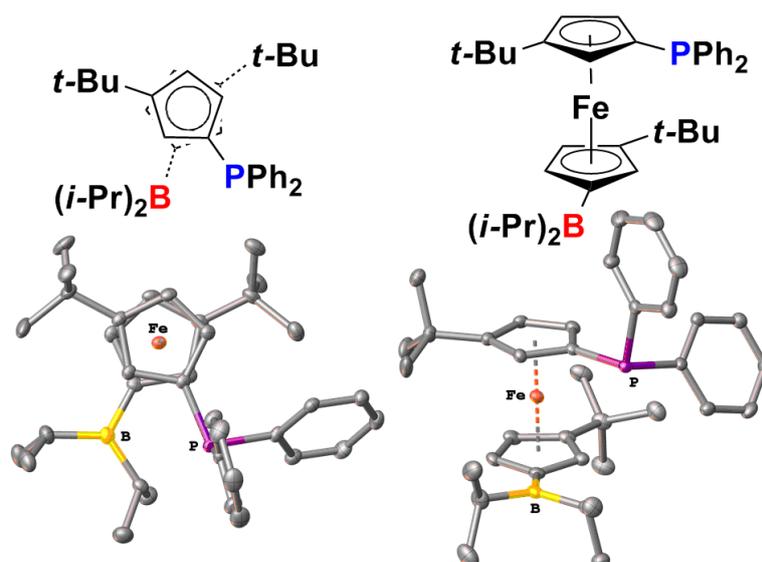


Figure 3.3 : Représentation Ortep du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ 194 $p\text{-r}$

Le ferrocène $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ 194 $p\text{-r}$ est en conformation décalée à l'état solide avec un angle dièdre $\text{P}\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B}$ de $52,99^\circ$ (Tableau 3.5).

Distances (Å)	$\text{Fe}-\text{Ct}(1) = 1,6637(12)$ $\text{Fe}-\text{Ct}(2) = 1,6630(12)$ $\text{P}\cdots\text{B} = 4,105(3)$
Angle entre les plans des Cp ($^\circ$)	1,98(9)
Angles ($^\circ$)	$\text{P}-\text{C}(1)-\text{Ct}(1) = 175,3(3)$ $\text{B}-\text{C}(6)-\text{Ct}(2) = 173,4(2)$ $\text{P}-\text{C}(1)-\text{C}(2) = 130,9(2)$ $\text{P}-\text{C}(1)-\text{C}(5) = 122,2(2)$
Angle dièdre ($^\circ$)	$\text{P}\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B} = 52,99(8)$
Angle de pyramidalisation du bore ($^\circ$)	359,7(5)

Tableau 3.5 : Caractéristiques structurales du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ 194 $p\text{-r}$

Comme nous l'avons observé pour les $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ 167 $p\text{-r}$ (Tableau 2.4) et 167 $p\text{-m}$ (Tableau 2.5), le C(1) du Cp portant la phosphine du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ 194 $p\text{-r}$ présente une déformation avec des angles P-C-C de 130,9 et 122,2 $^\circ$ (Tableau 3.5). Cette déformation conduit à rapprocher la fonction phosphine de la fonction borane pour une distance $\text{P}\cdots\text{B}$ de 4,105 Å (Tableau 3.5). La structure ferrocénique est légèrement déformée avec des distances

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Fe–Ct de 1,6637 et 1,6630 Å et une modification du parallélisme des plans des Cp avec un angle de 1,98 ° (Tableau 3.5).

Contrairement aux *t*-Bu₂FcB₂ **70** *rac* (Tableau 1.2), *t*-Bu₂FcPB **167** *p-r* (Tableau 2.4) et **167** *p-m* (Tableau 2.5) où l'encombrement stérique des mésityles induit une déformation *exo*, le bore du *t*-Bu₂FcPB **194** *p-r* présente une déformation du borane hors du plan en direction de l'intérieur (*endo*) de la structure ferrocénique avec un angle B–C–Ct de 173,4 ° (Tableau 3.5). Cependant le borane n'est pas déformé avec un angle de pyramidalisation de 359,7 ° (Tableau 3.5). Les déformations *endo* de boranes ferrocéniques sont dues à des interactions électroniques entre le fer et le bore.¹⁰⁶

À l'état solide, le *t*-Bu₂FcPB **194** *p-r* présente un rapprochement entre les fonctions acide et base de Lewis sans interaction électronique visible, ni neutralisation de ces dernières.

Toujours à partir du *t*-Bu₂FcPBr **191** *p-r*, le *t*-Bu₂FcPB **195** *p-r* est obtenu en utilisant du chlorobis(pentafluorophényl)borane comme électrophile. Les pentafluorophényles appauvrissent fortement le borane en électrons, augmentant son acidité de Lewis. L'acidité est telle qu'une solution d'un borane substitué par un ou plusieurs pentafluorophényles est capable d'activer les éthers cycliques tels que le THF et de conduire à l'ouverture de ce dernier. C'est pourquoi l'usage d'un autre solvant tel que le toluène est nécessaire.

Ainsi, la séquence réactionnelle précédente est réalisée dans le toluène conduisant à la formation du *t*-Bu₂FcPB **195** *p-r* avec un rendement RMN de 93 % (Schéma 3.19).

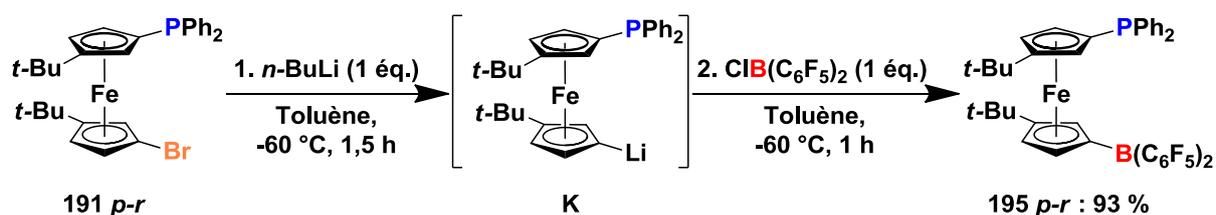


Schéma 3.19 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPB **195** *p-r*

Les signaux RMN ¹¹B à 83 ppm et RMN ³¹P à –18,8 ppm correspondent à la phosphine libre et au borane libre. Les trois signaux RMN ¹⁹F à 139,09, 154,07 et 162,37 ppm correspondent respectivement aux deux atomes de fluor *ortho*, à l'atome de fluor *para* et aux deux atomes de fluor *mé*ta des pentafluorophényles. Ces deux derniers signaux sont importants puisqu'ils donnent une information sur l'acidité de Lewis du bore. En effet, l'écart

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

entre les signaux *mé*ta et *para* – noté $^{19}\text{F } \Delta_{\text{m,p}}$ – passe de 16,3 ppm pour le borane libre $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ à 3,7 ppm pour le borate $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$.⁴³ Lorsque le bis(pentafluorophényl)borane est lié à un ferrocène, l'écart $^{19}\text{F } \Delta_{\text{m,p}}$ n'est plus que de 10,7 ppm.^{45a} Cette diminution de l'écart est due à l'interaction électronique entre le fer et le bore.¹⁰⁶

L'écart $^{19}\text{F } \Delta_{\text{m,p}}$ du ***t*-Bu₂FcPB 195 *p-r*** étant de 8,3 ppm, cela signifie que l'acidité du borane est partiellement neutralisée. Après avoir chauffé le ***t*-Bu₂FcPB 195 *p-r*** dans le DCM-*d*₂ à 90 °C dans un tube de Young, un signal RMN ^{11}B à 54 ppm est observé et l'écart $^{19}\text{F } \Delta_{\text{m,p}}$ est réduit à 6,24 ppm.^v En revanche, aucun changement en RMN ^{31}P n'est observé. Une étude RMN en variant la température n'a pas permis d'observer d'interaction entre le phosphore et le bore suggérant plutôt une interaction entre le fer et le bore.

À partir du ***t*-Bu₂FcPBr 192 *p-r***, les ***t*-Bu₂FcPB 196** et **197**, analogues de **167** et **195** (Schéma 2.44 et Schéma 3.19) sont synthétisés dans des conditions similaires (Schéma 3.20 et Schéma 3.21). Le ***t*-Bu₂FcPB 196 *p-r*** est obtenu avec un rendement quantitatif (Schéma 3.20).

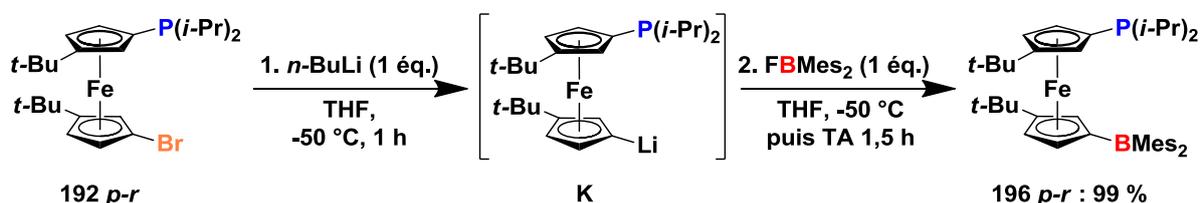


Schéma 3.20 : Synthèse du ***t*-Bu₂FcPB 196 *p-r***

Les signaux RMN ^{11}B à 80 ppm et RMN ^{31}P à -1,8 ppm de **196 *p-r*** correspondent à la paire de Lewis libre de toute interaction comme pour **167 *p-r***.

Le ***t*-Bu₂FcPB 197 *p-r*** – analogue de **195 *p-r*** (Schéma 3.19) – est isolé par extraction au pentane avec un rendement de 31 % (Schéma 3.21).

^v $^{19}\text{F } \{^1\text{H}\}$ RMN (471 MHz, C_6D_6) : δ (ppm) -125,56 - -126,54 (2F, m, *o*-F), -157,57 (1F, dt, *J* 134,3 Hz, 20,6, *p*-F), -163,81 (2F, dt, *J* 139,6 Hz, 22,0, *m*-F).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

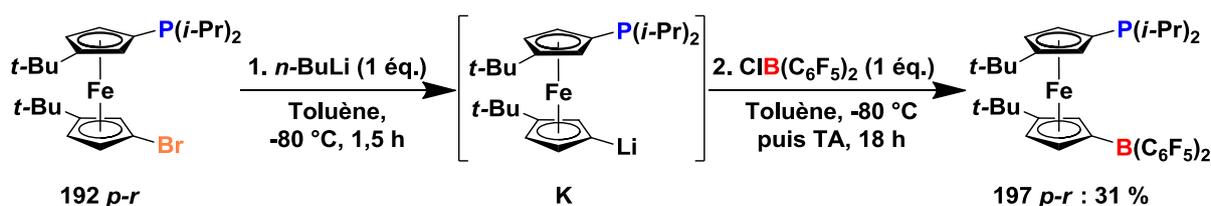


Schéma 3.21 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPB **197 p-r**

Le *t*-Bu₂FcPB **197 p-r** est caractérisé par un signal RMN ¹¹B à 84 ppm et un signal RMN ³¹P à -1,8 ppm, correspondant aux fonctions acide et base de Lewis libres. En RMN ¹⁹F, l'écart ¹⁹F Δ_{m,p} est de 8,2 ppm, suggérant l'existence d'une interaction entre le fer et le bore comme pour le *t*-Bu₂FcPB **195 p-r** (Schéma 3.19). Contrairement à **195 p-r**, le *t*-Bu₂FcPB **197 p-r** est plus sensible, et le chauffage en tube de Young dégrade une partie de **197 p-r** conduisant à la formation de nombreux coproduits non-identifiés.

Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA, Toulouse), le Dr. A. Rosenthal a obtenu des monocristaux du *t*-Bu₂FcPB **197 p-r** permettant d'accéder à la structure par diffraction de rayons X (Figure 3.4).

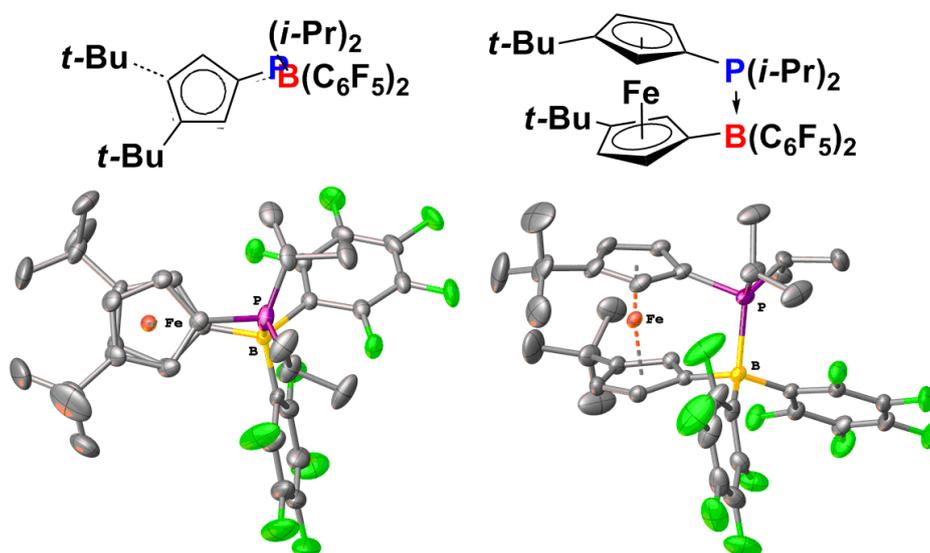


Figure 3.4 : Représentation Ortep de l'adduit *t*-Bu₂FcPB **197 p-r**

Le *t*-Bu₂FcPB **197 p-r** cristallisé est la forme fermée de la paire de Lewis avec une liaison P-B mesurant 2,0995 Å (Tableau 3.6).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6439(8) Fe–Ct(2) = 1,6401(9) P–B = 2,0995(19)
Angle entre les plans des Cp (°)	13,31(7)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1) = 168,04(14) B–C(6)–Ct(2) = 172,35(15) P–C(1)–C(2) = 130,9(2) P–C(1)–C(5) = 122,2(2)
Angle dièdre (°)	P··Ct(1)··Ct(2)··B = 10,77(5)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	332,9(2)

Tableau 3.6 : Caractéristiques structurales de l'adduit *t*-Bu₂FcPB 197 *p-r*

Le ***t*-Bu₂FcPB 197 *p-r*** est en conformation décalée à l'état solide avec un angle dièdre P··Ct(1)··Ct(2)··B de 10,77 ° (Tableau 3.6). La structure ferrocénique est déformée avec des distances Fe–Ct plus courtes (1,6439 et 1,6401 Å, Tableau 3.6) et une modification importante du parallélisme des Cp avec un angle de 13,31 ° (Tableau 3.6). Le groupement borane subit une déformation *endo* avec un angle B–C–Ct de 172,35 °, et l'atome de bore n'est plus dans une géométrie triangulaire plan avec un angle de pyramidalisation de 332,9 ° (Tableau 3.6). La phosphine portée par C(1) du Cp présente une déformation *endo* (angle P–C–Ct de 168,04 °) et des angles P–C–C de 130,9 et 122,2 ° rapprochant ainsi la phosphine du borane (Tableau 3.6).

Le ***t*-Bu₂FcPB 197 *p-r*** est en équilibre entre la forme ouverte en solution et la forme fermée à l'état solide. La RMN ¹⁹F en solution a permis d'entrevoir cette interaction électronique qui n'est visible ni en RMN ¹¹B ni en RMN ³¹P.

À partir du ***t*-Bu₂FcPBr 193 *p-r***, les ***t*-Bu₂FcPB 198** et **199** sont synthétisés dans des conditions similaires (Schéma 3.22 et Schéma 3.23). Le ***t*-Bu₂FcPB 198 *p-r*** est formé avec un rendement RMN de 35 % (Schéma 3.22). Ce faible rendement dû à l'encombrement stérique de la dimésitylphosphine n'a pas pu être amélioré.

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

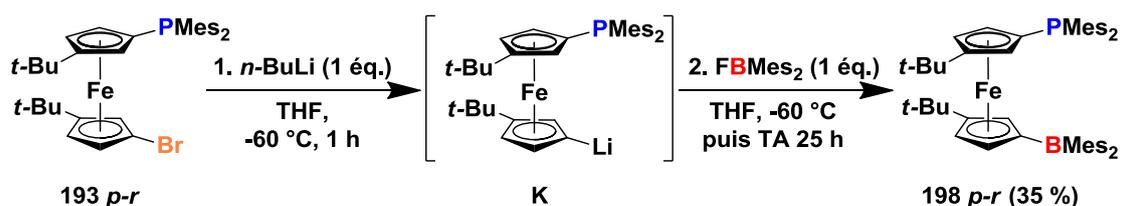


Schéma 3.22 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **198 p-r**

La purification réalisée par chromatographie sur silice permet d'obtenir **198 p-r** avec une pureté de seulement 40 %. Nous ne sommes pas parvenus à améliorer la pureté de ce composé.

Les signaux RMN ^{11}B à 80 ppm et RMN ^{31}P à $-34,4$ ppm de **198 p-r** correspondent à la paire de Lewis libre de toute interaction comme pour **167 p-r** (Schéma 2.44) et **196 p-r** (Schéma 3.20).

La recristallisation dans un mélange DCM/pentane permet d'obtenir la structure par diffraction de rayons X de **198 p-r** (Figure 3.5).

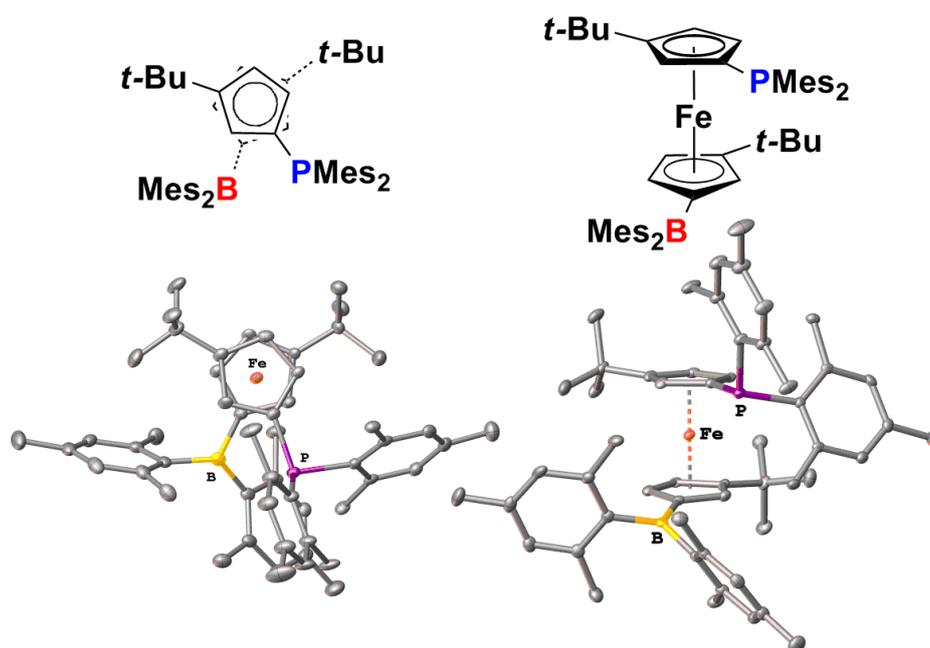


Figure 3.5 : Représentation Ortep du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **198 p-r** (une molécule de pentane omise pour clarté)

Le ferrocène $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **198 p-r** est en conformation décalée à l'état solide avec un angle dièdre $\text{P}\cdots\text{Ct}(1)\cdots\text{Ct}(2)\cdots\text{B}$ de $46,0^\circ$ (Tableau 3.7).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6605(17) Fe–Ct(2) = 1,6652(17) P···B = 4,453(4)
Angle entre les plans des Cp (°)	5,3(2)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1) = 174,6(3) B–C(6)–Ct(2) = 168,1(3) P–C(1)–C(2) = 122,2(3) P–C(1)–C(5) = 130,5(3)
Angle dièdre (°)	P···Ct(1)···Ct(2)···B = 46,0(1)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	359,0(5)

Tableau 3.7 : Caractéristiques structurales du *t*-Bu₂FcPB 198 *p-r*

Comme nous l'avons observé précédemment pour les *t*-Bu₂FcPB 167 *p-r* et 167 *p-m* (Tableau 2.4 et Tableau 2.5), et le *t*-Bu₂FcPB 194 *p-r* (Tableau 3.5), le C(1) du Cp portant la phosphine du *t*-Bu₂FcPB 198 *p-r* présente une déformation avec des angles P–C–C de 122,2 et 130,5 ° (Tableau 3.7). Cette déformation conduit à rapprocher la fonction phosphine de la fonction borane pour une distance P···B de 4,453 Å (Tableau 3.7). La structure ferrocénique est déformée avec des distances Fe–Ct un peu plus longues (1,6605 et 1,6652 Å, Tableau 3.7) et une modification du parallélisme des Cp avec un angle de 5,3 ° (Tableau 3.7).

Comme pour le *t*-Bu₂FcB₂ 70 *rac* (Tableau 1.2) et les *t*-Bu₂FcPB 167 *p-r* et 167 *p-m* (Tableau 2.4 et Tableau 2.5), l'encombrement stérique des mésityles du *t*-Bu₂FcPB 198 *p-r* induit une déformation *exo* du borane avec un angle B–C–Ct de 168,1 ° (Tableau 3.7).

Avec un angle de pyramidalisation du bore de 359,0 ° (Tableau 3.7), une légère modification de la planéité du borane est observée pour le *t*-Bu₂FcPB 198 *p-r*, comme pour le *t*-Bu₂FcP₂B 151 (Tableau 2.1).

Le *t*-Bu₂FcPB 199 *p-r* – analogue de 195 *p-r* et de 197 *p-r* (Schéma 3.19 et Schéma 3.21) – est obtenu avec un rendement RMN de 87 % (Schéma 3.23).

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

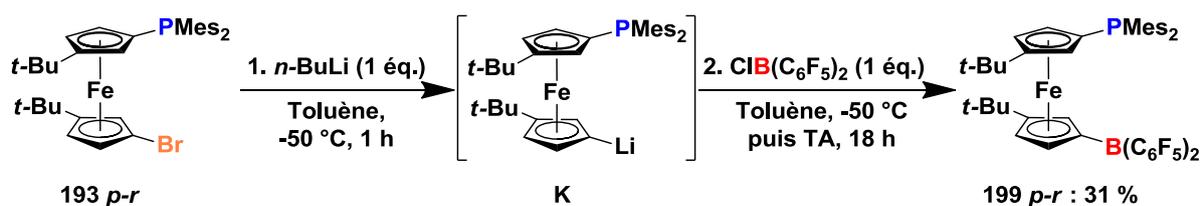


Schéma 3.23 : Synthèse du *t*-Bu₂FcPB **199 p-r**

Le *t*-Bu₂FcPB **199 p-r** est caractérisé par un signal RMN ¹¹B à 85 ppm et un signal RMN ³¹P à $-36,7$ ppm, correspondant à l'acide et à la base de Lewis libres. En RMN ¹⁹F, l'écart ¹⁹F $\Delta_{\text{m,p}}$ est de 12,0 ppm suggérant l'affaiblissement de l'interaction entre le fer et le bore par rapport à **195 p-r** et **197 p-r** (Schéma 3.19 et Schéma 3.21).

Les déplacements chimiques en RMN ¹¹B de tous les *t*-Bu₂FcPB synthétisés étant compris entre 79 et 85 ppm, aucune interaction électronique n'est observée au niveau de la lacune indiquant l'absence de neutralisation de l'acidité de Lewis en solution. L'étude en RMN ³¹P à basse température n'a pas conduit à l'observation d'un élargissement du signal comme nous l'avons observé avec le *t*-Bu₂FcP₂B **151** (Schéma 2.33). Ainsi, aucune communication de spin ni interaction électronique notable entre le phosphore et le bore n'est observé en solution.

3.2.2. Influence des groupements sur la conformation

En interprétant les spectres RMN ¹H et ¹³C, on observe que certains noyaux structurellement associés sont pourtant anisochrones. C'est le cas pour les substituants du phosphore de tous les *t*-Bu₂FcPBr et les *t*-Bu₂FcPB, et en particulier pour les atomes de carbone situés à une et deux liaisons du phosphore ainsi que leurs atomes d'hydrogène respectifs (Schéma 3.24).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

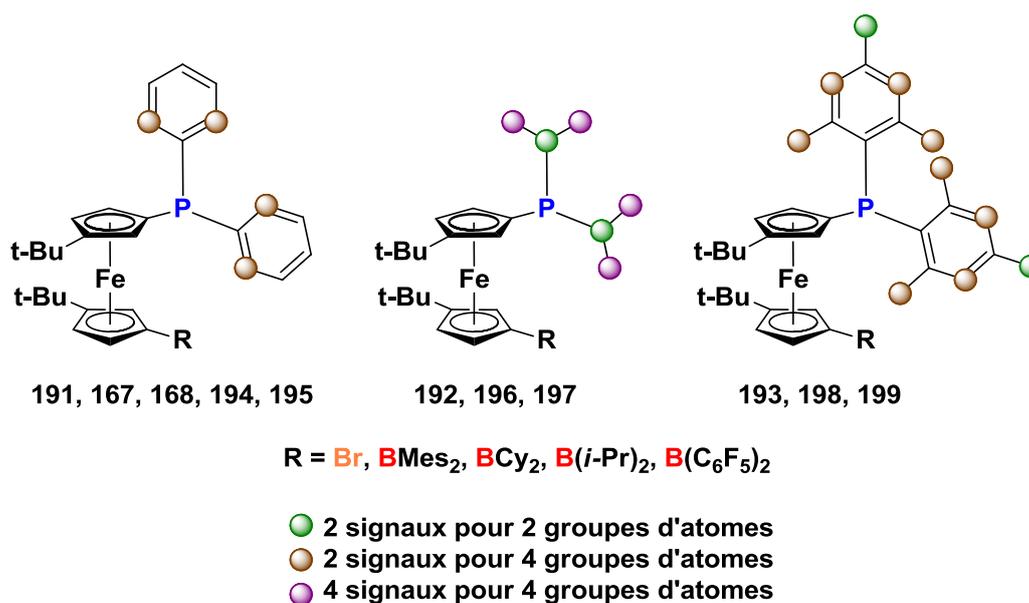


Schéma 3.24 : Substituants du phosphore des *t*-Bu₂FcPBr et des *t*-Bu₂FcPB portant des ¹H et des ¹³C anisochrones

La superposition de tous les signaux aromatiques des phényles rend difficile l'identification de tous les atomes, en revanche les *iso*-propyles et les mésityles permettent de bien identifier l'anisochronie. Deux signaux sont observés pour chacun des noyaux ¹H et ¹³C des groupements mésityles (Schéma 3.24). Le même phénomène est observé avec les phényles du *t*-Bu₂FcPB **167** *p-r* (Schéma 3.24). En revanche, pour les substituants *iso*-propyles, ce sont quatre signaux qui sont observés pour les noyaux ¹H et ¹³C des méthyles (Schéma 3.24).

Cette anisochronie observée pour les substituants du phosphore signifie que l'environnement des noyaux diffère légèrement et ne se moyenne pas par rotation ou échange rapide.

De même, les substituants du bore de certains de ces composés *t*-Bu₂FcPB présentent ce phénomène d'anisochronie (Schéma 3.25).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

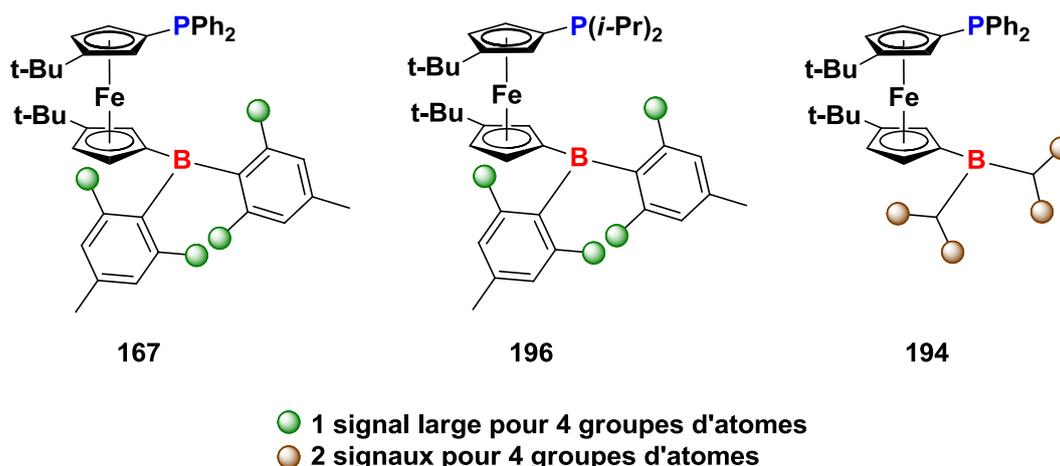


Schéma 3.25 : Substituants du bore des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ portant des ^1H et des anisochrones

Pour les composés **167 p-r** et **196 p-r**, les atomes d'hydrogène des quatre groupes $o\text{-CH}_3$ des mésityles apparaissent sous la forme d'un signal large en RMN ^1H , signifiant que l'environnement des noyaux diffère légèrement et ne se moyenne pas complètement par rotation ou échange rapide. Concernant le composé **194 p-r**, les deux groupes d'atomes des méthyles des substituants *iso*-propyles apparaissent sous la forme de deux signaux, signifiant que la rotation ou l'échange rapide ne permettent pas de moyenniser l'environnement des noyaux. Si la rotation du borane autour de sa liaison avec le ferrocène était figée, nous observerions ce phénomène d'anisochronie avec les deux groupes d'atomes des CH des substituants *iso*-propyles, comme il est observé pour les di(*iso*-propyl)phosphines des composés **192**, **196** et **197** (Schéma 3.24).

La multitude de signaux des cyclohexyles et leur superposition ne permet pas de visualiser un éventuel phénomène d'anisochronie. Ce phénomène n'est observé ni pour les autres $t\text{-BuFcPB}$, ni pour les analogues sans *tertio*-butyle.^{vi}

La comparaison des caractéristiques structurales des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **167 p-r**, **167 p-m**, **194 p-r**, **197 p-r** et **198 p-r**, ainsi que celles des **FcPB** **112** et **113** de la bibliographie, permet de mettre en évidence la flexibilité du squelette ferrocénique et l'influence des *tertio*-butyles sur la conformation du ferrocène et le positionnement relatifs des groupements en 1- et 1'- (Tableau 3.8).

^{vi} Nous avons synthétisé les analogues des $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **191** et **192** sans *tertio*-butyle, ainsi que les dimésitylboranés **FcPB** correspondants, afin de vérifier que ce phénomène d'anisochronie n'avait pas lieu.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

		FcPB		<i>t</i> -Bu ₂ FcPB				
		112	113	167 <i>p-m</i>	167 <i>p-r</i>	194 <i>p-r</i>	197 <i>p-r</i>	198 <i>p-r</i>
PR₂		PPh₂	PPh₂	PPh₂	PPh₂	PPh₂	P(<i>i</i>-Pr)₂	PMes₂
BR'₂		BMes₂	B(OMe)₂	BMes₂	BMes₂	B(<i>i</i>-Pr)₂	B(C₆F₅)₂	BMes₂
Distances (Å)	Fe–Ct(1)	1,647	1,644	1,6792(13)	1,6689(6)	1,6637(12)	1,6439(8)	1,6605(17)
	Fe–Ct(2)	1,662	1,644	1,6701(13)	1,6769(6)	1,6630(12)	1,6401(9)	1,6652(17)
	P⋯B	4,876	4,982	5,651(3)	4,6022(16)	4,105(3)	2,0995(19)	4,453(4)
Angles entre les plans des Cp (°)		7,73	3,06	8,59(8)	7,78(4)	1,98(9)	13,31(7)	5,3(2)
Angles (°)	P–C(1)–Ct(1)	172,2	177,9	174,96(19)	174,46(11)	175,3(3)	168,04(14)	174,6(3)
	B –C(6)–Ct(2)	171,9	167,8	166,0(2)	166,40(12)	173,4(2)	172,35(15)	168,1(3)
	P–C(1)–C(2)	121,8	126,0	122,3(2)	130,34(10)	130,9(2)	130,9(2)	122,2(3)
	P–C(1)–C(5)	130,0	127,9	131,1(2)	122,83(10)	122,2(2)	122,2(2)	130,5(3)
Angles dièdres (°)	P⋯Ct(1)⋯Ct(2)⋯B	57,80	87,15	90,00(8)	42,38(4)	52,99(8)	10,77(5)	46,0(1)
Angles de pyramidalisation du bore (°)		359,7	359,9	359,4(2)	359,4(2)	359,7(5)	332,9(2)	359,0(5)

Tableau 3.8 : Comparaison des caractéristiques structurales des FcPB et des *t*-Bu₂FcPB

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Parmi les structures ***t*-Bu₂FcPB *p-r*** obtenues, les distances intermoléculaires P...B sont comprises entre 4,6022 (forme ouverte) et 2,0995 Å (forme fermée, liaison P-B), tandis que pour les **FcPB** elles sont supérieures à 4,8 Å (Tableau 3.8).

De même, les angles dièdres P...Ct...Ct...B des ***t*-Bu₂FcPB *p-r*** sont compris entre 10,77 et 52,99 ° alors qu'ils sont supérieurs à 57 ° pour les **FcPB** (Tableau 3.8). Tant en terme de distance P...B que d'angles dièdres P...Ct...Ct...B, l'isomère ***p-m*** des ***t*-Bu₂FcPB** ne semble pas favoriser une conformation où les deux fonctions acide/base sont plus proches que dans le cas des **FcPB** (Tableau 3.8).

La flexibilité du ferrocène permet de générer des ***t*-Bu₂FcPB *p-r*** avec des distances Fe-Ct allant de 1,640 à 1,677 Å et des déviations du parallélisme entre les plans des Cp pouvant aller de 1,98 à 13,31 ° (Tableau 3.8). Les groupements sur le Fc adoptent des positionnements *endo* ou *exo* ainsi qu'une déformation des angles P-C_{Cp}-C_{Cp} de 122,2 et 130,9 ° modulant la distance entre la phosphine et le borane (Tableau 3.8).

En solution, l'analyse par RMN ¹H et ¹³C de noyaux chimiquement équivalents et pourtant anisochrones (Schéma 3.24 et Schéma 3.25), montre l'influence structurante de la plateforme **3,3'-(*t*-Bu)₂Fc *p-r*** favorisant la proximité des fonctions situées en positions 1- et 1'-. Cette contrainte structurale pourrait apporter une avancée dans l'utilisation de **FcPB** dans la réactivité de type FLP (Schéma 2.3 et Schéma 2.4).

3.2.3. Essais de réactivité de Lewis

Les paires de Lewis basées sur le couple PMe_x/B(C₆F₅)_x, telles que les paires **76-79** (Schéma 2.5), étant connues pour leur réactivité de Lewis,^{57c, 59, 71a, 83} nous avons étudié le comportement du ***t*-Bu₂FcPB 199 *p-r*** avec du dihydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone (Schéma 3.26).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

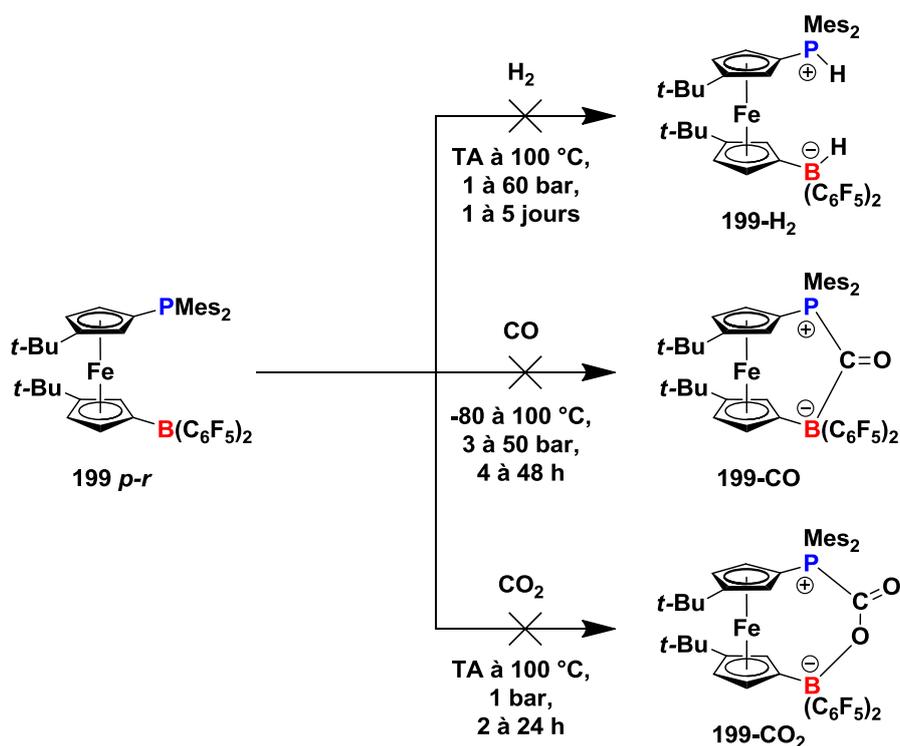


Schéma 3.26 : Étude de la réactivité de Lewis du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **199 p-r**

Lors de ces essais de réactivité, aucun précipité n'est observé et les analyses RMN effectuées sous une atmosphère du gaz réactif révèlent la présence du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **199 p-r** de départ. Faute de temps, nous ne sommes pas allés plus loin, en particulier en ce qui concerne les tests d'hydroboration.

Nous ne pouvons pas conclure quant à la réactivité du $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **199 p-r** avec le H_2 , le CO_2 et le CO puisque nous ne savons pas si l'adduit FLP-réactif se forme lors de la réaction et est libéré lors de l'analyse, ou bien si aucun adduit FLP-réactif ne se forme. En revanche nous pouvons en déduire que la plateforme $t\text{-Bu}_2\text{FcPB}$ **p-r** empêche la formation d'adduit FLP-réactif thermodynamiquement stable contrairement aux paires **76-79** (Schéma 2.5).^{57c, 59, 71a, 83} Cantat *et al.* ont, eux aussi, rapporté l'absence de formation d'adduit FLP-réactif thermodynamiquement stable entre le **FcPB 112** et le CO_2 , et une activité catalytique intéressante du **FcPB 112** en hydroboration du CO_2 .^{86b}

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

3.2.4. Conclusion

La plateforme ***t*-Bu₂FcPB *p-r*** permet à la fois de limiter l'éloignement – à l'état solide et en solution – des fonctions acide et base de Lewis par rapport aux analogues **FcPB**, et de limiter la formation d'adduits de Lewis stables (Figure 2.1) qui aurait pour conséquence de limiter la réactivité de type FLP (Schéma 2.3 et Schéma 2.4). Cette plateforme permet aussi de limiter la formation d'adduits FLP–substrat stables thermodynamiquement (voir section 3.2.3). Toutefois, les premiers essais de complexation avec de l'or(I) conduisent à des réactions de déborylation confirmant que la réactivité de Lewis des ***t*-Bu₂FcPB *p-r*** n'est pas éteinte.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

3.3. Nouveaux ligands ambiphiles (N,B)-ferrocéniques

La synthèse de quatre nouveaux ambiphiles amine/borane à squelette ferrocénique est réalisée en utilisant notre méthode de fonctionnalisation du $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac** (Schéma 3.9 et Schéma 3.27). Comme nous l'avons vu dans la section précédente, les amine/borane ferrocéniques sont très peu développés (voir section 2.2.2).

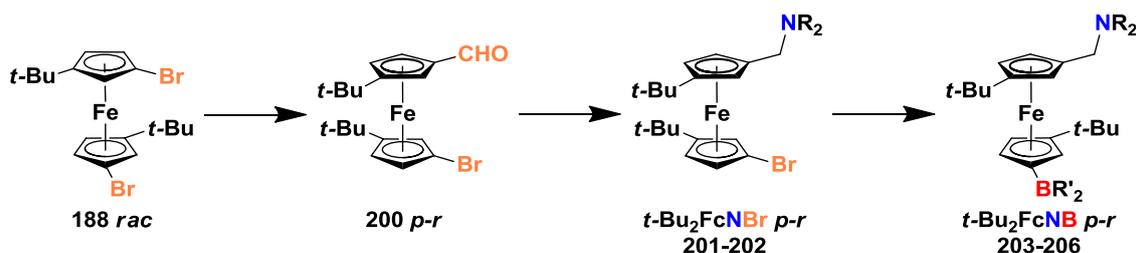


Schéma 3.27 : Voie de synthèse des $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ $p\text{-r}$

La synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{Fc(CHO)Br}$ **200 p-r** permet, par amination réductrice de la fonction aldéhyde suivie de la substitution du brome par un borane, d'obtenir les $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ **203-206** (Schéma 3.27).

Le $t\text{-Bu}_2\text{Fc(CHO)Br}$ **200 p-r** est synthétisé par un seul échange halogène-lithium du brome du $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188 rac** suivi de l'ajout de DMF. Le $t\text{-Bu}_2\text{Fc(CHO)Br}$ **200 p-r** est obtenu après purification par chromatographie sur silice avec un rendement de 60 % (Schéma 3.28).

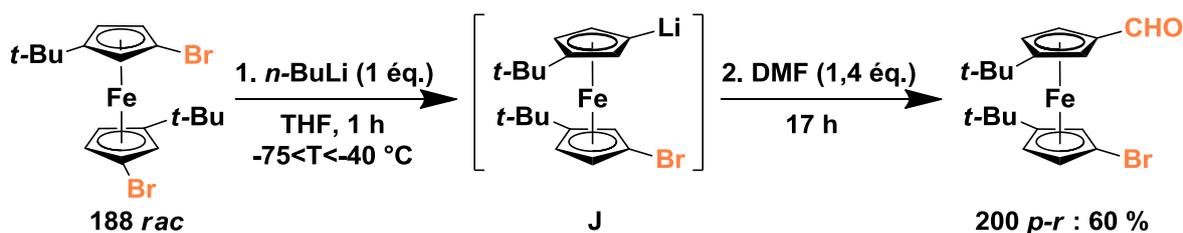


Schéma 3.28 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{Fc(CHO)Br}$ **200 p-r**

L'amination du $t\text{-Bu}_2\text{Fc(CHO)Br}$ **200 p-r** réalisée par ajout de diéthylamine suivie de la réduction grâce à 1,5 équivalent de triacétoxyborohydrure de sodium conduit à la formation du $t\text{-Bu}_2\text{FcNBr}$ **201 p-r** (Schéma 3.29). Après purification par chromatographie sur silice, le $t\text{-Bu}_2\text{FcNBr}$ **201 p-r** est obtenu avec un rendement de 76 %.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

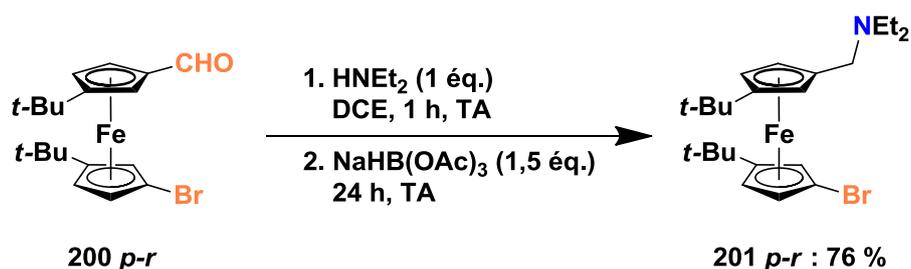


Schéma 3.29 : Synthèse du *t*-Bu₂FcNBr 201 *p-r*

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^{Br} du *t*-Bu₂FcNBr 201 *p-r* ont des déplacements chimiques en RMN ¹H de 4,31, 4,01 et 3,91 ppm, et ceux du Cp^N ont des déplacements chimiques en RMN ¹H de 4,14, 3,91 et 3,82 ppm. Le déplacement chimique en RMN ¹⁵N du *t*-Bu₂FcNBr 201 *p-r* est de -327,1 ppm.

De manière analogue, l'amination du *t*-Bu₂Fc(CHO)Br 200 *p-r* réalisée par ajout de pyrrolidine suivie de la réduction grâce à 1,5 équivalent de triacétoxyborohydrure de sodium conduit à la formation du *t*-Bu₂FcNBr 202 *p-r* (Schéma 3.30). Après purification par chromatographie sur silice, le *t*-Bu₂FcNBr 202 *p-r* est obtenu avec un rendement de 86 %.

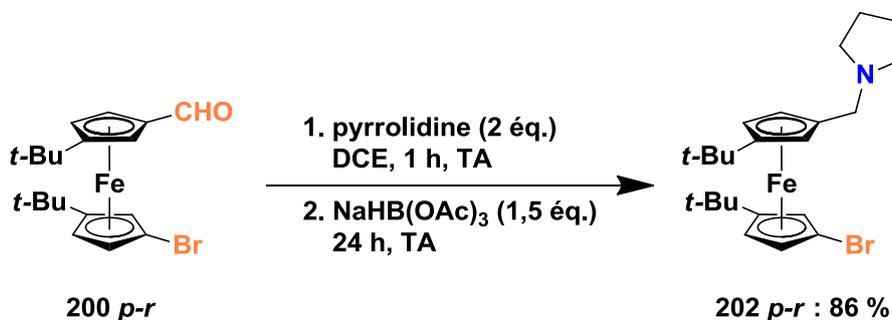


Schéma 3.30 : Synthèse du *t*-Bu₂FcNBr 202 *p-r*

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^{Br} du *t*-Bu₂FcNBr 202 *p-r* ont des déplacements chimiques en RMN ¹H de 4,26, 3,98 et 3,69 ppm, et ceux du Cp^N ont des déplacements chimiques en RMN ¹H de 4,16, 3,93 et 3,80 ppm. Le déplacement chimique en RMN ¹⁵N du *t*-Bu₂FcNBr 202 *p-r* est de -320,7 ppm.

À partir du *t*-Bu₂FcNBr 201 *p-r*, l'échange halogène-lithium conduit à la formation de l'intermédiaire de type **L** qui est ensuite neutralisé par l'ajout d'un électrophile borylé pour former le *t*-Bu₂FcNB 203 *p-r*. L'ajout d'un équivalent de *n*-butyl lithium à une solution de 201 *p-r* dans le THF suivi par l'ajout de fluorodimésitylborane conduit à la formation du

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

t-Bu₂FcNB **203 p-r** (Schéma 3.31). Après purification par chromatographie sur alumine, le *t*-Bu₂FcNB **203 p-r** est isolé avec un rendement de 15 % (Schéma 3.31).

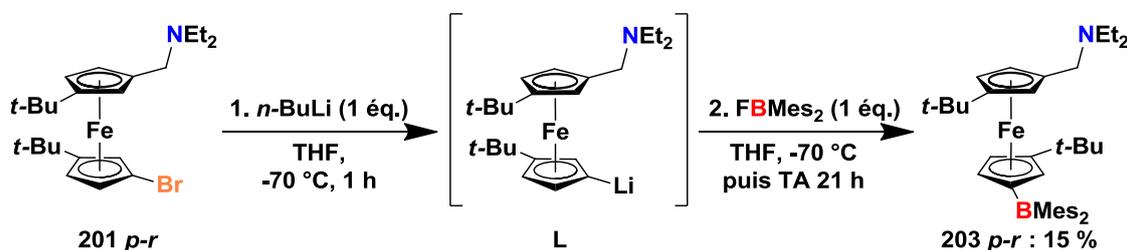


Schéma 3.31 : Synthèse du *t*-Bu₂FcNB **203 p-r**

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^B du *t*-Bu₂FcNB **203 p-r** ont des déplacements chimiques en RMN de 4,66, 4,63 et 4,30 ppm, et ceux du Cp^N ont des déplacements chimiques de 4,22, 4,11 et 4,01 ppm. Le déplacement chimique en RMN ¹¹B de 88 ppm et le déplacement chimique en RMN ¹⁵N de -329,8 ppm sont caractéristiques d'un borane et d'une amine libres. Cela signifie que le *t*-Bu₂FcNB **203 p-r** est sous la forme ouverte.

Dans les mêmes conditions à partir du *t*-Bu₂FcNBr **202 p-r**, le *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** est obtenu après purification par chromatographie sur alumine avec un rendement de 10 % (Schéma 3.32).

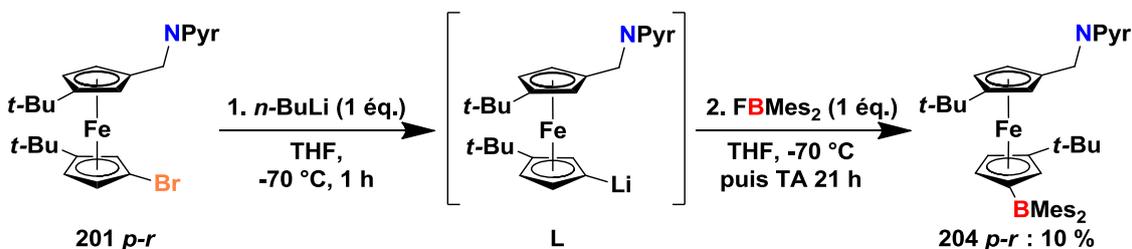


Schéma 3.32 : Synthèse du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r**

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^B du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** ont des déplacements chimiques en RMN de 4,66, 4,64 et 4,30 ppm, et ceux du Cp^N ont des déplacements chimiques de 4,23, 4,13 et 4,01 ppm. Le déplacement chimique en RMN ¹¹B de 88 ppm caractéristique d'un borane libre indique que le *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** est aussi sous la forme ouverte. Le signal de résonance de l'azote en RMN n'a pu être déterminé.

Contrairement au *t*-Bu₂FcNB **203 p-r**, le *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** est sensible à l'air lorsqu'il est conservé en solution, conduisant à sa déborylation. Les fonctions diméthylboranes portées

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

par des composés organiques et organométalliques sont réputées être résistantes à la déborylation. Le comportement différent du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** peut signifier que la lacune électronique du borane est activée par un nucléophile, favorisant la rupture de la liaison C–B. L'absence de comportement similaire pour le *t*-Bu₂FcNB **203 p-r** indiquerait que c'est la fonction pyrrolidine qui est responsable de cette activation. Il y aurait donc une interaction électronique entre les fonctions amine et borane du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** (possiblement inter ou intramoléculaire).

La recristallisation du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** permet d'obtenir sa structure à l'état solide par diffraction de rayons X (Figure 3.6).

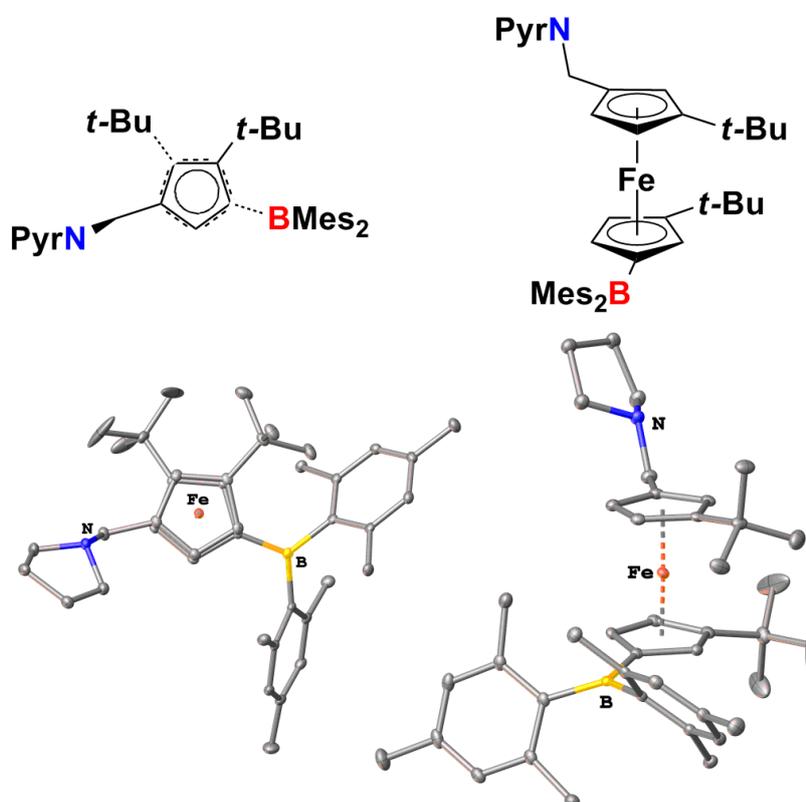


Figure 3.6 : Représentation Ortep du *t*-Bu₂FcNB **204 p-r**

Le *t*-Bu₂FcNB **204 p-r** est en conformation éclipsée à l'état solide avec un angle dièdre C^N⋯Ct(1)⋯Ct(2)⋯B de $-145,19^\circ$ (Tableau 3.9). Il est dans la même conformation que le *t*-Bu₂FcPBr **192 p-r** (Figure 3.2 et Tableau 3.4) favorisant un éloignement des deux fonctions acide/base. De plus, l'espacer méthylène éloigne davantage l'amine du borane les séparant d'une distance N⋯B de 7,506 Å (Tableau 3.9).

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Distances (Å)	Fe–Ct(1) = 1,6588(9) Fe–Ct(2) = 1,6643(8) N [⋯] B = 7,506(2) C ^{N[⋯]} B = 6,3008(3)
Angle entre les plans des Cp (°)	4,77(10)
Angles (°)	C ^N –C(1)–Ct(1) = 179,33(17) B–C(6)–Ct(2) = 171,80(17)
Angle dièdre (°)	C ^{N[⋯]} Ct(1) [⋯] Ct(2) [⋯] B = –145,19(6)
Angle de pyramidalisation du bore (°)	359,6(3)

Tableau 3.9 : Caractéristiques structurales du *t*-Bu₂FcNB 204 *p-r*

Le groupement borane subit une déformation *exo* avec un angle B–C–Ct de 171,80 °. Cette déformation *exo* est moins importante que pour les *t*-Bu₂FcPB **167 *p-r*** et **198 *p-r***, avec un angle B–C–Ct de 166,40 ° et 168,1 ° respectivement (Tableau 2.4 et Tableau 3.7). Le borane n'est pas déformé avec un angle de pyramidalisation de 359,6 °.

La structure à l'état solide du *t*-Bu₂FcNB **204 *p-r*** ne montre aucune interaction entre l'acide et la base de Lewis. La déborylation en solution à l'air observée pour ce composé suggère deux possibilités : soit le composé est très fluxionnel et en solution le bras aminé est dans un échange dynamique entre une position proche du borane et une position éloignée permettant une activation intramoléculaire, soit la déborylation résulte d'une activation bimoléculaire exercée par l'amine d'une première molécule sur le borane d'une seconde.

Le *t*-Bu₂FcNB **205 *p-r*** est obtenu après échange halogène-lithium du *t*-Bu₂FcNBr **201 *p-r*** suivi de l'ajout de chlorodicyclohexylborane avec un rendement RMN de 75 % (Schéma 3.33). En l'absence de méthode de purification efficace, la pureté de 75 % n'a pas pu être améliorée.

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

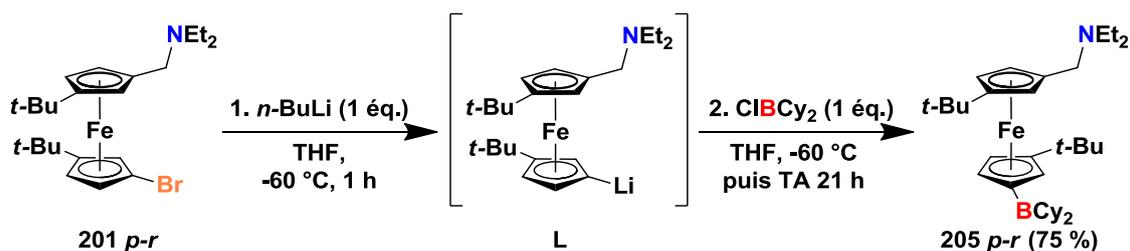


Schéma 3.33 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 205 $p-r$

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^{B} du $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 205 $p-r$ ont des déplacements chimiques en RMN ^1H de 4,56, 4,36 et 4,26 ppm, et ceux du Cp^{N} ont des déplacements chimiques de 4,26, 4,20 et 3,90 ppm. Le déplacement chimique du bore en RMN de 88 ppm indique que le $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 205 $p-r$ est sous la forme ouverte. Le signal de résonance de l'azote en RMN n'a pu être identifié.

Le $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 206 $p-r$ est obtenu après échange halogène-lithium du $t\text{-Bu}_2\text{FcNBr}$ 202 $p-r$ suivi de l'ajout de chlorodicyclohexylborane avec un rendement RMN de 69 % (Schéma 3.34). En l'absence de méthode de purification efficace, la pureté de 69 % n'a pas pu être améliorée.

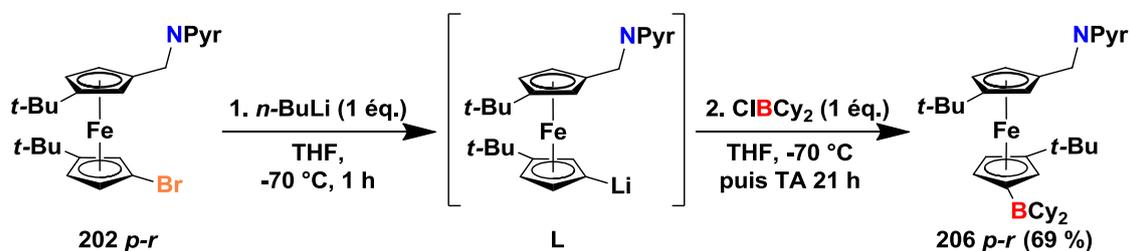


Schéma 3.34 : Synthèse du $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 206 $p-r$

Les protons cyclopentadiényliques du Cp^{B} du $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 206 $p-r$ ont des déplacements chimiques en RMN ^1H de 4,58, 4,37 et 4,32 ppm, et ceux du Cp^{N} ont des déplacements chimiques de 4,32, 4,22 et 3,90 ppm. Le déplacement chimique du bore en RMN de 87 ppm indique que le $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 206 $p-r$ est sous la forme ouverte. Le signal de résonance de l'azote en RMN n'a pu être identifié.

Les quatre molécules $t\text{-Bu}_2\text{FcNB}$ 203-206 sont toutes des FLPs. L'une d'elle (204 $p-r$) présente en solution une interaction électronique entre les fonctions amine et borane.

CHAPITRE 3 : Ligands ambiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

La voie de synthèse diastéréosélective des ***t*-Bu₂FcPB** et ***t*-Bu₂FcNB** par fonctionnalisation du ***t*-Bu₂Fc 173** (Schéma 3.9), développée dans cette section,¹⁰⁵ a permis d'obtenir de nouvelles structures ambiphiles phosphine/borane et amine/borane contraintes et originales. L'influence structurale de cette contrainte conformationnelle est clairement visible pour les ***t*-Bu₂FcPB**, aussi bien à l'état solide (Tableau 3.8) qu'en solution (Schéma 3.24 et Schéma 3.25). Concernant les ***t*-Bu₂FcNB**, le rôle de cette contrainte conformationnelle est visible en solution pour le ***t*-Bu₂FcNB 204 *p-r*** (Schéma 3.32), mais demande à être approfondi.

L'objectif de combiner un acide et une base de Lewis formant des adduits stables sur un squelette ferrocénique, dans l'objectif de déstabiliser la formation de ces adduits, est atteint puisque même le couple le plus réactif – **RP(*i*-Pr)₂/RB(C₆F₅)₂** – du ***t*-Bu₂FcPB 197 *p-r*** (Figure 3.4) montre en solution le passage à la forme ouverte dite « frustrée ».

Le prolongement de ce travail consistera à tirer profit de cette « frustration » bien établie tant en activation organique qu'en chimie de coordination.

CHAPITRE 3 : Ligands amphiphiles (P,B)- et (N,B)-ferrocéniques : postfonctionnalisation de la plateforme ferrocène

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les différentes voies de fonctionnalisation du squelette ferrocène afin d'introduire des fonctions acides de Lewis, et des fonctions antagonistes acide/base de Lewis. Afin que ces dernières soient réactives, nous avons cherché à empêcher leur neutralisation tout en conservant une proximité favorisant leur réactivité.

L'objectif de synthèse de ferrocènes polyfonctionnalisés par assemblage de cyclopentadiénures a été atteint de cette manière : les conditions de synthèse et de déprotonation de cyclopentadiènes borylés ont été étudiées afin de limiter leur déborylation. Les conditions de déprotonation du cyclopentadiénylborane **68** doivent être améliorées afin d'accéder à un niveau de pureté satisfaisant.

L'utilisation de ces ***t*-BuCpB** pour la formation de métallocènes borylés à conformation contrainte a été envisagée. Deux ferrocènes (**70** et **71**) et un cobaltocène (**72**) borylés ont été obtenus diastéréosélectivement. L'extension aux métaux du groupe 4 (Ti, Zr) a été initiée avec les métallocènes **73** et **74** possédant un seul fragment borylé. La synthèse de diborylmétallocènes du groupe 4 devra être poursuivie dans ce sens et l'influence des *tertio*-butyles sur la contrainte conformationnelle devra être étudiée. La réactivité de ces diacides de Lewis demandera à être explorée,^{20, 31-34} pour déterminer l'apport de la contrainte conformationnelle sur la plateforme métallocène dans ce domaine.

Les voies de synthèse de ***t*-Bu₂FcP₂B₂** et de ***t*-Bu₂FcP₃B** par assemblage de cyclopentadiénures n'ont pas pu être conduites pour des raisons de mauvaise pureté des ***t*-BuCpPB**, nécessaires à leur synthèse. Tandis que la synthèse des cyclopentadiènes phosphine/borane a été conduite avec de bons rendements et une bonne pureté, la formation des ***t*-BuCpPB** par déprotonation s'est révélée plus délicate. La déborylation importante (> 45 %) – occasionnée par la nucléophilie de la base de Brønsted – requiert une amélioration de la sélectivité de la déprotonation ou le recours à une méthode de purification efficace.

Tandis que les cyclopentadiènes phosphine/borane peuvent être comparés aux paires de Lewis organiques intramoléculaires, les ***t*-BuCpPB** **149** et **150** sont les premiers composés amphiphiles ayant un squelette anionique conjugué. Avec ses propriétés de donneur d'électrons par délocalisation du système anionique conjugué, ce squelette peut favoriser la stabilité des ***t*-BuCpPB**, en particulier lorsque ceux-ci sont utilisés en tant que catalyseurs. Néanmoins,

Conclusion générale

une amélioration notable de la voie de synthèse ou de la purification est nécessaire pour obtenir une pureté suffisante en vue d'une application en réactivité de type FLP.

La voie de synthèse des ***t*-Bu₂FcP₂B** par assemblage de cyclopentadiénures a été initiée. Les deux bases de Lewis étant proches et sans liberté de s'éloigner, la flexibilité de la structure ferrocénique permet d'approcher l'acide de Lewis de l'une des deux bases de Lewis, voire de lui permettre une interaction conjointe avec les deux bases. Le couplage de spin entre la paire libre et la lacune électronique mis en évidence dans le composé **151** est une nouveauté dans le domaine des couplages de spin ³¹P³¹P à travers l'espace observés en RMN ³¹P. L'extension de la gamme des ***t*-Bu₂FcP₂B** à d'autres groupements phosphines et boranes pourrait permettre d'examiner ces nouveaux couplages. À partir de la modélisation des couplages de spin ³¹P³¹P,⁹⁰ l'accumulation de données expérimentales pourrait permettre de développer un modèle théorique de ces nouvelles interactions de spin.

Tandis que la voie de synthèse des ***t*-Bu₂FcPB** par assemblage de cyclopentadiénures ne s'est pas montrée performante, leur voie de synthèse par fonctionnalisation de la plateforme ferrocénique a été développée en peu d'étapes et de manière sélective pour des rendements allant de 31 % à quantitatif. Tous les ***t*-Bu₂FcPB** synthétisés présentent une contrainte stérique en solution – en condition normale de température et de pression – mise en évidence par l'anisochronie des noyaux d'hydrogène et de carbone observée par analyses RMN. De plus, les structures à l'état solide montrent un effet structurant des *tertio*-butyles sur la conformation de la plateforme ferrocénique permettant un rapprochement des fonctions antagonistes acide/base de Lewis.

Le composé ***t*-Bu₂FcP(*i*-Pr)₂B(C₆F₅)₂ 197 *p-r***, en équilibre entre la forme ouverte en solution et la forme fermée à l'état solide, confirme le rôle structurant joué par les groupements *tertio*-butyle. La flexibilité du squelette ferrocénique est visible, puisque ce dernier se plie à l'influence de l'attraction forte d'un phosphore donneur et d'un borane très accepteur. L'extension à d'autres phosphines et d'autres boranes – en particulier les pinacolborane et catécholborane –, pour avoir des paires dont la réactivité ne serait pas empêchée par la nécessité de sortir du puits de potentiel lié à la formation d'adduits acide–base de Lewis stables, serait à mener.

L'amélioration des rendements des composés les plus difficiles à synthétiser permettrait à cette famille de molécules d'être reconnue comme structure plateforme nettement valorisable dans la chimie des paires de Lewis.

Conclusion générale

Les essais de réactivité entre le composé ***t*-Bu₂FcP(Mes)₂B(C₆F₅)₂ 199 *p-r*** et H₂, CO₂ et CO n'ont pas mis en évidence la formation d'adduit FLP-réactif thermodynamiquement stable, et l'activité catalytique des ***t*-Bu₂FcPB** en réactivité de type FLP doit être menée, en particulier pour l'hydroboration du CO₂.

Enfin, la voie de synthèse des ***t*-Bu₂FcNB** par fonctionnalisation diastéréosélective de la plateforme ferrocénique a été initiée jusqu'à la preuve de concept. L'amélioration des conditions de purification est nécessaire pour étendre cette synthèse à d'autres amines et d'autres boranes. Les résultats obtenus n'ont pas permis de statuer sur l'existence ou l'absence d'interaction intramoléculaire entre l'acide et la base de Lewis.

Ces nouvelles voies de synthèse permettent d'offrir une nouvelle approche des paires de Lewis ferrocéniques alors que seuls quinze composés sont rapportés dans la littérature.

Cette méthode efficace de synthèse de ligands ambiphiles ferrocéniques hétéroannulaires par fonctionnalisation de la plateforme ferrocénique permet d'envisager une extension à d'autres couples acide/base de Lewis (P/Al, N/Al, etc.). De plus, cette méthode offre une seconde voie d'accès aux ***t*-Bu₂FcB₂** permettant l'utilisation de boranes plus fragiles tout en limitant la déborylation occasionnée lors de la synthèse par assemblage. Elle permet enfin d'envisager de nouveaux ligands hybrides (P/P', N/N', P/N, P/O, P/S, N/O, N/S, etc.) sur plateforme ferrocénique contrainte.

CHAPITRE 4 : Experimental part

4.1. Materials and methods

All reactions were performed under argon atmosphere using Schlenk techniques or glovebox. Toluene, hexane, pentane, THF, DME and Et₂O, were degassed and distilled from sodium benzophenone treatment under argon atmosphere prior to use. Toluene, pentane, THF and Et₂O have also been obtained from a solvent purification system. Dichloromethane and acetonitrile were distilled from calcium hydride under argon. Benzene-*d*₆, THF-*d*₈ and DCM-*d*₂ were dried over 3 Å molecular sieves. The identity and purity of the products were established at the “Pôle Chimie Moléculaire” (Welience, uB-Filiale) using multinuclear NMR, elemental analysis and high-resolution mass spectrometry. Elemental analysis was performed on an Analyzer CHNS/O Thermo Electron Flash EA 1112 Series and ICP-AES iCAP Thermo. Exact masses were obtained from a LTQ-Orbitrap XL (THERMO). ¹H (δ in ppm) spectra (300.13, 500.13 and 600.13 MHz) and ¹¹B NMR (δ in ppm) spectra (96.3 and 160.5 MHz) and ¹³C NMR (δ in ppm) spectra (75.5, 125.8 and 150.9 MHz) and ³¹P NMR (δ in ppm) spectra (121.5, 202.5 and 243.0 MHz) (including identification by 2D NMR experiments COSY, HMQC and HMBC sequences) were recorded at 300 K (unless otherwise mentioned) on a Bruker 300 Avance, Bruker 500 Avance DRX, or Bruker 600 Avance II spectrometer.

4.2. EPR studies

The measurements were made at the “Pôle Chimie Moléculaire” technological platform. Continuous wave (CW) EPR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS 500. The instrument was equipped with a 4122 SHQE/0405 X-band resonant cavity operating at 9.43 GHz, a X-band high power dual gun-oscillator bridge, and a quartz cryostat cooled at 100 K with a stream of nitrogen. The temperature was regulated with an ER 4131VT accessory. All apparatus as well as the data acquisition were controlled using Xepr software. The magnetic field was swept from 250 to 360 mT through 2048 points. Spectra were recorded at 6 mW power, 100 kHz frequency modulation, 0.5 mT modulation amplitude, 10 ms time constant and 40 ms conversion time. The spectra were recorded at 100 K in a frozen toluene solution.

CHAPITRE 4 : Experimental part

EPR spectra were simulated using the EasySpin 4.5.5 software package, implemented as a toolbox in MATLAB.¹⁰⁷ A Gaussian linewidth (0.5 mT) with a Lorentzian contribution (0.2 mT) was used.

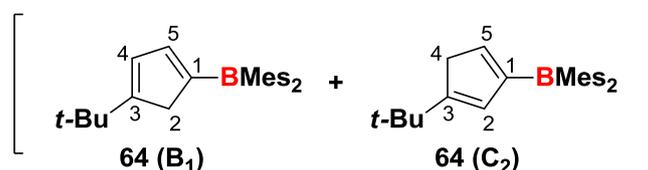
4.3. Electrolysis

Unless stated otherwise, all manipulations were performed using Schlenk techniques in an atmosphere of dry oxygen free argon at room temperature ($T = 20\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$). The supporting electrolyte (tetraethylammonium tetrafluoroborate) was degassed under vacuum before use and then dissolved to a concentration of 0.1 M. Voltammetric analyses were carried out in a standard three-electrode cell, with an Autolab PGSTAT 302 N potentiostat, connected to an interfaced computer with Electrochemistry Nova software. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the analyzed solution by a sintered glass disk filled with the background solution. The auxiliary electrode was a platinum wire. For all voltammetric measurements, the working electrode was a platinum electrode disk ($\varnothing = 1\text{ mm}$). Under these conditions, when operating in acetonitrile (0.1 M TEABF₄), the formal potential for the ferrocene (+/0) couple was found to be +0.40 V vs. SCE.

Electrolysis were performed in a three compartment cell separated with glass frits of medium porosity with an Amel 552 potentiostat/galvanostat coupled with an Amel 721 electronic integrator. A platinum cylindrical grid ($h = 5.0\text{ cm}$, $\varnothing = 4.0\text{ cm}$) was used as the working electrode, a platinum strip (4×3 cm) as the counter electrode and a saturated calomel electrode as the reference electrode. Because of high current intensity (up to 550 mA) and long reaction time, a water bath was used to maintain the reaction at room temperature.

4.4. Synthesis of *t*-BuCpB: 64-69

4.4.1. Synthesis of lithium 1-dimesitylboryl-3-tert-butylcyclopentadienide, 65



Scheme 4.1: (*4-(tert-butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl*)dimesitylborane **64** (**B₁**) and (*4-(tert-butyl)cyclopenta-1,4-dien-1-yl*)dimesitylborane **64** (**C₂**)^{vii}

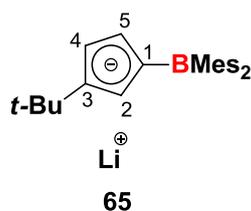
To a solution of lithium *tert*-butylcyclopentadienide (2.40 g, 18.7 mmol)⁵³ in 20 mL of DME was added at 0 °C a solution of fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl)borane (5.10 g, 18.6 mmol, 98 wt. % purity, TCI) in 20 mL of DME. The solution was stirred 15 h at room temperature and lithium fluoride was formed and filtered, and washed with DME. The solution was evaporated in vacuo and a mixture of cyclopentadienes **64** (**B₁**) and **64** (**C₂**) was isolated as a colorless crystalline solid (6.9 g, 18.6 mmol, quantitative yield). X-Ray structure of **64** (**B₁**) was solved (Table 4.1, p.235).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 7.39 (1 H, q, J 1.7, ^{B1}4-*H*), 7.12 (1 H, q, J 1.8, ^{C2}2-*H*), 6.86 - 6.83 (4 H, m, ^{B1} or ^{C2}*m*-*CH*), 6.83 - 6.81 (4 H, m, ^{B1} or ^{C2}*m*-*CH*), 6.36 (1 H, pq, J 1.5, ^{B1}5-*H*), 6.23 (1 H, dt, J 2.1, 1.0, ^{C2}5-*H*), 3.19 (2 H, dd, J 1.8, 1.1, ^{C2}4-*H*), 3.12 (2 H, t, J 1.7, ^{B1}2-*H*), 2.28 (12 H, s, ^{B1} or ^{C2}*o*-*CH*₃), 2.26 (12 H, s, ^{B1} or ^{C2}*o*-*CH*₃), 2.21 (6 H, s, ^{B1} or ^{C2}*p*-*CH*₃), 2.20 (6 H, s, ^{B1} or ^{C2}*p*-*CH*₃), 1.04 (9 H, s, ^{B1}*t*-*Bu*), and 1.02 (9 H, s, ^{C2}*t*-*Bu*).

¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆): δ 68.

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, C₆D₆): δ 172.49 (^{C2}3-*C*), 159.23 (^{B1}3-*C*), 152.68 (^{C2}2-*C*), 152.23 (^{B1}4-*C*), 143.18 (^{B1} and ^{C2}*C*-*B*, 2C broad), 140.56 (^{B1} or ^{C2}*o*-*C*), 140.51 (^{B1} or ^{C2}*o*-*C*), 138.16 (^{B1} or ^{C2}*p*-*C*), 137.97 (^{B1} or ^{C2}*p*-*C*), 134.01 (^{B1}5-*C*), 128.73 (^{B1} or ^{C2}*m*-*CH*), 128.69 (^{B1} or ^{C2}*m*-*CH*), 126.69 (^{C2}5-*C*), 44.79 (^{B1}2-*C*), 44.10 (^{C2}4-*C*), 33.96 (^{C2}*C*(*CH*₃)₃), 32.10 (^{B1}*C*(*CH*₃)₃), 30.85 (^{C2}*C*(*CH*₃)₃), 29.93 (^{B1}*C*(*CH*₃)₃), 23.56 (^{B1} or ^{C2}*o*-*CH*₃), 23.48 (^{B1} or ^{C2}*o*-*CH*₃), and 21.29 (^{B1} and ^{C2}*p*-*CH*₃, 4C); ^{B1} and ^{C2}*C*_{*Cp*}-*B* obscured.

^{vii} The atom numbering chosen for **65** was also used for NMR attribution in compounds **64** (**B₁**) and **64** (**C₂**), for clarity.



Scheme 4.2: Lithium 1-dimesitylboryl-3-tert-butylcyclopentadienide 65

To a solution of the previous mixture of **64** (**B**₁) and **64** (**C**₂) (1.72 g, 4.64 mmol) in 30 mL of DME was added dropwise at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a methyl lithium solution in Et₂O (3 mL, 1.6 M, 4.8 mmol, ACROS). The solution was stirred 24 h at room temperature. The solution was evaporated in vacuo and **65** was isolated as a colorless crystalline solid together with one equivalent of DME (2.08 g, 4.46 mmol, 96% yield).

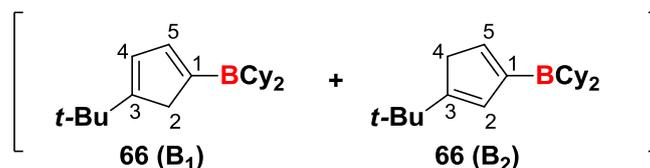
¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 6.66 (4 H, s, *m*-CH), 6.10 - 6.01 (2 H, m, 4-CH and 2-CH), 5.97 (1 H, dd, J 3.6, 2.2, 5-CH), 3.43 (4 H, s, DME-CH₂), 3.27 (6 H, s, DME-CH₃), 2.20 (12 H, s, *o*-CH₃), 2.17 (6 H, s, *p*-CH₃), and 1.21 (9 H, s, *t*-Bu).

¹¹B NMR (160 MHz, THF-*d*₈): δ 57.

¹³C {¹H} NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 146.48 (*C*-B), 141.23 (*o*-C), 141.02 (*o*-C), 140.95 (*o*-C), 140.31 (*o*-C), 139.45 (*p*-C), 138.37 (*p*-C), 135.49 (*p*-C), 135.16 (*p*-C), 128.98 (*m*-CH), 128.92 (*m*-CH), 128.43 (*m*-CH), 128.28 (*m*-CH), 120.30 (Cp-CH), 116.52 (Cp-CH), 110.71 (Cp-CH), 72.92 (DME-CH₂), 59.08 (DME-CH₃), 33.34 (C(CH₃)₃), 32.62 (C(CH₃)₃), 23.64 (*o*-CH₃), 23.57 (*o*-CH₃), 21.44 (*p*-CH₃), and 21.40 (*p*-CH₃); C_{Cp}-B and C_{Cp}-*t*-Bu obscured.

Exact mass [M-Li]⁻: $m/z = 369.27562$, simulated = 369.27529, $\delta[\text{ppm}] = 2.199$.

4.4.2. Synthesis of lithium 1-dicyclohexylboryl-3-tert-butylcyclopentadienide, **67**



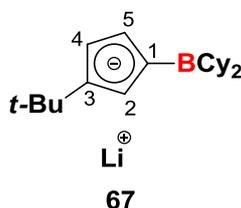
Scheme 4.3: (4-(tert-butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)dicyclohexylborane **66** (**B₁**) and (3-(tert-butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)dicyclohexylborane **66** (**B₂**)

To a solution of lithium *tert*-butylcyclopentadienide (4.76 g, 37.1 mmol)⁵³ in 75 mL of hexane was added dropwise at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, over 1 h, a solution of chlorodicyclohexylborane (37 mL, 1 M in hexane, 37 mmol, ALDRICH). The solution was stirred 3 h at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then 6 h at room temperature, then lithium chloride precipitate was filtered to give a mixture of cyclopentadienes **66** (**B₁**) and **66** (**B₂**) which were directly used in the second step.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 7.79 (1 H, q, J 1.6, $\text{B}^1\text{4-H}$), 7.58 (1 H, q, J 1.8, $\text{B}^2\text{2-H}$), 6.36 - 6.32 (2 H, m, $\text{B}^1\text{5-H}$ and $\text{B}^2\text{4-H}$), 3.33 (2 H, dd, J 1.7, 1.1, $\text{B}^2\text{5-H}$), 3.22 (2 H, t, J 1.6, $\text{B}^1\text{2-H}$), 1.94 - 1.21 (44 H, m, B^1 and B^2Cy), 1.19 (9 H, s, $\text{B}^1\text{-}t\text{-Bu}$), and 1.11 (9 H, s, $\text{B}^2\text{-}t\text{-Bu}$).

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): δ 70.

^{13}C { ^1H } NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 169.95 ($\text{B}^2\text{3-C}$), 158.24 ($\text{B}^1\text{3-C}$), 150.95 ($\text{B}^2\text{2-C}$), 149.37 ($\text{B}^1\text{4-C}$), 132.33 ($\text{B}^1\text{5-C}$), 126.31 ($\text{B}^2\text{4-C}$), 45.34 ($\text{B}^1\text{2-C}$), 44.35 ($\text{B}^2\text{5-C}$), 36.11, 33.82 ($\text{B}^2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.15 ($\text{B}^1\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.96 ($\text{B}^2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.17 ($\text{B}^1\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.18, 28.96, 28.57, 28.38, 28.30, 28.16, 27.71, 27.67, and 27.44; B^1 and $\text{B}^2\text{C-B}$ obscured.



Scheme 4.4: Lithium 1-dicyclohexylboryl-3-tert-butylcyclopentadienide **67**

To a freshly prepared mixture of **66** (**B₁**) and **66** (**B₂**) in hexane was added dropwise over 50 min a solution of LiHMDS in hexane at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. LiHMDS was prepared by deprotonation of bis(trimethylsilyl)amine (5 mL, 24.2 mmol, in 10 mL of hexane) using *n*-butyllithium in hexane (15 mL, 1.6 M, 24.2 mmol, ACROS) at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was stirred for

15 h allowing temperature slowly rise up to room temperature. The solution was evaporated in vacuo and **67** was isolated as a colorless powder (7.0 g, 23.0 mmol, 95% yield, 95 wt.% purity).

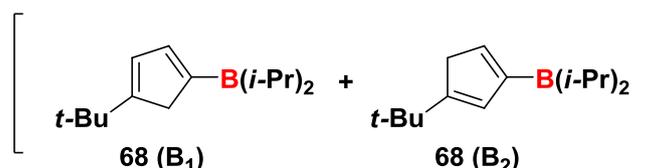
^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 6.41 (1 H, dd, J 3.8, 2.2, 4-*H*), 6.25 (1 H, t, J 2.2, 2-*H*), 5.82 (1 H, dd, J 3.7, 2.0, 5-*H*), 1.83 - 1.26 (22 H, m, Cy), and 1.23 (9 H, s, *t*-Bu).

^{11}B NMR (96 MHz, THF- d_8): δ 52.

^{13}C { ^1H } NMR (75 MHz, THF- d_8): δ 137.38 (3-*C*), 117.96 (4-*C*), 112.07 (2-*C*), 109.25 (5-*C*), 35.54, 33.73, 33.31, 32.57, 32.47, 31.68, 29.57, and 28.66; $C_{\text{Cp-B}}$ obscured.

4.4.3. Synthesis of lithium 1-di(*iso*-propyl)boryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide, **69**

To a solution of lithium *tert*-butylcyclopentadienide (0.72 g, 5.6 mmol)⁵³ in 10 mL of hexane was added dropwise during 1 h at -50 °C a solution of freshly prepared chlorodi(*iso*-propyl)borane (5.6 mL, 1 M, 5.6 mmol)^{2b} in hexane. The solution was stirred 1 h at -50 °C, then stirred for 3 h allowing temperature slowly rise up to room temperature and stirred again 1 h. Lithium chloride was filtered giving a mixture of cyclopentadienes **68 (B₁)** and **68 (B₂)** which were directly used in the second step. To this solution of **68 (B₁)** and **68 (B₂)** in hexane is added dropwise in 70 min at -80 °C a solution of LiTMP in hexane (10.6 mL, 0.53 M, 5.6 mmol) – which was prepared by deprotonation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (0.9 mL, 6.4 mmol, ALDRICH) in 4 mL of hexane by *n*-butyllithium in hexane (3.5 mL, 1.6 M, 5.6 mmol, ACROS) at -80 °C and addition of 2 mL of Et₂O for dissolution of formed LiTMP. The reaction mixture was stirred for 8 h allowing temperature slowly rise up to room temperature. The solution was evaporated in vacuo and 1.20 g (5.4 mmol, 96% yield, 80% purity) of a colorless powder, **69**, was isolated.

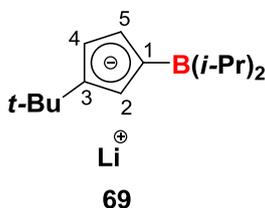


Scheme 4.5: (4-(tert-butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)di(iso-propyl)borane 68 (B_1) and (3-(tert-butyl)cyclopenta-1,3-dien-1-yl)di(iso-propyl)borane 68 (B_2)

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 7.71 (1 H, q, J 1.6, B^1_{4-H}), 7.50 (1 H, q, J 1.8, B^2_{2-H}), 6.31 (1 H, q, J 1.5, B^1_{5-H}), 6.29 (1 H, dt, J 2.1, 1.1, B^2_{4-H}), 3.25 (2 H, dd, J 1.7, 1.1, B^2_{5-H}), 3.16 (2 H, t, J 1.6, B^1_{2-H}), 1.97 (4 H, hept, J 7.3, B^1 and $B^2_{i-Pr-CH}$), 1.18 (9 H, s, B^1_{t-Bu}), 1.16 (12 H, d, J 7.3, $B^2_{i-Pr-CH_3}$), 1.12 (12 H, d, J 7.3, $B^1_{i-Pr-CH_3}$), and 1.10 (9 H, s, B^2_{t-Bu}).

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 70.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 169 (B^2_{3-C}),^{viii} 158 (B^1_{3-C}),^{viii} 151.08 (B^2_{2-C}), 149.94 (B^1_{4-C}), 132.53 (B^1_{5-C}), 126.28 (B^2_{4-C}), 45.09 (B^1_{2-C}), 44.19 (B^2_{5-C}), 30.90 ($B^2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.10 ($B^1\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.55 ($i\text{-Pr-CH}_3$), and 19.36 ($i\text{-Pr-CH}$); B^1 and $B^2\text{C-B}$ and B^1 and $B^2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ obscured.



Scheme 4.6: Lithium 1-di(iso-propyl)boryl-3-tert-butylcyclopentadienide 69

^1H NMR (300 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 6.40 (1 H, dd, J 3.7, 2.3, 4- H), 6.28 (1 H, t, J 2.2, 2- H), 5.89 (1 H, dd, J 3.7, 2.1, 5- H), 1.87 (2 H, hept, J 7.2, $i\text{-Pr-CH}$), 1.22 (9 H, s, $t\text{-Bu}$), and 1.06 (12 H, d, J 7.3, $i\text{-Pr-CH}_3$).

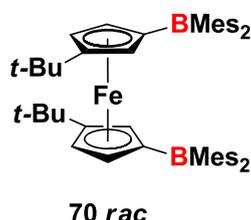
^{11}B NMR (96 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 49.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 137.51 (3- C), 117.44 (4- C), 112.11 (2- C), 109.18 (5- C), 33.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.48 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.06 ($i\text{-Pr-CH}_3$), and 21.15 ($i\text{-Pr-CH}$).

^{viii} Deduced from HMBC.

4.5. Synthesis of borylmetallocenes: 70-74

4.5.1. Synthesis of 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene, **70 rac**



Scheme 4.7: 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-ferrocene 70 rac

A solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (239 mg, 0.512 mmol) solubilized in 2 mL of THF was added dropwise during 2 min at 66 °C to a refluxed suspension of iron dichloride (32.9 mg, 0.260 mmol, ACROS) in 2 ml of THF. The reaction mixture was refluxed for 24 h. The solution was evaporated in vacuo, extracted with Et₂O and washed with water. After drying over MgSO₄ and evaporation of solvent, **70 rac** was isolated as a purple crystalline solid (124 mg, 0.156 mmol, 61% yield). X-Ray structure of **70 rac** was solved (Table 4.2, p.236).

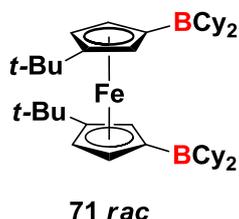
¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): δ 6.81 (4 H, brs, Mes-CH), 5.12 (1 H, dd, J 2.6, 1.4, 4-CH), 4.62 (1 H, d, J 1.4, 2-CH), 4.60 (1 H, dd, J 2.5, 1.3, 5-CH), 2.43 (12 H, brs, *o*-CH₃), 2.21 (6 H, s, *p*-CH₃), and 1.03 (9 H, s, *t*-Bu).

¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆): δ 78.

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, C₆D₆): δ 143.75 (*C*-B), 139.37 (*o*-C), 137.58 (*p*-C), 129.00 (*m*-CH), 108.77 (3-CH), 80.85 (5-CH), 77.58 (2-CH), 73.94 (4-CH), 31.98 (C(CH₃)₃), 31.08 (C(CH₃)₃), 24.82 (*o*-CH₃), and 21.07 (*p*-CH₃).

ESI-MS: [M]⁺: m/z exp = 794.48647, m/z theo = 794.48511, delta = 1.716 ppm.

4.5.2. Synthesis of 1,1'-bis(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene, **71 rac**



Scheme 4.8: 1,1'-bis(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-ferrocene 71 rac

A solution of lithium 1-dicyclohexylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **67** (781 mg, 2.57 mmol) in 10 mL of THF was added at room temperature to a stirred suspension of iron dichloride (0.32 g, 2.5 mmol, ACROS) in 10 ml of THF. The reaction mixture was stirred for 24 h. The solution was evaporated in vacuo, and hexane was added to precipitate lithium chloride. After filtration to remove the excess of FeCl₂ and LiCl, and removal of solvent under vacuum, **71 rac** was isolated as red oil (833 mg, 0.156 mmol, quantitative yield).

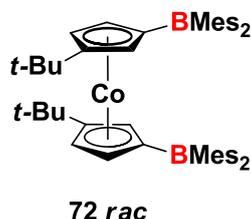
¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): δ 4.71(1 H, s, Cp-CH), 4.52 (1 H, s, Cp-CH), 4.44 (1 H, s, Cp-CH), 2.00 - 1.31 (22 H, m, Cy), and 1.26 (9 H, s, *t*-Bu).

¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆): δ 75.

Compound **71 rac** is highly sensitive to deborylation, which occurs during long time ¹³C NMR analysis.

ESI-MS: [M]⁺: m/z exp = 650.48747, m/z theo = 650.48658, delta = 3.633 ppm.

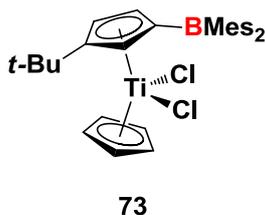
4.5.3. Synthesis of 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-cobaltocene, **72 rac**



Scheme 4.9: 1,1'-bis(dimesitylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-cobaltocene 72 rac

A solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (233 mg, 0.500 mmol) solubilized in 4 mL of DME was added at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a heated suspension of cobalt dibromide (32.9 mg, 0.260 mmol, dried from hydrate, ACROS) in 4 ml of DME. The reaction mixture was stirred for 15 h allowing temperature slowly rise up to room temperature. The blue solution was evaporated in vacuo, and hexane was added to precipitate lithium bromide. After filtration, and removal of solvent under vacuum, **72 rac** was isolated as highly air-sensitive blue-green oil (140 mg, 0.176 mmol, 72% yield). Due to its paramagnetic character, ^1H and ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR silent analysis have been obtained. EPR analysis has been monitored giving a characteristic spectrum for a cobaltocene. Purity was not determined due to air-sensitivity.

4.5.4. Synthesis of 1-(dimesitylboryl)-3-(*tert*-butyl)-titanocene, **73**



Scheme 4.10: 1-(dimesitylboryl)-3-(tert-butyl)-titanocene 73

A solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (316 mg, 0.678 mmol) in 5 mL of toluene was added dropwise during 5 min at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a solution of cyclopentadienyltitanium trichloride (148 mg, 0.675 mmol, ALDRICH) in 12 ml of toluene. The reaction mixture was stirred for 15 h allowing temperature slowly rise up to room temperature. The solution was evaporated in

CHAPITRE 4 : Experimental part

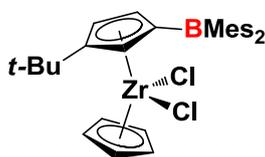
vacuo, and pentane was added to precipitate lithium chloride. After filtration, and removal of solvent under vacuum, **73** was isolated as purple oil (74 mg, 0.141 mmol, 21% yield).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.93 (1 H, s, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.87 (4 H, brs, $m\text{-CH}$), 6.80 (1 H, m, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.64 (1 H, s, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.49 (5 H, s, $\text{Cp}\text{-CH}$), 2.19 (12 H, brs, $o\text{-CH}_3$), 1.71 (6 H, s, $p\text{-CH}_3$), and 1.29 (9 H, s, $t\text{-Bu}$).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ 73.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 152.90, 149.61, 149.10, 140.18, 139.26, 121.74, 121.06, 119.80, 43.13, 35.27, 31.43, 31.20 and 25.36.

4.5.5. Synthesis of 1-(dimesitylboryl)-3-(*tert*-butyl)-zirconocene, **74**



74

Scheme 4.11: 1-(dimesitylboryl)-3-(tert-butyl)-zirconocene 74

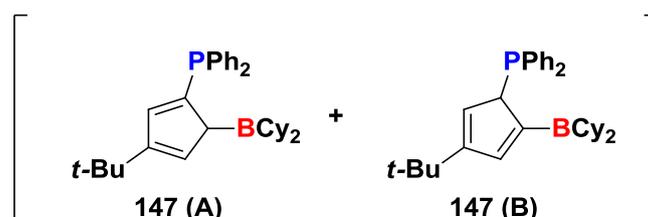
A solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (282 mg, 0.605 mmol) in 8 mL of THF was added dropwise at -30 °C to a stirred suspension of cyclopentadienylzirconium trichloride (158 mg, 0.601 mmol, ALDRICH) in 8 ml of toluene. The reaction mixture was stirred for 24 h allowing temperature slowly rise up to room temperature. The solution was evaporated in vacuo giving a mixture containing **74** in 55% NMR yield. Our purification attempts of **74** led to decomposition of the complex. Due to low purity, no ^{11}B NMR and ^{13}C NMR signals have been clearly identified.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.91 (1 H, m, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.81 (4 H, brs, $m\text{-CH}$), 6.68 (1 H, m, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.36 (1 H, m, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 6.09 (5 H, s, $\text{Cp}\text{-CH}$), 2.30 (12 H, brs, $o\text{-CH}_3$), 2.17 (6 H, s, $p\text{-CH}_3$), and 1.23 (9 H, s, $t\text{-Bu}$).

4.6. Synthesis of *t*-BuCpP,B: 147-150

4.6.1. Synthesis of lithium 2-dicyclohexylboryl-4-(*tert*-butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadienide, 149

To a solution of lithium 3-*tert*-butyl-1-diphenylphosphinocyclopentadienide **63a** (0.69 g, 2.2 mmol)^{50b} in 20 mL of toluene was added dropwise during 25 min at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of commercially available chlorodicyclohexylborane (2.2 mL, 1 M, 2.2 mmol, ALDRICH) in hexane. The solution was stirred 30 min at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, then stirred for 15 h allowing temperature slowly rise up to room temperature and was further stirred 2 h. Lithium chloride could not be removed by filtration and the crude containing a mixture of **147 (A)** and **147 (B)** (respectively 18% and 70% NMR yield) was directly used in the deprotonation step. To 18 mL of this solution of **147** (0.32 mmol and 1.25 mmol respectively) in toluene was added dropwise in 20 min at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a solution of LiHMDS in toluene (6.5 mL, 0.28 M, 1.8 mmol) – which was prepared by deprotonation of bis(trimethylsilyl)amine (0.37 mL, 1.8 mmol) in 5 mL of toluene by *n*-butyllithium in hexane (1.12 mL, 1.6 M, 1.8 mmol, ACROS) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was stirred for 4 h allowing temperature slowly rise up to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture contained **149** in 25% NMR yield in presence of 75% of deborylated product **63a**. Treatment and purification of this reaction mixture lead to a complete deborylation of **149**.

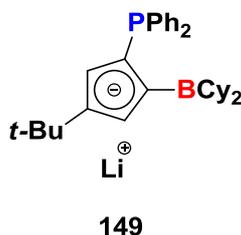


Scheme 4.12: 2-dicyclohexylboryl-(4-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)diphenylphosphine **147 (A)** and 2-dicyclohexylboryl-(4-*tert*-butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)diphenylphosphine **147 (B)**

^1H { ^{31}P } NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.84 (1 H, d, J 1.6, $^{(\text{B})}3\text{-CH}$), 6.52 (1 H, pt, J 1.4, $^{(\text{A})}\text{CH}$), 5.82 (1 H, t, J 1.7, $^{(\text{B})}5\text{-CH}$), 4.67 (1 H, d, J 1.7, $^{(\text{B})}1\text{-CH}$), 4.66 - 4.63 (1 H, m, $^{(\text{A})}2\text{-CH}$), and 1.12 (9 H, s, $^{(\text{A})}t\text{-Bu}$). Due to the superposition of isomers **(A)** and **(B)**, only few ^1H NMR signals have been identified. For the same reason no ^{13}C NMR signals have been identified.

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): 82 (**A**) and 52 (**B**).

^{31}P { ^1H } NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -7.6 (**A**), and -13.8 (**B**).



Scheme 4.13: Lithium 2-dicyclohexylboryl-4-(tert-butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadienide 149

^1H { ^{31}P } NMR (300 MHz, THF-*d*8): δ 6.72 (1 H, d, J 2.3, CH), 5.68 (1 H, d, J 2.2, CH), and 1.16 (9 H, s, *t*-Bu). Due to low purity, only few ^1H NMR signals have been identified. For the same reason no ^{13}C NMR signals have been identified.

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): 59 and 51. Two signals are observed, one is for **149** and one is for the deborylated product **63a**.

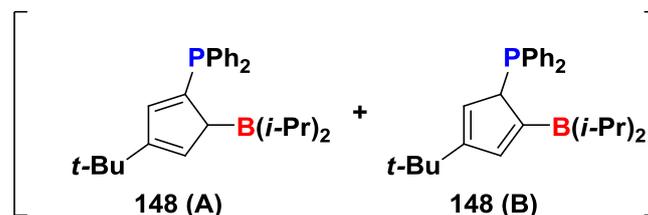
^{31}P { ^1H } NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -12.8.

4.6.2. Synthesis of Lithium 2-di(*iso*-propyl)boryl-4-(*tert*-butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadienide, **150**

To a solution of lithium 3-*tert*-butyl-1-diphenylphosphinocyclopentadienide **63a** (0.33 g, 1.09 mmol)^{50b} in 7 mL of toluene was added dropwise during 7 min at -80 °C a solution of freshly prepared chlorodi(*iso*-propyl)borane (1.1 mL, 1 M, 1.1 mmol)^{2b} in toluene. The solution was stirred 30 min at -80 °C, and then stirred for 4 h allowing temperature slowly rise up to 10 °C. The crude containing a mixture of **148 (A)** and **148 (B)** (respectively 27% and 69% NMR yield) is directly used in the deprotonation step. To 6.1 mL of this solution of **148** (0.22 mmol and 0.57 mmol respectively) in toluene is added dropwise in 25 min at -90 °C a solution of LiTMP in toluene (2.64 mL, 0.30 M, 0.8 mmol) – which was prepared by deprotonation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (0.14 mL, 0.8 mmol, ALDRICH) in 2 mL of toluene by *n*-butyllithium in hexane (0.5 mL, 1.6 M, 0.8 mmol, ACROS) at -5 °C. The reaction mixture was stirred for 2 h allowing temperature slowly rise up to -20 °C. The solution contained **150** in 55% NMR yield, the deborylated product **63a** in 23% NMR yield and the starting *t*-BuCpPB **148 (B)** in 22% NMR yield. After 3 h in NMR tube, no more

CHAPITRE 4 : Experimental part

deprotonation occurred and **148 (B)** was completely deborylated into **63a**. The product **150** is completely deborylated in 2 days.



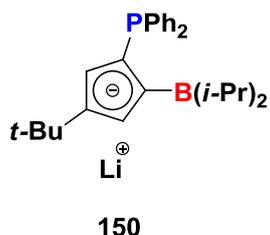
Scheme 4.14: 2-di(iso-propyl)boryl-(4-tert-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)diphenylphosphine 148 (A) and 2-di(iso-propyl)boryl-(4-tert-butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)diphenylphosphine 148 (B)

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 7.65 - 7.44 (2 H, m, $^{(\text{A})}\text{Ph}$ and $^{(\text{B})}\text{Ph}$), 7.34 (1 H, d, J 1.2, $^{(\text{A})}\text{CH}$), 7.14 - 6.95 (6 H, m, $^{(\text{A})}\text{Ph}$ and $^{(\text{B})}\text{Ph}$), 6.78 (1 H, dd, J 2.4, 1.6, $^{(\text{B})}3\text{-CH}$), 6.52 (1 H, t, J 1.4, $^{(\text{A})}\text{CH}$), 5.85 (1 H, q, J 1.8, $^{(\text{B})}5\text{-CH}$), 4.65 - 4.57 (1 H, m, $^{(\text{A})}2\text{-CH}$), 4.58 - 4.42 (1 H, m, $^{(\text{B})}1\text{-CH}$), 2.23 - 2.01 (2 H, m, $^{(\text{A})}i\text{-Pr-CH}$), 1.36 (5 H, hept, J 7.0, $^{(\text{B})}i\text{-Pr-CH}$), 1.27 (6 H, d, J 7.1, $^{(\text{A})}i\text{-Pr-CH}_3$), 1.20 (6 H, d, J 7.5, $^{(\text{A})}i\text{-Pr-CH}_3$), 1.15 - 1.06 (15 H, m, $^{(\text{B})}t\text{-Bu}$ and $^{(\text{B})}i\text{-Pr-CH}_3$), and 0.96 - 0.87 (15 H, m, $^{(\text{A})}t\text{-Bu}$ and $^{(\text{B})}i\text{-Pr-CH}_3$). Due to superposition of isomers **(A)** and **(B)**, only few ^1H NMR signals have been clearly identified.

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): δ 81 **(A)** and 51 **(B)**.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 138.96 - 138.09 (m, $^{(\text{B})}3\text{-CH}$), 135.52 - 131.81 (m, $^{(\text{A})}\text{CH}$), 119.79 (d, J 8.0, $^{(\text{B})}5\text{-CH}$), 65.49 (d, J 29.0, $^{(\text{B})}1\text{-CH}$), and 55.39 (d, J 24.0, $^{(\text{A})}2\text{-CH}$). Due to the superposition of ***t*-BuCpB** isomers and deborylated products only few ^{13}C NMR signals have been identified.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -7.2 **(A)**, and -13.3 **(B)**.



Scheme 4.15: 2-di(iso-propyl)boryl-4-(tert-butyl)-1-diphenylphosphino-cyclopentadienide
150

Due to low purity only few ^1H NMR signals have been clearly identified. For the same reason no ^{13}C NMR signals have been identified.

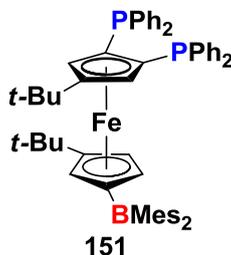
^1H { ^{31}P } NMR (300 MHz, THF-*d*8): δ 6.68 (1 H, d, J 2.3, CH), 5.70 (1 H, d, J 2.2, CH), 2.44 (2 H, hept, J 7.2, *i*-Pr-CH), and 0.97 (9 H, d, J 7.2, *i*-Pr- CH_3).

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6): 51.

^{31}P { ^1H } NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -15.2.

4.7. Synthesis of *t*-Bu₂FcP₂B: 151-153

4.7.1. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene, 151



Scheme 4.16: 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(tert-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene 151

A solution of lithium 4-*tert*-butyl-1,2-bis(diphenylphosphino)cyclopentadienide **145** (348 mg, 0.701 mmol)^{50b} in 10 mL of THF was added dropwise during 5 min at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a refluxed suspension of iron dichloride (87 mg, 0.686 mmol, ACROS) in 20 mL of THF. After 1 h at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (327 mg, 0.701 mmol) in 10 mL of THF was added dropwise during 5 min at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. After 1 h at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvent was removed and 40 mL of toluene was added and the mixture refluxed during 17 h. After filtration on alumina, 500 mg of purple-brown crystalline solid containing **151** (34% NMR yield) were isolated. After crystallization in a toluene/chloroform mixture, **151** was isolated as a pure purple crystalline air and moisture-stable solid (100 mg, 0.109 mmol, 16% yield). X-Ray structure of **151** was solved (Table 4.3, p.237).

¹H {³¹P} NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.64 - 7.53 (2 H, m, Ph), 7.31 - 7.08 (8 H, m, Ph), 7.05 - 6.77 (8 H, m, Ph), 6.73 (4 H, s, *m*-CH), 6.71 - 6.62 (2 H, m, Ph), 4.88 (1 H, dd, *J* 2.6, 1.3, Cp^B-CH), 4.58 (1 H, dd, *J* 2.6, 1.4, Cp^B-CH), 4.38 (1 H, q, *J* 1.8, Cp^P-CH), 4.11 (2 H, m, Cp^P-CH and Cp^B-CH), 2.27 (6 H, s, *p*-CH₃), 2.01 (12 H, brs, *o*-CH₃), 1.26 (9 H, s, *t*-Bu), and 0.78 (9 H, s, *t*-Bu).

¹¹B NMR (160 MHz, 325 K, CDCl₃): δ 78.

¹³C {¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 139.97 (*o*-CH₃), 139.15 (dd, *J* 13.6, 3.8, Ph-CH), 138.30 (dd, *J* 13.9, 3.8, Ph-CH), 137.44 (*p*-CH₃), 136.17 (d, *J* 23.5, Ph-CH), 134.69 (d, *J* 21.8, Ph-CH), 134.33 (d, *J* 21.2, Ph-CH), 133.21 (d, *J* 20.7, Ph-CH), 129.19, 128.39 (d,

CHAPITRE 4 : Experimental part

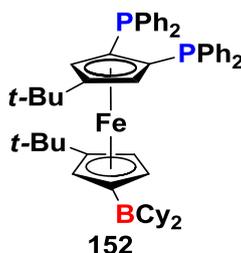
J 8.1, Ph-CH), 128.26, 128.26 - 128.01 (m), 127.70, 127.61 (dd, J 7.3, 2.6, Ph- C_Q), 109.00 (Cp^B- C_Q), 108.23 (d, J 3.1, Cp^P- C_Q), 100.22, 99.93 (Cp^B-CH), 80.53 (Cp^B-CH), 78.61 (m, Cp^P-CH, Cp^B-CH), 73.15 (d, J 2.9, Cp^P-CH), 69.70 (Cp^B-CH), 32.62 (C(CH₃)₃), 31.88 (C(CH₃)₃), 30.90 (C(CH₃)₃), 30.74 (C(CH₃)₃), 24.56 (*o*-CH₃), and 21.16 (*p*-CH₃).

³¹P {¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃): δ -18.3 (brd, J 60.0), and -23.7 (d, J 59.8).

Elemental analysis for C₄₈H₅₆BPF_e. Calculated: C (78.78 %), H (7.16%). Obtained: C (78.07%), H (7.00%).

ESI-MS: [M+H]⁺: m/z exp = 915.40505, m/z theo = 915.40767, delta = -2.867 ppm.

4.7.2. Synthesis of 1'-(dicyclohexylboryl)-4,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene, **152**



*Scheme 4.17: 1'-(dicyclohexylboryl)-4,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene **152***

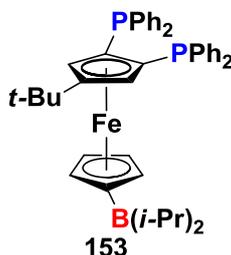
A solution of lithium 4-*tert*-butyl-1,2-bis(diphenylphosphino)cyclopentadienide **145** (0.59 g, 1.19 mmol)^{50b} in 3 mL of THF was added dropwise during 10 min at -50 °C to a suspension of iron dichloride (0.16 g, 1.26 mmol, ACROS) in 3 mL of THF and the mixture is stirred during 30 min at -50 °C and 2h at room temperature. Then, a solution of lithium 1-dicyclohexylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **67** (0.30 g, 1.0 mmol) in 3 mL of THF was added dropwise during 7 min at -50 °C. After 30 min at -50 °C and 2h at RT, solvent was removed and 5 mL of toluene was added and the mixture refluxed during 6 h. The solution was evaporated in vacuo, giving a mixture containing **152** in 46% NMR yield. Purification of **152** was unsuccessful leading to complete deborylation.

Due to low purity no ¹H NMR and no ¹³C NMR signals have been identified.

¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆): δ 76.

³¹P {¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆): δ -17.4 (s), and -19.8 (s).

4.7.3. Synthesis of 1'-(di(*iso*-propyl)boryl)-4-(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene, **153**



Scheme 4.18: 1'-(di(iso-propyl)boryl)-4-(tert-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene 153

A solution of lithium 4-*tert*-butyl-1,2-bis(diphenylphosphino)cyclopentadienide **69** (0.59 g, 1.18 mmol) in 5 mL of THF was added dropwise during 10 min at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a suspension of iron dichloride (0.14 g, 1.1 mmol, ACROS) in 3 mL of THF and the mixture is stirred during 1 h at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and during 2 h slowly rise up to room temperature. Then, a solution of lithium 1-di(*iso*-propyl)borylcyclopentadienide **54** (0.21 g, 1.2 mmol) in 3 mL of THF was added dropwise during 10 min at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. During 4 h, the solution slowly rose up to room temperature, then solvent was removed and 5 mL of toluene was added and the mixture refluxed during 10 h. The solution was evaporated in vacuo, giving a mixture containing **153** in 44% NMR yield. Crystallization in toluene gave 170 mg (0.188 mmol, 17% yield, 82% purity) of **153** as an orange crystalline solid. The 18 % of impurity was the deborylated product **143**.

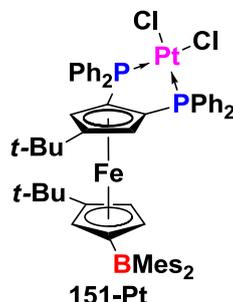
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 7.85 - 7.72 (4 H, m, Ph), 7.31 - 7.22 (4 H, m, Ph), 7.14 - 7.01 (6 H, m, Ph), 6.91 - 6.81 (6 H, m, Ph), 4.60 - 4.57 (2 H, m, Cp-CH), 4.38 - 4.35 (2 H, m, Cp-CH), 4.35 - 4.32 (2 H, m, Cp-CH), 1.46 (2 H, hept, J 7.4, *i*-Pr-CH), 1.18 (9 H, s, *t*-Bu), and 0.97 (12 H, d, J 7.3, *i*-Pr- CH_3).

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 75.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 140.12 (t, J 5.6, Ph-CH), 138.68 (t, J 4.1, Ph-CH), 135.96 (t, J 11.8, Ph-CH), 133.34 (t, J 10.1, Ph-CH), 129.41 (Ph-CH), 128.75 - 128.37 (m, Ph-CH), 128.19 - 127.77 (m, Ph-CH), 107.70, 82.36 (d, J 8.6, Cp^{P} -CH), 82.25 (d, J 8.9, Cp^{P} -CH), 77.66 (Cp^{B} -CH), 75.89 (Cp^{B} -CH), 71.49 (Cp^{B} -CH), 31.97, 31.84, 30.40, 23.65, 23.06, 20.23, and 14.36.

^{31}P { ^1H } NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -23.4 (s).

4.7.4. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene-platinumdichloride, 151-Pt



*Scheme 4.19: 1'-(dimesitylboryl)-4,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene-platinumdichloride 151-Pt*

1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1,2-bis(diphenylphosphino)-ferrocene **151** (9.5 mg, 0.0104 mmol) and (1,5-cyclooctadiene)platinum dichloride (3.9 mg, 0.0104 mmol, ALDRICH) were solubilized in 1 mL of CD_2Cl_2 at room temperature gave quantitatively **151-Pt** as a red-orange solution.

^1H { ^{31}P } NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.06 (2 H, d, J 7.3, Ph), 7.78 (2 H, d, J 7.7, Ph), 7.57 (3 H, dt, J 14.8, 7.2, Ph), 7.39 - 7.30 (4 H, m, Ph), 7.23 (2 H, dt, J 13.7, 7.5, Ph), 7.13 (3 H, dt, J 10.2, 7.7, Ph), 7.08 (2 H, t, J 7.6, Ph), 6.72 (4 H, brs, m -CH), 4.77 (1 H, s, Cp^{B} -CH), 4.74 (1 H, s, Cp^{B} -CH), 4.65 (1 H, s, Cp^{P} -CH), 4.50 (1 H, s, Cp^{P} -CH), 4.02 (1 H, s, Cp^{B} -CH), 2.27 (6 H, brs, p - CH_3), 2.12 - 1.42 (12 H, m, o - CH_3), 1.16 (9 H, s, t -Bu), and 0.64 (9 H, s, t -Bu).

^{11}B NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ 78.

^{13}C { ^1H } NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 136.78 (d, J 11.9, Ph-CH), 135.69 (d, J 11.8, Ph-CH), 132.91, 132.52 (dd, J 38.6, 10.3, Ph-CH), 131.45, 130.90 (dd, J 6.4, 2.8, Ph- C_Q), 130.35, 128.90, 128.47 (d, J 11.2, Ph-CH), 128.12 (d, J 12.5, Ph-CH), 109.21, 82.24 (Cp^{B} -CH), 75.27 (Cp^{B} -CH), 73.19 (Cp^{B} -CH), 72.11 (dd, J 11.8, 3.2, Cp^{P} -CH), 67.41 (dd, J 12.6, 2.7, Cp^{P} -CH), 32.31 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.73 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.30 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.42 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), and 21.13 (p - CH_3). The p -CH ^{13}C NMR signal is at 128.47 or 128.12 ppm.

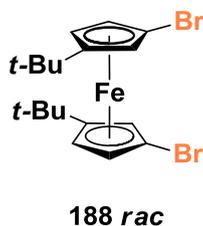
CHAPITRE 4 : Experimental part

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 22.0 (ddd, $J_{PP} = 12$ Hz, $J_{PPt} = 3654$ Hz), and 21.6 (ddd, $J_{PP} = 11$ Hz, $J_{PPt} = 3621$ Hz).

ESI-MS: $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z exp = 1202.29120, m/z theo = 1202.29210, delta = -0.747 ppm.

4.8. Synthesis of bromoferrocene precursors: 188-193 and 200-202

4.8.1. Synthesis of 1,1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene, 188



Scheme 4.20: 1,1'-dibromo-3,3'-di(tert-butyl)-ferrocene 188 rac

To a solution of 1,1'-di(*tert*-butyl)-ferrocene **173** (10.40 g, 35 mmol)¹⁰⁸ and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (12.7 mL, 85 mmol, 2.4 eq., ACROS) in 50 mL of pentane at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise in 25 min a solution of *tert*-butyllithium in pentane (50 mL, 80 mmol, 1.6 M, 2.3 eq., ACROS). The reaction mixture was stirred for 3.5 h allowing slowly rise up to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ then it was stirred 24 h at room temperature. After cooling at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 11.28 g (26.5 mmol, 76% yield) of an orange precipitate **189** was obtained by filtration. The highly pyrophoric compound **189** was directly used in the following reaction.

To a solution of **189** (11.28 g, 26 mmol) in 50 mL of Et_2O at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise in 1 h a solution of 1,1,2,2-tetrabromoethane (8 mL, 67 mmol, 2.6 eq., ALDRICH) in 20 mL of Et_2O . The reaction mixture was stirred for 2 h allowing slowly rise up to $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, then it was stirred 16 h at room temperature. The mixture was dropped into water, then extracted with AcOEt , washed by water, by brine and dried over MgSO_4 giving a dark brown oil which was solubilized in a few mL of hexane, and quickly eluted on alumina giving a brown oil. Crystallization in MeOH gave **188 rac** as a brown crystalline solid (10.03 g, 22 mmol, 85% yield). X-Ray structure of **188 rac** was solved (Table 4.6, p.240).

Under similar conditions, the reaction of 29.9 mmol of **189** gave 21.70 g of a brown oil containing a mixture of $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}_2$ **188** (48% NMR yield), $t\text{-Bu}_2\text{FcBr}$ **190**, $t\text{-Bu}_2\text{Fc}$ **173** and 1,1,2,2-tetrabromoethane respectively in 38/21/19/22 ratio. Selective electrochemical oxidation of **190** and **173** was performed to purify **188**. To 21.70 g of this brown oil under argon was added 250 mL of tetraethylammonium tetrafluoroborate (5.44 g, 25 mmol, 0.1 M) solution in acetonitrile. **190** and **173** were oxidized in 190^+ and 173^+ at 0.630 V/SCE during 7 h 10 min ($Q = 2223\text{ C}$). After evaporation of solvent, **188** and 1,1,2,2-tetrabromoethane

CHAPITRE 4 : Experimental part

were extracted by pentane. Crystallization in pentane gave **188 rac** as brown crystalline solid (4.78 g, 10.5 mmol, 73% yield, 98% purity, 35% overall yield).

m.p. = 68 °C

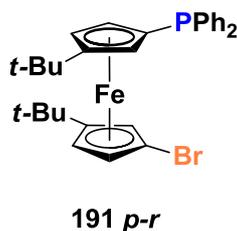
^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 4.25 (2 H, dd, J 2.6, 1.3, Cp-CH), 4.04 (2 H, t, J 1.5, Cp-CH), 3.59 (2 H, dd, J 2.6, 1.6, Cp-CH), and 1.09 (18 H, s, *t*-Bu).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ 102.66, 78.27, 73.40, 70.70, 66.04, 31.45, and 30.61.

Elemental analysis for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Fe}$. Calculated: C (47.41 %), H (5.30%). Obtained: C (47.29%), H (5.12%).

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 453.95814, m/z theo = 453.95917, delta = -1.607 ppm

4.8.2. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diphenylphosphino)-ferrocene, **191**



*Scheme 4.21: 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diphenylphosphino)-ferrocene 191 p-r^{ix}*

To a solution of 1,1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocène **188 rac** (1.9 g, 4.2 mmol) in 10 mL of THF at -50 °C was added dropwise in 10 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (2.6 mL, 4.2 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -30 °C, a solution of chlorodiphenylphosphine (0.74 mL, 4.0 mmol, ALDRICH) in 5 mL of THF was added dropwise in 10 min. The solution was stirred during 12 h at room temperature, and then AcOEt was added. The organic phase was washed by water, by brine and dried over MgSO_4 giving an orange oil which was purified by chromatography on silica with a 80/20 hexane/DCM eluent giving **191 p-r** as an orange crystalline solid (1.66 g, 3.0 mmol, 71% yield). X-Ray structure of **191 p-r** was solved (Table 4.7, p.241).

^{ix} In reference with **rac** and **meso** isomers in $t\text{-Bu}_2\text{FcR}_2$, $t\text{-Bu}_2\text{FcRR}'$ isomers are named *p-r* and *p-m*.

m.p. = 126 °C

^1H { ^{31}P } NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 7.57 (2 H, td, J 7.6, 1.7, Ph), 7.49 (2 H, td, J 8.2, 7.7, 1.4, Ph), 7.13 - 7.02 (6 H, m, Ph), 4.30 (1 H, t, J 1.5, Cp-CH), 4.18 (1 H, dd, J 2.5, 1.3, Cp-CH), 4.08 (1 H, dt, J 2.8, 1.6, Cp-CH), 4.00 (1 H, dd, J 2.5, 1.5, Cp-CH), 3.98 (1 H, dt, J 2.7, 1.5, Cp-CH), 3.76 (1 H, dd, J 2.5, 1.6, Cp-CH), 1.21 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.06 (9 H, s, *t*-Bu).

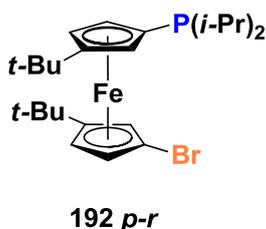
^{13}C { ^1H } NMR (151 MHz, CDCl_3): δ 140.35 (d, J 12.1), 139.95 (d, J 12.4), 134.66 (d, J 20.8), 133.85 (d, J 19.7), 128.89, 128.69 - 128.48 (m), 106.74 (d, J 3.8), 101.57, 78.25, 77.77 (d, J 10.0), 75.50 (d, J 17.7), 72.87 (d, J 9.0), 70.91, 70.22, 69.79 (d, J 2.5), 65.07, 31.80, 31.65, 31.03, and 30.55.

^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6 , 243 MHz): δ -18.7.

Elemental analysis for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BrPFe}$. Calculated: C (64.19 %), H (6.11%). Obtained: C (64.58%), H (6.36%).

ESI-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z exp = 561.10111, m/z theo = 561.10056, delta = 1.321 ppm

4.8.3. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(di(*iso*-propyl)phosphino)-ferrocene, **192**



Scheme 4.22: 1-bromo-3,3'-di(tert-butyl)-1'-(di(iso-propyl)phosphino)-ferrocene 192 p-r

To a solution of 1,1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene **188 rac** (2.32 g, 5.09 mmol) in 15 mL of THF at -50 °C was added dropwise in 10 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (3.1 mL, 5.0 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -50 °C, a solution of chlorodi(*iso*-propyl)phosphine (0.80 mL, 5.0 mmol, ALDRICH) in 5 mL of THF was added dropwise in 5 min. The solution was stirred during 12 h at room temperature, and then DCM was added. The organic phase was washed by water, by brine and dried over MgSO_4 giving an orange oil which was purified by chromatography on silica with hexane/DCM gradient

CHAPITRE 4 : Experimental part

giving **192 p-r** as an orange crystalline solid (1.85 g, 3.76 mmol, 76% yield). X-Ray structure of **192 p-r** was solved (Table 4.8, p.242).

^1H $\{^3\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 4.28 - 4.24 (1 H, m, Cp-CH), 4.24 - 4.21 (1 H, m, Cp-CH), 4.18 - 4.14 (1 H, m, Cp-CH), 3.98 - 3.94 (1 H, m, Cp-CH), 3.94 - 3.90 (1 H, m, Cp-CH), 3.79 - 3.74 (1 H, m, Cp-CH), 2.06 (1 H, hept, J 7.1, *i*-Pr-CH), 1.85 (1 H, hept, J 7.0, *i*-Pr-CH), 1.26 (9 H, s, *t*-Bu), 1.20 (9 H, s, *t*-Bu), 1.18 (3 H, d, J 6.9, *i*-Pr-CH₃), 1.14 (3 H, d, J 7.1, *i*-Pr-CH₃), 1.07 (3 H, d, J 7.2, *i*-Pr-CH₃), and 1.05 (3 H, d, J 7.1, *i*-Pr-CH₃).

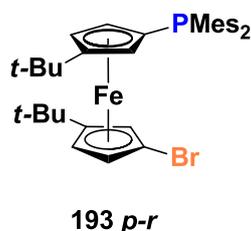
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 105.29 (d, J 1.7), 101.42, 72.76 (d, J 12.4), 72.32 (d, J 8.0), 70.24, 69.72, 69.58, 65.26, 31.92, 31.89, 30.97, 30.76, 24.03, 23.92, 23.82, 21.17 (d, J 15.5), 20.83, 20.72, 20.69, 20.56, 20.41, and 20.31.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -2.0.

Elemental analysis for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BrFeP}$. Calculated: C (58.44 %), H (7.76%). Obtained: C (57.72%), H (8.07%).

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 493.13081, m/z theo = 493.13167, delta = -1.742 ppm

4.8.4. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(dimesitylphosphino)-ferrocene, **193**



Scheme 4.23: 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(dimesitylphosphino)-ferrocene **193 p-r**

To a solution of 1,1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene **188 rac** (1.46 g, 3.20 mmol) in 15 mL of THF at -60 °C was added dropwise in 10 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (2.0 mL, 3.2 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -50 °C, a suspension of chlorodimesitylphosphine (1.12 g, 2.5 mmol, purity 70%, ALDRICH) in 5 mL of THF was added dropwise in 5 min at -80 °C. The solution was stirred during 12 h allowing slowly rise up to room temperature, and then DCM was added. The organic phase was washed by water, by brine and dried over MgSO_4 giving an orange oil which was purified by chromatography

CHAPITRE 4 : Experimental part

on silica with hexane/DCM gradient giving **193 p-r** as an orange crystalline solid (690 mg, 1.07 mmol, 43% yield). X-Ray structure of **193 p-r** was solved (Table 4.9, p.243).

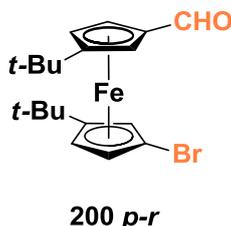
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 6.76 (2 H, s, *m-CH*), 6.72 (2 H, s, *m-CH*), 4.50 (1 H, s, Cp-*CH*), 4.26 (1 H, s, Cp-*CH*), 4.19 (1 H, s, Cp-*CH*), 4.15 (1 H, s, Cp-*CH*), 3.97 (1 H, s, Cp-*CH*), 3.71 (1 H, s, Cp-*CH*), 2.61 (6 H, s, *o-CH*₃), 2.32 (6 H, s, *o-CH*₃), 2.11 (3 H, s, *p-CH*₃), 2.09 (3 H, s, *p-CH*₃), 1.20 (9 H, s, *t-Bu*), and 0.94 (9 H, s, *t-Bu*).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 143.43 (d, *J* 15.3), 141.39 (d, *J* 15.0), 138.05, 136.52, 132.74 (d, *J* 26.3), 131.76 (d, *J* 16.8), 130.41 (d, *J* 1.8), 130.20 (d, *J* 3.8), 105.82 (d, *J* 5.6), 100.97, 80.03 (d, *J* 13.7), 77.56, 72.88, 71.35, 68.31, 63.93, 31.17, 30.74, 30.62, 30.05, 23.30 (t, *J* 15.0), and 20.51 (d, *J* 11.0).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, C_6D_6): δ -36.6.

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: *m/z* exp = 645.19238, *m/z* theo = 645.19427, delta = -2.928 ppm

4.8.5. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-formyl-ferrocene, **200**



Scheme 4.24: 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-formyl-ferrocene **200 p-r**

To a solution of 1,1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-ferrocene **188 rac** (2.0 g, 4.39 mmol) in 20 mL of THF at -60 °C was added dropwise a solution of *n*-butyllithium in hexane (2.8 mL, 4.48 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -70 °C, *N,N*-dimethylformamide (0.5 mL, 6.14 mmol, ACROS) was added. The reaction mixture was stirred for 16 h allowing slowly rise up to room temperature then it was stirred 1 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, orange oil was extracted by Et₂O, washed by water then by brine, dried over MgSO₄ and purified by chromatography on silica with a 100/0 and 80/20 heptane/AcOEt eluent. **200 p-r** was isolated as an orange crystalline solid (1.07 g, 2.64 mmol, 60% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 10.00 (1 H, s, C(O)*H*), 4.81 (1 H, dd, *J* 2.7, 1.3, Cp^{CHO}-*CH*), 4.43 (1 H, t, *J* 1.4, Cp^{CHO}-*CH*), 4.41 (1 H, dd, *J* 2.5, 1.2, Cp^{Br}-*CH*), 4.39 - 4.31

CHAPITRE 4 : Experimental part

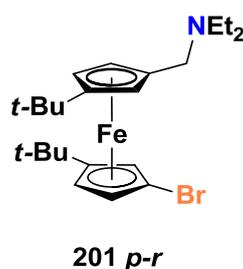
(1 H, m, Cp^{CHO}-CH), 4.32 (1 H, t, J 1.4, Cp^{Br}-CH), 3.93 (1 H, dd, J 2.5, 1.5, Cp^{Br}-CH), 1.29 (9 H, s, Cp^{CHO}-*t*-Bu), and 1.17 (9 H, s, Cp^{Br}-*t*-Bu).

¹³C {¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 194.38 (C(O)H), 108.77 (Cp^{CHO}-C), 102.96 (Cp^{Br}-C), 79.16 (Cp^{CHO}-C), 77.16 (Cp^{Br}-C), 72.47 (Cp^{CHO}-CH), 72.44 (Cp^{CHO}-CH), 71.56 (Cp^{Br}-CH), 69.71 (Cp^{CHO}-CH), 69.45 (Cp^{Br}-CH), 64.78 (Cp^{Br}-CH), 31.57 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), 31.36 (Cp^{CHO}-C(CH₃)₃), 31.06 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), and 30.51 (Cp^{CHO}-C(CH₃)₃).

Elemental analysis for C₁₉H₂₅BrFeO. Calculated: C (56.33%), H (6.22%). Obtained: C (55.45%), H (6.92%).

ESI-MS: [M]⁺: m/z exp = 404.04339, m/z theo = 404.04327, delta = 0.293 ppm.

4.8.6. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diethylamino)methyl-ferrocene, **201**



Scheme 4.25: 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diethylamino)methyl-ferrocene **201 p-r**

To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-formyl-ferrocene **200 p-r** (0.85 g, 2.1 mmol) in 15 mL of DCE at room temperature was added diethylamine (0.25 mL, 2.1 mmol, ALDRICH). After stirring during 1 h room temperature, sodium triacetoxyborohydride (0.72 g, 3.15 mmol, ALDRICH) was added and the reaction mixture was stirred for 24 h. After addition of 20 mL of diluted NaOH solution, the organic phase was extracted by 50 mL of DCM, washed with brine, dried over MgSO₄ and purified by chromatography on silica with 90/10/1 DCM/MeOH/NEt₃. **201 p-r** was isolated as orange oil (0.74 g, 1.60 mmol, 76% yield).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.31 (1 H, dd, J 2.5, 1.3, Cp^{Br}-CH), 4.14 (1 H, dd, J 2.5, 1.5, Cp^N-CH), 4.01 (1 H, t, J 1.4, Cp^{Br}-CH), 3.92 - 3.89 (2 H, m, Cp^{Br}-CH and Cp^N-CH), 3.82 (1 H, t, J 1.5, Cp^N-CH), 3.58 (2 H, AB, J 13.5, 1-CH₂-N), 2.47 (4 H, qd, J 7.1,

CHAPITRE 4 : Experimental part

4.6, N-CH₂-CH₃), 1.24 (9 H, s, Cp^{Br}-*t*-Bu), 1.20 (9 H, s, Cp^N-*t*-Bu), and 1.06 (6 H, t, *J* 7.2, N-CH₂-CH₃).

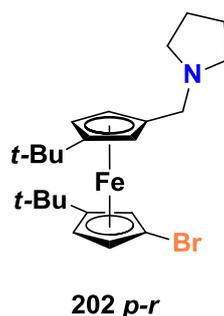
¹³C {¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 103.97 (Cp^N-C), 100.87 (Cp^{Br}-C), 83.21 (Cp^N-C), 78.08 (Cp^{Br}-C), 73.62 (Cp^N-CH), 70.90 (Cp^N-CH), 70.21 (Cp^{Br}-CH), 69.02 (Cp^{Br}-CH), 66.72 (Cp^N-CH), 64.45 (Cp^{Br}-CH), 51.29 (Cp-CH₂-N), 46.59 (N-CH₂-CH₃), 31.68 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), 31.51 (Cp^N-C(CH₃)₃), 30.72 (Cp^N-C(CH₃)₃), 30.60 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), and 12.03 (N-CH₂-CH₃).

¹⁵N NMR (61 MHz, CDCl₃): δ -327.1.

Elemental analysis for C₂₃H₃₆BrFeN. Calculated: C (57.76%), H (7.85%), N (3.03%).
Obtained: C (57.02%), H (7.04%), N (3.17%).

ESI-MS: [M]⁺: *m/z* exp = 462.14319, *m/z* theo = 462.14533, delta = -4.634 ppm.

4.8.7. Synthesis of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene, **202**



Scheme 4.26: 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene **202 p-r**

To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-formyl-ferrocene **200 p-r** (0.42 g, 1.04 mmol) in 8 mL of DCE at room temperature was added pyrrolidine (0.10 mL, 2.1 mmol, ALDRICH). After stirring during 1 h room temperature, sodium triacetoxyborohydride (0.33 g, 1.56 mmol, ALDRICH) was added and the reaction mixture was stirred for 24 h. After addition of 10 mL of diluted NaOH solution, the organic phase was extracted by 50 mL of DCM, washed with brine, dried over MgSO₄ and purified by chromatography on silica –neutralized by NEt₃– with 80/20 heptane/AcOEt. **202 p-r** was isolated as an orange crystalline solid (0.41 g, 0.89 mmol, 86% yield).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 4.26 (1 H, dd, *J* 2.5, 1.3, Cp^{Br}-CH), 4.16 (1 H, dd, *J* 2.5, 1.4, Cp^N-CH), 3.98 (1 H, t, *J* 1.4, Cp^{Br}-CH), 3.93 (1 H, t, *J* 1.5, Cp^N-CH), 3.80 (1 H, dd, *J* 2.5,

CHAPITRE 4 : Experimental part

1.6, Cp^N-CH), 3.69 (1 H, dd, *J* 2.5, 1.6, Cp^{Br}-CH), 3.57 (2 H, AB, *J* 12.6, 1-CH₂-N), 2.46 (4 H, ddd, *J* 6.6, 4.2, 1.3, Pyr-^αCH₂), 1.59 (4 H, p, *J* 3.4, Pyr-^βCH₂), 1.20 (9 H, s, Cp^N-*t*-Bu), and 1.09 (9 H, s, Cp^{Br}-*t*-Bu).

¹³C {¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 103.73 (Cp^N-C), 100.91 (Cp^{Br}-C), 85.98 (Cp^N-C), 78.65 (Cp^{Br}-C), 73.39 (Cp^N-CH), 70.65 (Cp^N-CH), 70.51 (Cp^{Br}-CH), 69.29 (Cp^{Br}-CH), 66.87 (Cp^N-CH), 64.63 (Cp^{Br}-CH), 55.19 (Cp-CH₂-N), 54.22 (Pyr-^αCH₂), 31.85 (Cp^N-C(CH₃)₃), 31.54 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), 30.80 (Cp^N-C(CH₃)₃), 30.60 (Cp^{Br}-C(CH₃)₃), and 23.96 (Pyr-^βCH₂).

¹⁵N NMR (61 MHz, C₆D₆): δ -320.7.

Elemental analysis for C₂₃H₃₄BrFeN. Calculated: C (60.02%), H (7.45%), N (3.04%).
Obtained: C (59.89%), H (6.19%), N (3.63%).

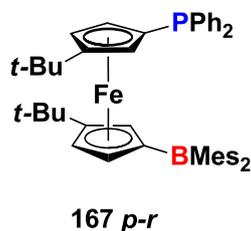
ESI-MS: [M]⁺: *m/z* exp = 460.12773, *m/z* theo = 460.12968, delta = -4.241 ppm.

4.9. Synthesis of *t*-Bu₂FcPB: 167-168 and 194-199

4.9.1. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene, 167

Method A: A solution of lithium 1-dimesitylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **65** complexed with one equivalent of DME (734 mg, 1.95 mmol) and lithium 3-*tert*-butyl-1-diphenylphosphinocyclopentadienide **63a** (610 mg, 1.95 mmol)^{50b} in 12 mL of DME was added at room temperature to a suspension of iron dichloride (246 mg, 1.94 mmol, ACROS) in 10 ml of DME. The reaction mixture was stirred for 23 h at room temperature. The solution was evaporated in vacuo, extracted with hexane then purified by a chromatography on silica with hexane/DCM gradient leading lead to diastereomers **167 p-r** as a purple crystalline solid (50 mg, 0.068 mmol, 3.5% yield) and **167 p-m** as a purple crystalline solid (60 mg, 0.082 mmol, 4.2% yield, purity 80%). Both have been crystallized and their X-ray structures were solved (Table 4.4 p.238, and Table 4.5 p.239).

Method B: To a solution of (1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-diphenylphosphino)-ferrocene **191 p-r** (0.56 g, 1.0 mmol) in 5 mL of THF at -75 °C was added dropwise in 3 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -70 °C, a solution of fluorodimesitylborene (0.27 g, 1.0 mmol, TCI) in 2 mL of THF was added dropwise in 10 min. The reaction mixture was stirred for 6 h allowing slowly rise up to room temperature then it was stirred 23 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, the red oil was purified by chromatography on silica with a 80/20 hexane/DCM eluent, giving **167 p-r** as a dark purple crystalline solid (0.59 g, 0.81 mmol, 81% yield).



Scheme 4.27: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene
167 p-r

CHAPITRE 4 : Experimental part

m.p. = 222 °C

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 7.27 - 7.23 (2 H, m, Ph), 7.17 (2 H, vbr, Ph), 7.11 - 6.97 (6 H, m, Ph), 6.87 (4 H, s, *m*-CH), 4.65 - 4.56 (2 H, m, Cp-CH), 4.53 (1 H, brs, Cp-CH), 4.28 - 4.22 (1 H, m, Cp-CH), 4.05 (1 H, brs, Cp-CH), 3.85 - 3.81 (1 H, m, Cp-CH), 2.55 (12 H, brs, *o*-CH₃), 2.23 (6 H, s, *p*-CH₃), 1.15 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.09 (9 H, brs, *t*-Bu).

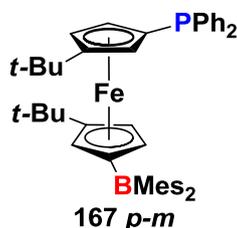
^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 80.1.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 143.85, 141.76 (d, *J* 13.3), 139.61, 137.95 (d, *J* 11.5), 137.43, 135.79 (d, *J* 21.2), 132.59 (d, *J* 18.3), 129.15, 128.86, 128.46, 128.41 (d, *J* 2.6), 128.34, 128.16, 127.97, 107.66 (d, *J* 6.3), 106.68 (br), 80.23 (br), 78.49, 76.49 (d, *J* 9.5), 73.38, 71.81 (d, *J* 4.1), 66.51 (br), 31.95 (d, *J* 7.3), 31.78, 31.26, 30.92, 25.21 (br), 23.06, 21.18, and 14.36.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -18.0.

Elemental analysis for $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{BPF}_e$. Calculated: C (78.91 %), H (7.73%). Obtained: C (79.02%), H (8.13%).

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 730.35645, m/z theo = 730.35658, delta = 1.078 ppm.



**Scheme 4.28: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene
167 p-m**

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 7.57 - 7.49 (2 H, m, Ph), 7.34 - 7.28 (2 H, m, Ph), 7.12 - 6.99 (6 H, m, Ph), 6.82 (4 H, s, *m*-CH), 4.76 - 4.71 (1 H, m, Cp-CH), 4.67 (1 H, t, *J* 1.5, Cp-CH), 4.31 - 4.22 (1 H, m, Cp-CH), 4.21 - 4.16 (1 H, m, Cp-CH), 4.14 (1 H, brs, Cp-CH), 3.83 (1 H, brs, Cp-CH), 2.45 (12 H, s, *o*-CH₃), 2.21 (6 H, s, *p*-CH₃), 1.21 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.14 (9 H, s, *t*-Bu).

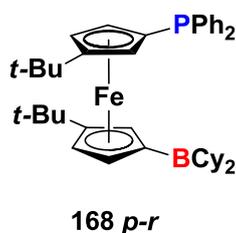
No ^{11}B and ^{13}C visible signal because of impurity and low quantity.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -18.4.

4.9.2. Synthesis of 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene, **168**

Method A: A solution of lithium 1-dicyclohexylboryl-3-*tert*-butylcyclopentadienide **67** (4.253 g, 14.0 mmol) and lithium 3-*tert*-butyl-1-diphenylphosphinocyclopentadienide **63a** (4.930 g, 15.8 mmol)^{50b} in 40 mL of DME was added at room temperature to a suspension of iron dichloride (2.00 g, 15.8 mmol, ACROS) in 60 ml of DME. The reaction mixture was stirred for 23 h at room temperature. The solution was evaporated in vacuo, extracted with hexane giving a red brown oil as a mixture of diastereomers **168 p-r** (27% NMR yield) and **168 p-m** (31% NMR yield). Our purification attempts of **168** were unsuccessful, leading mostly to deborylation.

Method B: To a solution of (1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-diphenylphosphino)-ferrocene **191** (0.352 g, 0.63 mmol) in 5 mL of THF at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise within 1 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.40 mL, 0.64 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1.5 h at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of chlorodicyclohexylborane in hexane (0.65 mL, 0.65 mmol, 1 M, ALDRICH) was added dropwise in 10 min. The reaction mixture was stirred for 4 h allowing slowly rise up to $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ then it was stirred 20 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, the product was extracted with toluene, giving **168 p-r** as orange oil (0.360 g, 0.55 mmol, 87% yield).



*Scheme 4.29: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene **168 p-r***

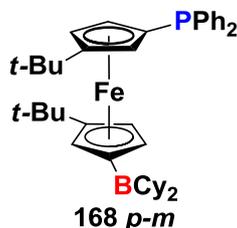
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 7.83 (2H, d, J 6.9, Ph), 7.29 (2H, dd, J 8.2, 1.2, Ph), 7.19 - 6.94 (6H, m, Ph), 4.52 - 4.50 (1H, m, Cp-CH), 4.49 (2H, brs, Cp-CH), 4.41 - 4.38 (1H, m, Cp-CH), 4.19 - 4.15 (1H, m, Cp-CH), 3.88 (1H, dd, J 2.2, 1.3, Cp-CH), 2.13 - 1.26 (22H, m, Cy), 1.25 (9H, s, *t*-Bu), and 1.02 (9H, s, *t*-Bu).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 79.

CHAPITRE 4 : Experimental part

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 142.15 (d, J 13.3), 138.51 (d, J 12.3), 135.88 (d, J 21.2), 132.51 (d, J 18.8), 129.46, 108.84, 105.89 (d, J 6.5), 103.42, 76.79, 75.92 (d, J 8.8), 73.91, 72.65, 71.28, 67.86, 31.87, 31.63, 30.92, 30.00, 29.74, and 28.93.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -17.9.

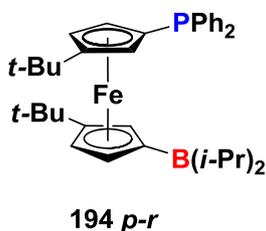


Scheme 4.30: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene
168 p-m

No proper ^1H , ^{11}B and ^{13}C NMR signal could be identified from crude product.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -18.3.

4.9.3. Synthesis of 1'-(di(*iso*-propylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene, 194



Scheme 4.31: 1'-(di(*iso*-propylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene
194 p-r

To a solution of (1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-diphenylphosphino)-ferrocene **191 p-r** (0.562 g, 1.0 mmol) in 5 mL of THF at -75 °C was added dropwise within 3 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.65 mL, 1.0 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1.5 h at -70 °C, a solution of chlorodi(*iso*-propyl)borane (0.13 g, 1.0 mmol)^{2b} in 2 mL of THF was added dropwise in 10 min. The reaction mixture was stirred for 15 h allowing slowly rise up to room temperature. After removal of solvent under vacuum, **194 p-r** was extracted with toluene as a red crystalline solid (0.52 g, 0.90 mmol, 90% yield). X-Ray structure of **194 p-r** was solved (Table 4.10, p.244).

CHAPITRE 4 : Experimental part

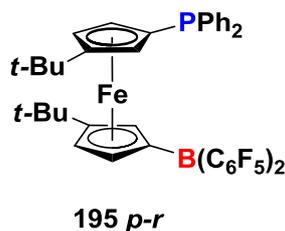
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (600 MHz, C_6D_6): δ 7.72 (2 H, td, J 7.9, 1.5, Ph), 7.32 (2 H, ddd, J 8.2, 7.0, 1.3, Ph), 7.13 - 6.97 (6 H, m, Ph), 4.49 - 4.45 (3 H, m, Cp-CH), 4.37 (1 H, dt, J 2.7, 1.5, Cp-CH), 4.15 (1 H, t, J 2.0, Cp-CH), 3.88 (1 H, dt, J 2.5, 1.3, Cp-CH), 2.21 (2 H, hept, J 7.2, *i*-Pr-CH), 1.36 (6 H, d, J 7.2, *i*-Pr- CH_3), 1.28 (6 H, d, J 7.5, *i*-Pr- CH_3), 1.22 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.07 (9 H, s, *t*-Bu).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, C_6D_6): δ 79.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, C_6D_6): δ 141.91 (d, J 13.3), 138.48 (d, J 12.0), 135.58 (d, J 21.0), 134.52 (d, J 20.6), 133.63 (d, J 19.4), 132.70 (d, J 18.7), 129.40, 128.67 (d, J 7.7), 128.47 (d, J 5.6), 128.35, 108.66, 106.01 (d, J 6.0), 76.51, 76.10 (d, J 8.1), 73.03, 72.57, 71.30 (d, J 28.5), 71.07, 66.45, 31.82 (d, J 16.4), 30.92 (d, J 9.8), 23.08, 20.44, and 20.15.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, C_6D_6): δ -17.0.

4.9.4. Synthesis of 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene, **195**



*Scheme 4.32: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diphenylphosphino)-ferrocene **195 p-r***

To a solution of (1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-diphenylphosphino)-ferrocene **191 p-r** (225 mg, 0.40 mmol) in 4 mL of toluene at -60 °C was added dropwise in 3 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.25 mL, 0.40 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1.5 h at -60 °C, the reaction was cooled to -90 °C and a solution of chlorobis(pentafluorophenyl)borane (154 mg, 0.40 mmol)¹⁰⁹ in 2 mL of toluene was added dropwise within 1 min. The reaction mixture was stirred for 17 h allowing slowly rise up to 10 °C then it was stirred 1 h at room temperature leading to the formation of **195 p-r** as red oil in 93 % NMR yield.

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 7.63 - 7.55 (2 H, m, Ph), 7.55 - 7.48 (2 H, m, Ph), 7.15 - 6.97 (6 H, m, Ph), 4.31 (1 H, t, J 1.4, Cp-CH), 4.18 (1 H, dd, J 2.5, 1.3, Cp-CH), 4.09

CHAPITRE 4 : Experimental part

(1 H, dt, J 2.5, 1.3, Cp-CH), 4.01 (2 H, dd, J 2.8, 1.4, Cp-CH), 3.75 (1 H, dd, J 2.6, 1.6, Cp-CH), 1.21 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.06 (9 H, s, *t*-Bu).

^{11}B { ^1H } NMR (96 MHz, C_6D_6): δ 83.

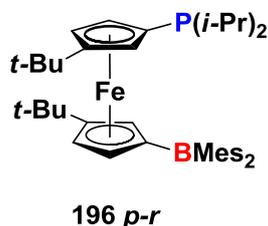
^{13}C { ^1H } NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 140.38 (d, J 12.1), 139.96 (d, J 12.2), 134.67 (d, J 20.6), 133.84 (d, J 19.6), 128.72 - 128.46 (m), 106.76 (d, J 3.9, $\text{Cp}^{\text{P}}\text{-C}_Q$), 101.58 ($\text{Cp}^{\text{B}}\text{-C}_Q$), 78.25 ($\text{Cp}^{\text{B}}\text{-C}_Q$), 77.78 (d, J 10.1, $\text{Cp}^{\text{P}}\text{-C}_Q$), 75.52 (d, J 17.9, $\text{Cp}^{\text{P}}\text{-CH}$), 72.87 (d, J 9.1, $\text{Cp}^{\text{P}}\text{-CH}$), 70.92 (Cp-CH), 70.22 (Cp-CH), 69.79 (Cp-CH), 65.07 (Cp-CH), 31.80 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), and 30.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{19}F { ^1H } NMR (282 MHz, C_6D_6): δ -138.89 - -139.34 (2F, m), -154.07 (1F, t, J 20.7), and -162.11 - -162.62 (2F, m)

^{31}P { ^1H } NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -18.8.

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 826.1699, m/z theo = 826.1689, delta = 1.31 ppm

4.9.5. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(di(*iso*-propyl)phosphino)-ferrocene, **196**



*Scheme 4.33: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(di(*iso*-propyl)phosphino)-ferrocene **196 p-r***

To a solution of (1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-di(*iso*-propyl)phosphino)-ferrocene **192 p-r** (90 mg, 0.182 mmol) in 2 mL of THF was added at -50 °C a solution of *n*-butyllithium in hexane (120 μL , 0.19 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -50 °C, a solution of fluorodimesitylborane (51 mg, 0.19 mmol, TCI) in 2 mL of THF was added dropwise in 2 min. The reaction mixture was stirred for 30 min allowing slowly rise up to -10 °C then it was stirred 1 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, the product was extracted with pentane giving **196 p-r** as purple oil (120 mg, 0.181 mmol, quantitative yield).

CHAPITRE 4 : Experimental part

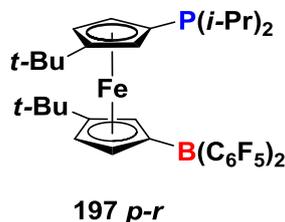
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.84 (4 H, s, *m-CH*), 4.79 - 4.69 (1 H, m, Cp-*CH*), 4.69 - 4.63 (1 H, m, Cp-*CH*), 4.63 - 4.57 (1 H, m, Cp-*CH*), 4.40 (1 H, brs, Cp-*CH*), 4.17 - 4.07 (1 H, m, Cp-*CH*), 4.07 - 3.98 (1 H, m, Cp-*CH*), 2.54 (12 H, brs, *o-CH*₃), 2.22 (6 H, s, *p-CH*₃), 1.95 (1 H, hept, *J* 6.9, *i-Pr-CH*), 1.64 (1 H, hept, *J* 7.1, *i-Pr-CH*), 1.38 (9 H, s, *t-Bu*), 1.37 - 1.31 (3 H, m, *i-Pr-CH*₃), 1.10 - 1.00 (15H, m, *t-Bu* and *i-Pr-CH*₃), and 0.68 (3 H, d, *J* 6.8, *i-Pr-CH*₃).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz, C_6D_6): δ 80.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C_6D_6): 143.89, 139.30, 137.21, 128.90, 108.34, 105.69, 77.70, 75.45, 78.95, 67.56, 70.93, 68.96, 34.45, 32.56, 31.85, 31.62, 30.60, 24.99, 22.87, 22.73, 21.28, 21.18, 20.92, 19.95, 19.75, 17.60, and 14.28.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6): δ -1.8.

4.9.6. Synthesis of 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(di(*iso*-propyl)phosphino)-ferrocene, **197**



*Scheme 4.34: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(di(iso-propyl)phosphino)-ferrocene **197 p-r***

To a solution of 1'-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-di(*iso*-propyl)phosphino-ferrocene **192 p-r** (430 mg, 0.872 mmol) in 8 mL of toluene at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise within 2 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.55 mL, 0.88 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of chlorobis(pentafluorophenyl)borane (332 mg, 0. mmol)¹⁰⁹ in 4 mL of toluene was added dropwise in 10 min. The reaction mixture was stirred for 16 h allowing slowly rise up to room temperature, then it was stirred 2 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, the product was extracted with pentane giving **197 p-r** as orange oil (204 mg, 0.269 mmol, 31% yield). X-Ray structure of **197 p-r** was solved by Dr. A. Rosenthal from LHFA (Toulouse) (Table 4.11, p.245). Compound **197 p-r** is highly sensitive to deborylation, which occurs during long time ^{13}C NMR analysis.

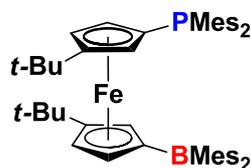
^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 4.27 - 4.23 (1 H, m, Cp-CH), 4.23 - 4.18 (1 H, m, Cp-CH), 4.17 - 4.12 (1 H, m, Cp-CH), 3.95 - 3.90 (2 H, m, Cp-CH), 3.79 - 3.74 (1 H, m, Cp-CH), 2.04 (1 H, hept, J 7.1, *i*-Pr-CH), 1.85 (1 H, hept, J 7.0, *i*-Pr-CH), 1.25 (9 H, s, *t*-Bu, 1.19 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.18 - 1.00 (12 H, m, *i*-Pr- CH_3).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160MHz, C_6D_6): δ 84.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, C_6D_6): δ -134.10 (2F, dd, J 24.4, 9.9), -153.70 (1F, t, J 20.5), and -161.85 (2F, ddd, J 24.4, 20.5, 9.9).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -1.8 .

4.9.7. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene, **198**



198 p-r

*Scheme 4.35: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene*

198 p-r

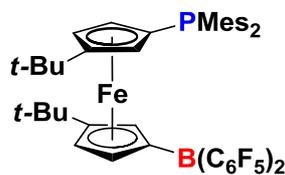
To a solution of (1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-dimesitylphosphino)-ferrocene **193 p-r** (264 mg, 0.41 mmol) in 2 mL of THF at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise in 3 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.30 mL, 0.48 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of fluorodimesitylborane (128 mg, 0.48 mmol, TCI) in 1 mL of THF was added dropwise in 5 min. The reaction mixture was stirred for 5 h allowing slowly rise up to room temperature then it was stirred 20 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, the orange oil containing **198** (in 35% NMR yield) was purified by chromatography on silica with 80/20 hexane/DCM eluent giving 140 mg (0.172 mmol, 42% yield, 40% purity) of **198 p-r** (17% yield) as a purple crystalline solid. Separation of **198 p-r** from the non-borylated product was attempted without success. Only X-Ray single crystal diffraction successfully gave the structure of **198 p-r** by crystallization in a DCM/pentane mixture (Table 4.12, p.246).

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): 5.12 - 5.02 (1 H, m, Cp-CH), 4.73 - 4.67 (1 H, m, Cp-CH), 4.62 - 4.57 (1 H, m, Cp-CH), 4.30 - 4.24 (3 H, m, Cp-CH), 4.24 - 4.18 (1 H, m, Cp-CH), 4.15 - 4.10 (1 H, m, Cp-CH), 1.40 (9 H, s, *t*-Bu), and 1.01 (9 H, s, *t*-Bu). Due to low purity, only few ^1H NMR signals have been identified. For the same reason no ^{13}C NMR signals have been identified.

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 80.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -34.4 . **198 p-r** ($-37,0$ ppm for *t*-Bu₂FcPMes₂ due to uncomplete reaction).

4.9.8. Synthesis of 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene, **199**



199 p-r

*Scheme 4.36: 1'-(bis(pentafluorophenyl)boryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(dimesitylphosphino)-ferrocene **199 p-r***

To a solution of 1-dibromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-dimesitylphosphino-ferrocene **193 p-r** (0.61 g, 0.94 mmol) in 10 mL of toluene at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise within 3 min a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.60 mL, 0.96 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h between $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, the reaction was cooled to $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a solution of chlorobis(pentafluorophenyl)borane (0.359 g, 0.94 mmol) in 5 mL of toluene was added dropwise within 2 min. The reaction mixture was stirred for 16 h allowing slowly rise up to room temperature then it was stirred 2 h at room temperature giving **199 p-r** as orange oil in 87% NMR yield.

^1H $\{^{31}\text{P}\}$ NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 6.75 (2 H, s, *m*-CH), 6.69 (2 H, s, *m*-CH), 4.45 (1 H, s, Cp-CH), 4.24 (1 H, s, Cp-CH), 4.16 (1 H, s, Cp-CH), 4.12 (1 H, s, Cp-CH), 3.98 (1 H, s, Cp-CH), 3.71 (1 H, s, Cp-CH), 2.58 (6 H, brs, *o*-CH), 2.26 (6 H, s, *o*-CH), 2.12 (3 H, s, *p*-CH), 2.09 (3 H, s, *p*-CH), 1.21 (9 H, s, *t*-Bu), and 0.91 (9 H, s, *t*-Bu).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 85.

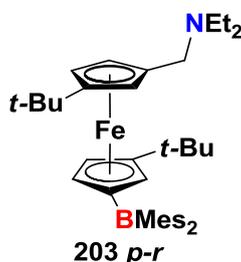
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): 152.57, 149.73, 148.45, 143.81 (d, J 15.4), 141.78 (d, J 14.8), 138.43, 136.88, 133.16 (d, J 26.5), 132.19 (d, J 17.2), 130.78 (d, J 2.2), 130.58 (d, J 3.6), 120.79, 106.25 (d, J 5.6), 101.41, 80.46 (d, J 13.8), 77.94, 73.30, 71.72, 68.71, 65.35, 64.33, 42.57, 33.62 (d, J 13.8), 31.14, 31.03, 30.90, 30.45, 23.91 - 23.45 (m), 20.92, 20.83, 19.18, and 19.10.

^{19}F $\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, C_6D_6): δ -132.55 (2F, dd, J 24.2, 9.6), -148.65 - -149.40 (1F, m), and -160.54 - -161.48 (2F, m).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6): δ -36.7 .

4.10. Synthesis of *t*-Bu₂FcNB: 203-206

4.10.1. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene, 203



*Scheme 4.37: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene
203 p-r*

To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diethylamino)methyl-ferrocene **201 p-r** (0.20 g, 0.43 mmol) in 2 mL of THF at $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.27 mL, 0.43 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h between $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of fluorodimesitylborane (117 mg, 0.436 mmol, TCI) in 1 mL of THF was added at $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was stirred for 6 h allowing slowly rise up to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ then it was stirred 15 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum and extraction with pentane, the purple oil was purified by chromatography on alumina with 98/2 heptane/AcOEt giving **203 p-r** as a purple crystalline solid (42 mg, 0.066 mmol, 15% yield).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 6.83 (4 H, s, *m*-CH), 4.66 (1 H, dd, *J* 2.6, 1.3, Cp^B-CH), 4.63 (1 H, t, *J* 1.4, Cp^B-CH), 4.30 (1 H, dd, *J* 2.6, 1.4, Cp^B-CH), 4.22 (1 H, dd, *J* 2.4, 1.4, Cp^N-CH), 4.11 (1 H, t, *J* 1.5, Cp^N-CH), 4.01 (1 H, t, *J* 1.9, Cp^N-CH), 3.48 (2 H, AB, *J* 13.5, 1-CH₂-N), 2.51 (12 H, s *o*-CH₃), 2.43 (4 H, qd, *J* 7.1, 2.0, N-CH₂-CH₃), 2.21 (6 H, s, *p*-CH₃), 1.25 (9 H, d, *J* 2.3, Cp^B-*t*-Bu), 1.07 (9 H, s, Cp^N-*t*-Bu), and 0.99 (6 H, t, *J* 7.1, N-CH₂-CH₃).

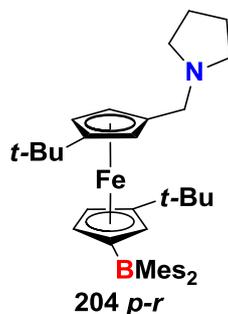
¹¹B {¹H} NMR (160 MHz, C₆D₆): δ 88.

¹³C {¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 139.22 (*o*-C), 137.18 (*o*-C), 128.87 (*m*-CH), 107.08 (Cp^B-C), 103.43 (Cp^N-C), 84.57 (Cp^N-C), 79.65 (Cp^B-CH), 77.22 (Cp^B-CH), 73.29 (Cp^B-CH), 70.56 (Cp^N-CH), 69.49 (Cp^N-CH), 65.66 (Cp^N-CH), 52.98 (Cp-CH₂-N), 46.82 (N-CH₂-CH₃), 31.99 (Cp^B-C(CH₃)₃), 31.81 (Cp^N-C(CH₃)₃), 31.40 (Cp^B-C(CH₃)₃), 30.46 (Cp^N-C(CH₃)₃), 25.08 (*o*-CH₃), 21.17 (*p*-CH₃), and 12.51, (N-CH₂-CH₃); C_{Cp}-B obscured.

^{15}N NMR (61 MHz, CDCl_3): δ -329.8.

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 631.40062, m/z theo = 631.40062, delta = -0.752 ppm.

4.10.2. Synthesis of 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene, **204**



*Scheme 4.38: 1'-(dimesitylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene **204 p-r***

To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene **202 p-r** (0.20 g, 0.83 mmol) in 3 mL of THF at -80 °C was added a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.55 mL, 0.88 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h between -85 °C and -60 °C, a solution of fluorodimesitylborane (224 mg, 0.83 mmol, TCI) in 3 mL of THF was added at -85 °C. The reaction mixture was stirred for 6 h allowing slowly rise up to 0 °C then it was stirred 15 h at room temperature. After removal of solvent under vacuum, extraction with pentane gave 0.40 g of purple oil containing **204 p-r**. This oil was purified by chromatography on alumina with a heptane/ CHCl_3 gradient giving **204 p-r** as a purple crystalline solid (50 mg, 0.079 mmol, 10% yield). X-Ray structure of **204 p-r** was solved (Table 4.13, p.247).

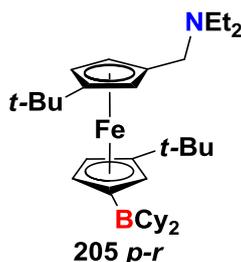
^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 6.87 (4 H, s, *m*-CH), 4.66 (1 H, dd, J 2.6, 1.3, Cp^{B} -CH), 4.64 (1 H, t, J 1.4, Cp^{B} -CH), 4.30 (1 H, dd, J 2.6, 1.4, Cp^{B} -CH), 4.23 (1 H, dd, J 2.4, 1.4, Cp^{N} -CH), 4.13 (1 H, t, J 1.5, Cp^{N} -CH), 4.01 (1 H, t, J 1.9, Cp^{N} -CH), 3.47 (2 H, AB, J 13.5, 1- CH_2 -N), 2.51 (12 H, s, *o*- CH_3), 2.43 (4 H, t, J 6.6, $\text{Pyr}^{\alpha}\text{CH}_2$), 2.21 (6 H, s, *p*- CH_3), 1.60 (4 H, m, $\text{Pyr}^{\beta}\text{CH}_2$), 1.25 (9 H, s, Cp^{B} -*t*-Bu), and 1.07 (9 H, s, Cp^{N} -*t*-Bu).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 88.

^{13}C { ^1H } NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 143.94, 139.24, 137.19, 128.88, 107.03, 103.44, 85.44, 79.65, 77.25, 73.44, 70.31, 69.38, 65.71, 55.78, 54.17, 31.98, 31.85, 31.42, 30.48, 25.10, 23.93, and 21.18.

ESI-MS: $[\text{M}]^+$: m/z exp = 630.39482, m/z theo = 630.39280, delta = 3.204 ppm.

4.10.3. Synthesis of 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene, **205**



*Scheme 4.39: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(diethylamino)methyl-ferrocene **205 p-r***

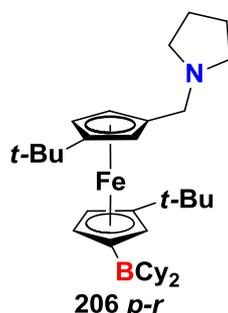
To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1'-(diethylamino)methyl-ferrocene **201 p-r** (0.22 g, 0.48 mmol) in 2 mL of THF at -85 °C was added a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.30 mL, 0.48 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at -60 °C, a solution of chlorodicyclohexylborane in hexane (0.50 mL, 0.48 mmol, 1 M, ALDRICH) was added at -60 °C. The reaction mixture was stirred for 6 h allowing slowly rise up to 0 °C then it was stirred 15 h at room temperature. **205 p-r** is formed in 75% NMR yield. Our purification attempts of **205 p-r** by crystallization were unsuccessful, leading mostly to deborylation.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 4.56 (1 H, dd, J 2.5, 1.3, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.36 (1 H, dd, J 2.5, 1.4, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.32 (1 H, t, J 1.4, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.26 (1 H, t, J 1.5, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-CH}$), 4.20 (1 H, m, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-CH}$), 3.90 (2 H, ddd, J 7.9, 2.4, 1.6, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-CH}$), 3.48 (2 H, AB, J 13.5, $\text{Cp-CH}_2\text{-N}$), 2.46 (4 H, qd, J 7.1, 2.0, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.99 - 1.64 (22H, m, Cy), 1.26 (9 H, s, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-}t\text{-Bu}$), 1.21 (9 H, s, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-}t\text{-Bu}$), and 1.02 (6 H, td, J 7.1, 2.6, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$).

^{11}B NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 88.

^{13}C { ^1H } NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 107.82, 102.20, 83.81, 75.99, 72.61, 72.25, 71.71, 66.28, 64.87, 53.73, 46.80, 36.95, 31.53, 31.43, 30.18, 30.07, 28.77, 28.62, 28.57, 28.17, 27.77, 27.45, and 12.59.

4.10.4. Synthesis of 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene, **206**



Scheme 4.40: 1'-(dicyclohexylboryl)-3,3'-di(tert-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene 206 p-r

To a solution of 1-bromo-3,3'-di(*tert*-butyl)-1-(pyrrolidin-1-yl)methyl-ferrocene **202 p-r** (0.17 g, 0.37 mmol) in 2 mL of THF at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added a solution of *n*-butyllithium in hexane (0.25 mL, 0.40 mmol, 1.6 M, ACROS). After stirring during 1 h at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solution of chlorodicyclohexylborane in hexane (0.40 mL, 0.40 mmol, 1 M, ALDRICH) was added. The reaction mixture was stirred for 6 h allowing slowly rise up to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ then it was stirred 15 h at room temperature. **206 p-r** is formed in 69% NMR yield. Our purification attempts of **206 p-r** by crystallization were unsuccessful, leading mostly to deborylation.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 4.58 (1 H, dd, J 2.6, 1.4, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.37 (1 H, dt, J 7.0, 1.5, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.32 (1 H, d, J 1.6, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-CH}$), 4.22 (1 H, t, J 1.9, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-CH}$), 3.90 (2 H, m, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-CH}$), 3.52 (2 H, AB, J 13.5, $\text{Cp-CH}_2\text{-N}$), 2.46 (4 H, dq, J 7.1, 2.0, $\text{Pyr-}^{\alpha}\text{CH}_2$), 1.99 - 1.64 (22H, m, Cy), 1.58 (4 H, dq, J 6.5, 2.7, $\text{Pyr-}^{\beta}\text{CH}_2$), 1.27 (9 H, s, $\text{Cp}^{\text{B}}\text{-}t\text{-Bu}$), and 1.22 (9 H, s, $\text{Cp}^{\text{N}}\text{-}t\text{-Bu}$).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, C_6D_6): δ 87.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6): δ 107.86, 102.38, 75.95, 72.57, 72.44, 71.58, 66.15, 64.96, 66.15, 56.73, 54.32, 36.94, 31.85, 30.19, 28.78, 28.65, 28.57, 28.15, 27.77, 27.45, and 23.91.

4.11. Crystal data

Table 4.1 : Crystal data and structure refinement for 64 (B1)

Identification code	1474155
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₅ B
Formula weight	370.36
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	8.3905(5)
b/Å	12.3904(7)
c/Å	21.7275(13)
α/°	90
β/°	93.204(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	2255.3(2)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.091
μ/mm ⁻¹	0.060
F(000)	808.0
Crystal size/mm ³	0.35 × 0.15 × 0.10
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.31 to 55.342
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	31213
Independent reflections	5234 [R _{int} = 0.0418]
Data/restraints/parameters	5234/0/263
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1308
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0798, wR ₂ = 0.1473
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.33/-0.38

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.2 : Crystal data and structure refinement for 70 rac

Identification code	1474154
Empirical formula	C ₅₇ H ₇₅ FeB ₂
Formula weight	837.64
Temperature/K	115
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.0641(2)
b/Å	13.7226(3)
c/Å	18.0150(4)
α/°	88.893(1)
β/°	87.091(1)
γ/°	77.896(1)
Volume/Å ³	2429.43(9)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.145
μ/mm ⁻¹	0.346
F(000)	906.0
Crystal size/mm ³	0.30 × 0.25 × 0.10
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.794 to 54.99
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	36565
Independent reflections	11056 [R _{int} = 0.0273]
Data/restraints/parameters	11056/0/553
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.1085
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0565, wR ₂ = 0.1167
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.82/-0.46

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.3 : Crystal data and structure refinement for 151

Identification code	151
Empirical formula	C ₆₀ H ₆₅ BFeP ₂
Formula weight	914.72
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	14.0236(5)
b/Å	19.7055(5)
c/Å	18.3538(6)
α/°	90
β/°	99.8570(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	4997.1(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.216
μ/mm ⁻¹	0.404
F(000)	1944.0
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.15 × 0.05
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.956 to 54.992
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 18, -25 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	30301
Independent reflections	11419 [R _{int} = 0.0374]
Data/restraints/parameters	11419/0/583
Goodness-of-fit on F ²	1.093
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0465, wR ₂ = 0.0923
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0617, wR ₂ = 0.1009
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.43/-0.38

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.4 : Crystal data and structure refinement for 167 p-r

Identification code	167 p-r
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₆ BFeP
Formula weight	730.56
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	11.199(2)
b/Å	11.561(2)
c/Å	32.350(5)
α/°	90.00
β/°	106.860(5)
γ/°	90.00
Volume/Å ³	4008.4(12)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.211
μ/mm ⁻¹	0.448
F(000)	1560.0
Crystal size/mm ³	0.30 × 0.22 × 0.10
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.06 to 54.98
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -42 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	17407
Independent reflections	9099 [R _{int} = 0.0117]
Data/restraints/parameters	9099/0/496
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0838
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0862
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.37/-0.32

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.5 : Crystal data and structure refinement for 167 p-m

Identification code	167 p-m
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₆ FeBP
Formula weight	730.56
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	11.3168(2)
b/Å	11.4790(3)
c/Å	31.3215(6)
α /°	90
β /°	96.2330(10)
γ /°	90
Volume/Å ³	4044.78(15)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.200
μ/mm^{-1}	0.444
F(000)	1560.0
Crystal size/mm ³	0.17 × 0.17 × 0.04
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/°	5.042 to 54.87
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -40 ≤ l ≤ 40
Reflections collected	53818
Independent reflections	9191 [R _{int} = 0.0757]
Data/restraints/parameters	9191/0/466
Goodness-of-fit on F ²	1.108
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1156
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0854, wR ₂ = 0.1270
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.41/-0.50

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.6 : Crystal data and structure refinement for 188 rac

Identification code	188 rac
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ Br ₂ Fe
Formula weight	456.04
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	10.7889(3)
b/Å	8.8535(2)
c/Å	19.0302(6)
α/°	90
β/°	97.9047(14)
γ/°	90
Volume/Å ³	1800.48(9)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.682
μ/mm ⁻¹	5.268
F(000)	912.0
Crystal size/mm ³	0.22 × 0.12 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.976 to 54.922
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	12417
Independent reflections	4093 [R _{int} = 0.0259]
Data/restraints/parameters	4093/0/190
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0269, wR ₂ = 0.0514
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0346, wR ₂ = 0.0547
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.39/-0.45

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.7 : Crystal data and structure refinement for 191 p-r

Identification code	191 p-r
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₄ BrFeP
Formula weight	561.30
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	12.7346(4)
b/Å	9.1536(2)
c/Å	22.5599(6)
α/°	90.00
β/°	91.197(1)
γ/°	90.00
Volume/Å ³	2629.18(12)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.418
μ/mm ⁻¹	2.170
F(000)	1160.0
Crystal size/mm ³	0.30 × 0.25 × 0.12
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.2 to 55.02
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	18278
Independent reflections	5977 [R _{int} = 0.0248]
Data/restraints/parameters	5977/0/298
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0239, wR ₂ = 0.0530
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0554
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.35/-0.35

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.8 : Crystal data and structure refinement for 192 p-r

Identification code	192 p-r
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₈ PFeBr
Formula weight	493.27
Temperature/K	115
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.9109(3)
b/Å	10.5286(3)
c/Å	13.9046(5)
α /°	101.242(2)
β /°	99.599(2)
γ /°	104.950(2)
Volume/Å ³	1203.32(7)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.361
μ/mm^{-1}	2.360
F(000)	516.0
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.1 × 0.04
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/°	5.12 to 55.16
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	18225
Independent reflections	5525 [R _{int} = 0.0584]
Data/restraints/parameters	5525/0/244
Goodness-of-fit on F ²	1.181
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0642, wR ₂ = 0.1445
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0776, wR ₂ = 0.1505
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.15/-0.78

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.9 : Crystal data and structure refinement for 193 p-r

Identification code	193 p-r
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₆ PFeBr
Formula weight	645.46
Temperature/K	100
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	12.3757(8)
b/Å	18.5858(10)
c/Å	14.3405(9)
α/°	90
β/°	104.208(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	3197.6(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.341
μ/mm ⁻¹	1.794
F(000)	1352.0
Crystal size/mm ³	0.35 × 0.3 × 0.25
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.862 to 55.128
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 24, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	73317
Independent reflections	7358 [R _{int} = 0.0606]
Data/restraints/parameters	7358/0/364
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.0691
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0579, wR ₂ = 0.0802
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.62/-0.45

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.10 : Crystal data and structure refinement for 194 p-r

Identification code	194 p-r
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₈ PFeB
Formula weight	578.37
Temperature/K	115
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	11.7810(4)
b/Å	11.3573(3)
c/Å	25.6334(7)
α /°	90
β /°	108.6760(10)
γ /°	90
Volume/Å ³	3249.16(17)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.182
μ/mm^{-1}	0.536
F(000)	1240.0
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.1 × 0.05
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/°	5.694 to 54.98
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 14, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	12308
Independent reflections	7344 [R _{int} = 0.0419]
Data/restraints/parameters	7344/0/352
Goodness-of-fit on F ²	1.147
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0554, wR ₂ = 0.1019
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0830, wR ₂ = 0.1160
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.39/-0.35

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.11 : Crystal data and structure refinement for 197 p-r

Identification code	197 p-r
Empirical formula	$C_{36}H_{38}BF_{10}PFe$
Formula weight	758.29
Temperature/K	173.15
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	18.2068(8)
$b/\text{\AA}$	9.2747(4)
$c/\text{\AA}$	21.6371(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.527(1)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	3421.7(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.472
μ/mm^{-1}	0.568
F(000)	1560.0
Crystal size/ mm^3	$0.36 \times 0.22 \times 0.18$
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	5.694 to 61.122
Index ranges	$-24 \leq h \leq 26, -13 \leq k \leq 13, -30 \leq l \leq 30$
Reflections collected	89997
Independent reflections	10474 [$R_{\text{int}} = 0.0432$]
Data/restraints/parameters	10474/151/503
Goodness-of-fit on F^2	1.044
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0453, wR_2 = 0.1024$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0693, wR_2 = 0.1128$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.44/-0.56

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.12 : Crystal data and structure refinement for 198 p-r

Identification code	198 p-r
Empirical formula	C ₅₉ H ₈₀ BFeP
Formula weight	886.86
Temperature/K	100
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	11.3703(13)
b/Å	12.9284(14)
c/Å	18.9441(17)
α/°	76.777(3)
β/°	74.113(3)
γ/°	85.477(4)
Volume/Å ³	2607.0(5)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.130
μ/mm ⁻¹	0.356
F(000)	960.0
Crystal size/mm ³	0.22 × 0.13 × 0.10
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.596 to 55.36
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	40154
Independent reflections	11591 [R _{int} = 0.0765]
Data/restraints/parameters	11591/0/579
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0670, wR ₂ = 0.1675
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1156, wR ₂ = 0.1928
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.96/-0.66

CHAPITRE 4 : Experimental part

Table 4.13 : Crystal data and structure refinement for 204 p-r

Identification code	204 p-r
Empirical formula	C ₄₁ H ₅₆ BFeN
Formula weight	629.52
Temperature/K	100
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	9.4072(5)
b/Å	10.3234(5)
c/Å	18.7531(11)
α /°	94.806(2)
β /°	95.269(2)
γ /°	105.913(2)
Volume/Å ³	1732.68(16)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.207
μ/mm^{-1}	0.464
F(000)	680.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.2 × 0.2
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/°	5.612 to 55.112
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	77266
Independent reflections	7994 [R _{int} = 0.0636]
Data/restraints/parameters	7994/0/409
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.0875
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0592, wR ₂ = 0.0960
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.73/-0.58

Références bibliographiques

1. Riemschneider, R.; Heymons, K., *Monatsh. Chem. Verw. Tl.* **1961**, 92 (5), 1080.
2. (a) Köster, R.; Horstschäfer, H.-J.; Binger, P., *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 717 (1), 1; (b) Köster, R.; Grassberger, M. A., *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719 (1), 169.
3. Grundke, H.; Paetzold, P. I., *Chem. Ber.* **1971**, 104 (4), 1136.
4. Jutzi, P., *Chem. Rev.* **1986**, 86 (6), 983.
5. (a) McLean, S.; Haynes, P., *Tetrahedron* **1965**, 21 (9), 2329; (b) McLean, S.; Haynes, P., *Tetrahedron* **1965**, 21 (9), 2313.
6. (a) Davison, A.; Rakita, P. E., *Inorg. Chem.* **1970**, 9 (2), 289; (b) Sergeyev, N. M.; Avramenko, G. I.; Kisin, A. V.; Korenevsky, V. A.; Ustynyuk, Y. A., *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32 (1), 55; (c) Shchembelov, G. A.; Ustynyuk, Y. A., *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70 (3), 343.
7. (a) Schoeller, W. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 0 (10), 2233; (b) Hill, B. Ab initio analysis of the energy and geometry during the rearrangement of cyclopentadienylboranes and the evaluation of the dapsic computer tutorial. PHD Chemistry, Middle Tennessee State University, **1999**.
8. Lockman, B.; Onak, T., *J. Org. Chem.* **1973**, 38 (14), 2552.
9. Jutzi, P.; Seufert, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15 (5), 295.
10. (a) Jutzi, P.; Kuhn, M., *Chem. Ber.* **1974**, 107 (4), 1228; (b) Jutzi, P.; Kuhn, M.; Herzog, F., *Chem. Ber.* **1975**, 108 (7), 2439.
11. Roitershtein, D.; Domingos, Â.; Marques, N., *Organometallics* **2004**, 23 (14), 3483.
12. (a) Jutzi, P.; Seufert, A., *Angew. Chem.* **1977**, 89 (1), 44; (b) Jutzi, P.; Seufert, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16 (1), 41.
13. Jutzi, P.; Seufert, A., *Chem. Ber.* **1979**, 112 (7), 2481.
14. Jutzi, P.; Seufert, A., *Angew. Chem.* **1977**, 89 (5), 339.
15. Jutzi, P.; Seufert, A., *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161 (1), C5.
16. Dohmeier, C.; Köppe, R.; Robl, C.; Schnöckel, H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487 (1–2), 127.
17. Larkin, S. A.; Golden, J. T.; Shapiro, P. J.; Yap, G. P. A.; Foo, D. M. J.; Rheingold, A. L., *Organometallics* **1996**, 15 (9), 2393.
18. Rufanov, K.; Avtomonov, E.; Kazennova, N.; Kotov, V.; Khvorost, A.; Lemenovskii, D.; Lorberth, J., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536–537 (0), 361.
19. Braunschweig, H.; von Koblinski, C.; Neugebauer, M.; Englert, U.; Zheng, X., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619 (1–2), 305.
20. Lancaster, S. J.; Hughes, D. L., *Dalton Trans.* **2003**, (9), 1779.
21. (a) Voigt, A.; Filipponi, S.; Macdonald, C. L. B.; Gorden, J. D.; Cowley, A. H., *Chem. Commun.* **2000**, (11), 911; (b) Schurko, R. W.; Hung, I.; Schauff, S.; Macdonald, C. L. B.; Cowley, A. H., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106 (43), 10096; (c) Macdonald, C. L. B.; Gorden, J. D.; Voigt, A.; Filipponi, S.; Cowley, A. H., *Dalton Trans.* **2008**, (9), 1161.

Références bibliographiques

22. Johnson, H. D.; Hartford, T. W.; Spangler, C. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, (6), 242a.
23. Jutzi, P.; Seufert, A., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169 (3), 327.
24. Jutzi, P.; Krato, B.; Hursthouse, M.; Howes, A. J., *Chem. Ber.* **1987**, 120 (4), 565.
25. Herberich, G. E.; Fischer, A., *Organometallics* **1996**, 15 (1), 58.
26. Ostoja Starzewski, K. A.; Kelly, W. M.; Stumpf, A. Producing thermoplastic elastomers in the presence of donor-acceptor-bridged metallocenes. WO 9801486, **1998**.
27. Avent, A. G.; Davies, M. J.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629 (7-8), 1358.
28. Duchateau, R.; Lancaster, S. J.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M., *Organometallics* **1997**, 16 (23), 4995.
29. Chen, L.; Mahmoud, S. M.; Yin, X.; Lalancette, R. A.; Pietrangelo, A., *Org. Lett.* **2013**, 15 (23), 5970.
30. Shafiq, F. A.; Abboud, K. A.; Richardson, D. E.; Boncella, J. M., *Organometallics* **1998**, 17 (5), 982.
31. Aldridge, S.; Bresner, C., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244 (1-2), 71.
32. (a) Bochmann, M.; Lancaster, S. J.; Robinson, O. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, (20), 2081; (b) Lancaster, S. J.; Al-Benna, S.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M., *Organometallics* **2000**, 19 (8), 1599.
33. (a) Herberich, G. E.; Fischer, A.; Wiebelhaus, D., *Organometallics* **1996**, 15 (14), 3106; (b) Herberich, G. E.; Englert, U.; Fischer, A.; Wiebelhaus, D., *Organometallics* **1998**, 17 (22), 4769; (c) Morgan, I. R.; Broomsgrove, A. E. J.; Fitzpatrick, P.; Vidovic, D.; Thompson, A. L.; Fallis, I. A.; Aldridge, S., *Organometallics* **2010**, 29 (21), 4762; (d) Wade, C. R.; Broomsgrove, A. E. J.; Aldridge, S.; Gabbai, F. P., *Chem. Rev.* **2010**, 110 (7), 3958.
34. Weissfloch, L.; Wagner, M.; Probst, T.; Senekowitsch-Schmidtke, R.; Tempel, K.; Molls, M., *Biomaterials* **2001**, 14 (1), 43.
35. Jutzi, P.; Seufert, A., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169 (3), 373.
36. (a) Lancaster, S. J.; Thornton-Pett, M.; Dawson, D. M.; Bochmann, M., *Organometallics* **1998**, 17 (18), 3829; (b) Bochmann, M., *Top. Catal.* **1999**, 7 (1), 9.
37. (a) Cassani, M. C.; Davies, M. J.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358 (5), 1595; (b) Davies, M. J.; Lappert, M. F., *Polyhedron* **2006**, 25 (2), 397.
38. Kotz, J. C.; Post, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (16), 4503.
39. (a) Ruf, W.; Fueller, M.; Siebert, W., *J. Organomet. Chem.* **1973**, 64 (3), C45; (b) Renk, T.; Ruf, W.; Siebert, W., *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120 (1), 1; (c) Ruf, W.; Renk, T.; Siebert, W., *Zeitschrift fuer Naturforschung B.* **1976**, 31B (8), 1028.
40. Wrackmeyer, B.; Dörfler, U.; Herberhold, M., *Zeitschrift für Naturforschung B.* **1993**, 48 (1), 121.
41. Appel, A.; Nöth, H.; Schmidt, M., *Chem. Ber.* **1995**, 128 (6), 621.
42. S. Kamounah, F.; B. Christensen, J., *J. Chem. Res., Synop.* **1997**, (4), 150.
43. Carpenter, B. E.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Yap, G. P.; Rettig, S. J., *Can. J. Chem.* **2001**, 79 (5-6), 857.

Références bibliographiques

44. (a) Knapp, R.; Rehahn, M., *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452 (1–2), 235; (b) Herberhold, M.; Dörfler, U.; Wrackmeyer, B., *Polyhedron* **1995**, 14 (19), 2683; (c) Kaufmann, L.; Breunig, J.-M.; Vitze, H.; Schodel, F.; Nowik, I.; Pichlmaier, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Winter, R. F.; Herber, R. H.; Wagner, M., *Dalton Trans.* **2009**, 0 (16), 2940; (d) Kelly, M. J.; Tirfoin, R.; Gilbert, J.; Aldridge, S., *J. Organomet. Chem.* **2014**, 769, 11.
45. (a) Carpenter, B. E.; Piers, W. E.; McDonald, R., *Can. J. Chem.* **2001**, 79 (3), 291; (b) Kaufmann, L.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M., *Organometallics* **2008**, 27 (23), 6215.
46. (a) Soriano-García, M.; Toscano, R.; López, T.; Campero-Celis, A., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1987**, 17 (6), 719; (b) López, T.; Campero, A., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378 (1), 91.
47. Morgan, I. R.; Di Paolo, A.; Vidovic, D.; Fallis, I. A.; Aldridge, S., *Chem. Commun.* **2009**, (47), 7288.
48. Klang, J. A.; Collum, D. B., *Organometallics* **1988**, 7 (7), 1532.
49. (a) Foucher, D. A.; Honeyman, C. H.; Lough, A. J.; Manners, I.; Nelson, J. M., *Acta Crystallographica Section C* **1995**, 51 (9), 1795; (b) Morrison, C. A.; Bone, S. F.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Parsons, S.; Coxall, R. A.; Fraser, S.; Howell, J. A. S.; Yates, P. C.; Fey, N., *Organometallics* **2001**, 20 (11), 2309.
50. (a) Broussier, R.; Ninoreille, S.; Bourdon, C.; Blacque, O.; Ninoreille, C.; Kubicki, M. M.; Gautheron, B., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561 (1–2), 85; (b) Broussier, R.; Bentabet, E.; Mellet, P.; Blacque, O.; Boyer, P.; Kubicki, M. M.; Gautheron, B., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598 (2), 365; (c) Broussier, R.; Bentabet, E.; Amardeil, R.; Richard, P.; Meunier, P.; Kalck, P.; Gautheron, B., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 126; (d) Hierso, J.-C.; Ivanov, V. V.; Amardeil, R.; Richard, P.; Meunier, P., *Chem. Lett.* **2004**, 33 (10), 1296; (e) Ivanov, V. V.; Hierso, J. C.; Amardeil, R.; Meunier, P., *Organometallics* **2006**, 25 (4), 989; (f) Hierso, J.-C.; Smaliy, R.; Amardeil, R.; Meunier, P., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (11), 1754; (g) Smaliy, R. V.; Beaupérin, M.; Cattey, H. I. n.; Roger, J.; Doucet, H.; Coppel, Y.; Meunier, P.; Hierso, J.-C., *Organometallics* **2009**, 28 (11), 3152; (h) Mom, S.; Beaupérin, M.; Roy, D.; Royer, S.; Amardeil, R.; Cattey, H.; Doucet, H.; Hierso, J. C., *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (22), 11592; (i) Roger, J.; Royer, S.; Cattey, H.; Savateev, A.; Smaliy, R. V.; Kostyuk, A. N.; Hierso, J.-C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 10.1002/ejic.201600502.
51. (a) Hierso, J.-C.; Fihri, A.; Amardeil, R.; Meunier, P.; Doucet, H.; Santelli, M.; Donnadiou, B., *Organometallics* **2003**, 22 (22), 4490; (b) Hierso, J.-C.; Fihri, A.; Amardeil, R.; Meunier, P.; Doucet, H.; Santelli, M.; Ivanov, V. V., *Org. Lett.* **2004**, 6 (20), 3473; (c) Hierso, J.-C.; Fihri, A.; Amardeil, R.; Meunier, P.; Doucet, H.; Santelli, M., *Tetrahedron* **2005**, 61 (41), 9759; (d) Beaupérin, M.; Fayad, E.; Amardeil, R.; Cattey, H.; Richard, P.; Brandès, S.; Meunier, P.; Hierso, J.-C., *Organometallics* **2008**, 27 (7), 1506; (e) Roy, D.; Mom, S.; Beaupérin, M.; Doucet, H.; Hierso, J.-C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (37), 6650; (f) Roger, J.; Mom, S.; Beaupérin, M.; Royer, S.; Meunier, P.; Ivanov, V. V.; Doucet, H.; Hierso, J.-C., *ChemCatChem* **2010**, 2 (3), 296; (g) Roy, D.; Mom, S.; Lucas, D.; Cattey, H.; Hierso, J.-C.; Doucet, H., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (23), 6453.
52. Mom, S. Synthèse de nouveaux ligands polyphosphines ferrocéniques : approches structurale et catalytique. Thèse de doctorat Chimie, Université de Bourgogne, **2012**.
53. Howie, R. A.; McQuillan, G. P.; Thompson, D. W.; Lock, G. A., *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303 (2), 213.
54. Ammeter, J. H., *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1978**, 30 (2), 299.

Références bibliographiques

55. (a) Braunschweig, H.; Breher, F.; Kaupp, M.; Gross, M.; Kupfer, T.; Nied, D.; Radacki, K.; Schinzel, S., *Organometallics* **2008**, 27 (24), 6427; (b) Pammer, F.; Sun, Y.; Sieger, M.; Fiedler, J.; Sarkar, B.; Thiel, W. R., *Organometallics* **2010**, 29 (23), 6165.
56. Brown, H. C.; Schlesinger, H. I.; Cardon, S. Z., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64 (2), 325.
57. (a) Welch, G. C.; Cabrera, L.; Chase, P. A.; Hollink, E.; Masuda, J. D.; Wei, P.; Stephan, D. W., *Dalton Trans.* **2007**, (31), 3407; (b) Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Frohlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W., *Chem. Commun.* **2007**, 0 (47), 5072; (c) Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (1), 46.
58. (a) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (37), 12056; (b) Bontemps, S.; Gornitzka, H.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (10), 1611; (c) Kuzu, I.; Kruppenacher, I.; Meyer, J.; Armbruster, F.; Breher, F., *Dalton Trans.* **2008**, (43), 5836; (d) Fontaine, F.-G.; Boudreau, J.; Thibault, M.-H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (35), 5439; (e) Amgoune, A.; Bourissou, D., *Chem. Commun.* **2011**, 47 (3), 859.
59. (a) Stephan, D. W.; Erker, G., *Chem. Sci.* **2014**, 5 (7), 2625; (b) Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (22), 6400.
60. Bouhadir, G.; Amgoune, A.; Bourissou, D., Chapter 1 - Phosphine-Boranes and Related Ambiphilic Compounds: Synthesis, Structure, and Coordination to Transition Metals. In *Adv. Organomet. Chem.*, Anthony, F. H.; Mark, J. F., Eds. Academic Press: **2010**; Vol. Volume 58, pp 1.
61. Fontaine, F.-G.; Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Rochette, É., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, DOI 10.1016/j.ccr.2016.05.005.
62. McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (26), 4968.
63. Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W., *Science* **2006**, 314 (5802), 1124.
64. (a) Kilian, P.; Knight, F. R.; Woollins, J. D., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (8), 2302; (b) Erker, G.; Stephan, D. W., *Frustrated Lewis Pairs I.* **2013**; p 350; (c) Erker, G.; Stephan, D. W., *Frustrated Lewis Pairs II.* **2013**; p 317; (d) Goepfert, A.; Czaun, M.; Jones, J.-P.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A., *Chem. Soc. Rev.* **2014**; (e) Hounjet, L. J.; Stephan, D. W., *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18 (3), 385; (f) Bontemps, S., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, Part 2, 117; (g) Cardenas, A. J. P.; Hasegawa, Y.; Kehr, G.; Warren, T. H.; Erker, G., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, Part 2, 468.
65. (a) Hudnall, T. W.; Kim, Y.-M.; Bebbington, M. W. P.; Bourissou, D.; Gabbai, F. o. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (33), 10890; (b) Porcel, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Maron, L.; Bourissou, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (35), 6186; (c) Basle, O.; Porcel, S.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D., *Chem. Commun.* **2012**, 48 (37), 4495.
66. Albrecht, K.; Kaiser, V.; Boese, R.; Adams, J.; Kaufmann, D. E., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, (10), 2153.
67. (a) Tsurusaki, A.; Sasamori, T.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Nagura, K.; Irlle, S.; Tokitoh, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (46), 10940; (b) Bontemps, S.; Devillard, M.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (8), 4714; (c) Beckmann, J.; Hupf, E.; Lork, E.; Mebs, S., *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (20), 11881.
68. Heiden, Z. M.; Schedler, M.; Stephan, D. W., *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (4), 1470.

Références bibliographiques

69. (a) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Dyer, P. W.; Miqueu, K.; Bourissou, D., *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (13), 5149; (b) Kameo, H.; Hashimoto, Y.; Nakazawa, H., *Organometallics* **2012**, *31* (8), 3155; (c) Peters, J. C.; Anderson, J. S.; E., C. S.; D., R. J. Catalytic ammonia synthesis by transition metal molecular complexes. US2015104371, **2015**.
70. Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Hanton, M. J.; Tooze, R. P.; van Rensburg, H.; Bourissou, D., *New J. Chem.* **2010**, *34* (8), 1556.
71. (a) Mömning, C. M.; Otten, E.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (36), 6643; (b) Peuser, I.; Neu, R. C.; Zhao, X.; Ulrich, M.; Schirmer, B.; Tannert, J. A.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G.; Stephan, D. W., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (35), 9640; (c) Sgro, M. J.; Domer, J.; Stephan, D. W., *Chem. Commun.* **2012**, *48* (58), 7253; (d) Harhausen, M.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G., *Organometallics* **2012**, *31* (7), 2801; (e) Sajid, M.; Kehr, G.; Wiegand, T.; Eckert, H.; Schwickert, C.; Pöttgen, R.; Cardenas, A. J. P.; Warren, T. H.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (24), 8882; (f) Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (30), 10708; (g) Hasegawa, Y.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (45), 12168.
72. Sajid, M.; Klose, A.; Birkmann, B.; Liang, L.; Schirmer, B.; Wiegand, T.; Eckert, H.; Lough, A. J.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Kehr, G.; Erker, G., *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 213.
73. Mömning, C. M.; Frömel, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (34), 12280.
74. Xu, B.-H.; Yanez, R. A. A.; Nakatsuka, H.; Kitamura, M.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G., *Chem. Asian J.* **2012**, *7* (6), 1347.
75. (a) Ullrich, M.; Seto, K. S. H.; Lough, A. J.; Stephan, D. W., *Chem. Commun.* **2009**, (17), 2335; (b) Mömning, C. M.; Kehr, G.; Wibbeling, B.; Fröhlich, R.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (13), 2414.
76. Xu, B.-H.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7183.
77. (a) Cardenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Warren, T. H.; Grimme, S.; Stute, A.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (33), 7567; (b) Sajid, M.; Stute, A.; Cardenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Hepperle, J. A. M.; Warren, T. H.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Studer, A.; Daniliuc, C. G.; Fröhlich, R.; Petersen, J. L.; Kehr, G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 10156; (c) Sajid, M.; Lawzer, A.; Dong, W.; Rosorius, C.; Sander, W.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18567.
78. Butler, I. R., *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11* (1), 15.
79. (a) Broomsgrove, A. E. J.; Addy, D.; Di Paolo, A.; Morgan, I. R.; Bresner, C.; Chislett, V.; Fallis, I. A.; Thompson, A. L.; Vidovic, D.; Aldridge, S., *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (1), 157; (b) Rao, Y.-L.; Kusamoto, T.; Sakamoto, R.; Nishihara, H.; Wang, S., *Organometallics* **2014**, *33* (7), 1787.
80. (a) Guillaneux, D.; Kagan, H. B., *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60* (8), 2502; (b) Riant, O.; Argouarch, G.; Guillaneux, D.; Samuel, O.; Kagan, H. B., *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63* (10), 3511.
81. (a) Siewert, I.; Vidovic, D.; Aldridge, S., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (13), 2528; (b) Sudhakar, P.; Thilagar, P., *J. Chem. Sci.* **2013**, *125* (1), 41; (c) Chen, J.; Murillo Parra, D. A.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (35), 10202.

Références bibliographiques

82. Riant, O.; Samuel, O.; Flessner, T.; Taudien, S.; Kagan, H. B., *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (20), 6733.
83. Wang, X.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (8), 3293.
84. (a) Chen, J.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F., *Organometallics* **2013**, *32* (20), 5843; (b) Chen, J.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (29), 9120.
85. (a) Dong, T.-Y.; Lai, L.-L., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509* (2), 131; (b) Dong, T.-Y.; Ho, P.-H.; Chang, C.-K., *J. Chin. Chem. Soc.* **2000**, *47*, 421.
86. (a) Abubekero, M.; Diaconescu, P. L., *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (4), 1778; (b) Tlili, A.; Voituriez, A.; Marinetti, A.; Thuery, P.; Cantat, T., *Chem. Commun.* **2016**, *52* (48), 7553.
87. (a) Butler, I. R.; Hobson, L. J.; Macan, S. M. E.; Williams, D. J., *Polyhedron* **1993**, *12* (15), 1901; (b) Butler, I. R.; Müssig, S.; Plath, M., *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2* (9), 424; (c) Butler, I. R.; Drew, M. G. B.; Greenwell, C. H.; Lewis, E.; Plath, M.; Müssig, S.; Szcwzyk, J., *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2* (12), 576.
88. (a) Bentabet, E. Complexes organométalliques à substituants phosphino hétéropolymétalliques dérivés : synthèse, caractérisation et applications. Thèse de doctorat Chimie, Université de Bourgogne, **2000**; (b) Beaupérin, M.; Meunier, P.; Hierso, J.-C. Ligands supportés à haute densité locale d'atomes coordinants. WO 2012001601, **2012**; (c) Beaupérin, M.; Smaliy, R.; Cattet, H.; Meunier, P.; Ou, J.; Toy, P. H.; Hierso, J.-C., *Chem. Commun.* **2014**, *50* (67), 9505.
89. Fihri, A. Polyphosphines ferrocéniques : synthèse, coordination et application en catalyse de couplage carbone-carbone et carbone-azote. Thèse de doctorat Chimie, Université de Bourgogne, **2005**.
90. Malkina, O. L.; Malkin, V. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (36), 4335.
91. Hierso, J.-C., *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 4838.
92. Hierso, J.-C.; Fihri, A.; Ivanov, V. V.; Hanquet, B.; Pirio, N.; Donnadiu, B.; Rebière, B.; Amardeil, R.; Meunier, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (35), 11077.
93. (a) Burley, S.; Petsko, G., *Science* **1985**, *229* (4708), 23; (b) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525.
94. Nöth, H.; Wrackmeyer, B., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: **1978**.
95. (a) Bacon, J.; Gillespie, R. J.; Quail, J. W., *Can. J. Chem.* **1963**, *41* (12), 3063; (b) Zanger, M.; Moyna, G., *J. Chem. Educ.* **2005**, *82* (9), 1390.
96. Liberman-Martin, A. L.; Levine, D. S.; Ziegler, M. S.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D., *Chem. Commun.* **2016**, *52* (43), 7039.
97. Lai, L.-L.; Dong, T.-Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, (20), 2347.
98. Khobragade, D. A.; Mahamulkar, S. G.; Pospíšil, L.; Čísařová, I.; Rulíšek, L.; Jahn, U., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (39), 12267.
99. Shafir, A.; Power, M. P.; Whitener, G. D.; Arnold, J., *Organometallics* **2000**, *19* (19), 3978.
100. Hauser, C. R.; Lindsay, J. K., *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21* (3), 382.
101. Andrianina Ralambomanana, D.; Razafimahefa-Ramilison, D.; Rakotohova, A. C.; Maugein, J.; Pélineski, L., *Biorg. Med. Chem.* **2008**, *16* (21), 9546.

Références bibliographiques

102. (a) Allouch, F. Synthèse et applications de nouveaux complexes métallocéniques multidentés. Thèse de doctorat Chimie, Université de Bourgogne et Université Libanaise, **2013**; (b) Dwadnia, N.; Allouch, F.; Pirio, N.; Roger, J.; Cattey, H.; Fournier, S.; Penouilh, M.-J.; Devillers, C. H.; Lucas, D.; Naoufal, D.; Ben Salem, R.; Hierso, J.-C., *Organometallics* **2013**, *32* (20), 5784; (c) Allouch, F.; Dwadnia, N.; Vologdin, N. V.; Svyaschenko, Y. V.; Cattey, H.; Penouilh, M.-J.; Roger, J.; Naoufal, D.; Ben Salem, R.; Pirio, N.; Hierso, J.-C., *Organometallics* **2015**, *34* (20), 5015.
103. Balavoine, G. G. A.; Doisneau, G.; Fillebeen-Khan, T., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412* (3), 381.
104. Roemer, M.; Heinrich, D.; Kang, Y. K.; Chung, Y. K.; Lentz, D., *Organometallics* **2012**, *31* (4), 1500.
105. Lerayer, E.; Renaut, P.; Roger, J.; Hierso, J. C. Composés ferrocéniques fonctionnalisés dissymétrisables à conformation contrôlée, leurs procédés de synthèse et leurs applications. FR20130062576, **2013**.
106. Scheibitz, M.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H. W.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Krapp, A.; Lein, M.; Holthausen, M. C.; Wagner, M., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (2), 584.
107. Stoll, S.; Schweiger, A., *J. Magn. Reson.* **2006**, *178* (1), 42.
108. Compton, D. L.; Rauchfuss, T. B., *Organometallics* **1994**, *13* (11), 4367.
109. Parks, D. J.; von H. Spence, R. E.; Piers, W. E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (7), 809.