

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

N° d'ordre :.....

Université Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Série :.....

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES EN CHIMIE DES MATÉRIAUX

Option : CRISTALLOCHIMIE

THÈME

<p>SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DE NOUVEAUX COMPOSÉS FERROCÉNIQUES</p>
--

Présentée Par : **Mouas Toma Nardjes**

Soutenue le : 24/11/2013

Devant la commission d'examen:

Salah- Eddine BOUAOUD

Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui

Président

Hocine MERAZIG

Professeur à l'Université Constantine 1

Directeur de thèse

Jean-Claud DARAN

Directeur de recherche émérite CNRS, LCC Toulouse- France

Examineur

Eric MANOURY

Chargé de recherche CNRS, LCC Toulouse- France

Examineur

Boudjemaa HAMADA

Professeur à l'Université M'Hamed Bouguera. Boumerdes

Examineur

Mohamed NABIEV

Professeur à l'Université M'Hamed Bouguera. Boumerdes

Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur **H. MERAZIG**, à qui j'exprime mon éternelle reconnaissance, tout d'abord d'avoir compris mes besoins et de m'avoir orienté vers cette chimie là, ensuite pour son apport scientifique, ses conseils et surtout sa patience.

Je tiens à remercier en premier lieu, les départements de chimie, de biochimie et de microbiologie de l'université Constantine 1, pour avoir financé tour à tour mes stages pratiques en France et de m'avoir ainsi permis d'acquérir une formation et un savoir faire inestimables, qui j'espère contribueront à l'avancée de la recherche dans ces deux départements.

A Monsieur **S.E. BOUAOUD**, Professeur à l'université d'Oum El Bouagui, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse surtout, mes plus vifs et sincères remerciements aux Docteurs **Jean-Claude DARAN** directeur de recherche émérite et **Eric MANOURY** chargé de recherche, au CNRS LCC Toulouse- France, pour m'avoir suivie et encadré dans mes stages, pour leur sympathie, leur patience, leurs encouragements, leur grand dévouement et de me donner encore de leur temps pour juger mon travail.

Mes remerciements vont également au Professeur **Rinaldo POLI**, directeur de recherche pour m'avoir accueilli dans son équipe et tout mis à ma disposition dès mon premier jour dans son laboratoire, pour le bon déroulement de mon stage.

A Messieurs **Boudjemaa HAMADA** et **Mohamed NABIEV**, Professeurs à l'université M'Hamed Bouguera, Boumerdes, qui m'ont déjà fait l'honneur d'être auparavant membres de mon jury d'ingénieur et qui je retrouve aujourd'hui avec grand bonheur dans mon jury de thèse, merci de bien vouloir juger ce travail.

Je ne manquerais pas de remercier également, **Agnès LABANDE** chargée de recherche, **Sandrine VINCENDEAU**, ainsi que tous les thésards, et surtout mes soutiens en RMN **Muh-Mei** et **Katya**, un grand merci à toutes pour votre grande contribution à l'élaboration de cette thèse, votre gentillesse et votre disponibilité.

A mes amies, **Zineb** et **Nabila**, qui ont toujours répondu présentes au besoin, merci d'être de vraies amies.

Enfin mes remerciements les plus tendres, vont à mes parents, auxquels je dois tout et la fierté qu'ils ressentent aujourd'hui, est le peu de chose que je puisse leur offrir en retour.

A ma petite fille, dont la simple présence me donne le courage d'avancer tous les jours et toute ma petite famille pour leurs encouragements et support moral.

SOMMAIRE :

Introduction générale01

Références05

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPOSÉS FERROCÉNIQUES

I-1- Généralités07

I-2- Exemples de composés ferrocéniques utilisés dans l'industrie08

I-2-1- Différents types de ligands ferrocéniques.....08

I-2-2- Applications en catalyse.....10

I-3- Exemple de composés ferrocéniques synthétisés au LC3.....11

I-3-1- Différents types de ligands ferrocéniques synthétisés au LC3.....11

I-3-2- Différents complexes de métaux de transition synthétisés au LC3.....12

I-3-3- Applications en catalyse.....14

I-4- Références16

CHAPITRE II

MÉTHODES ANALYTIQUES DE CARACTÉRISATION STRUCTURALE

II-1- La diffraction par rayons X sur monocristal20

II-1-1- Principe20

II-1-2- Mise en œuvre.....21

II-1-3- Détermination de la configuration absolue.....23

II-2- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)24

II-2-1- Principe24

II-2-2- RMN multi noyaux	27
II-3- La spectroscopie de masse	29
II-3-1- Principe	29
II-3-2- Différents types de spectrométrie de masse	30
II-4- La chromatographie.....	31
II-4-1- Principe.....	31
II-4-2- La chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	35
II-4-3- La chromatographie en phase liquide (CPL).....	35
II-4-3-1- La chromatographie sur couche mince (CCM).....	36
II-4-3-2- La chromatographie liquide sur colonne	37
II-5- Références.....	39

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX LIGANDS FERROCÉNIQUES BIDENTÉS

III-1- Généralités.....	41
III-2- Introduction à la chimie des dérivés hydrazones	42
III-2-1- Synthèse	43
III-2-2- Propriétés	43
III-2-2-1- Réactivité électrophile des hydrazones	44
III-2-2-2- Comportement nucléophile	45
III-2-3- Applications.....	46
III-3- Les dérivés de l'acide dithionophosphorique.....	46
III-3-1- Synthèse	47

III-3-2- Propriétés	48
III-3-3- Applications	49
III-4-Synthèse et caractérisation des ligands thiophosphino ferrocéniques hydrazones.	51
III-4-1- Mise au point de la synthèse des ligands thiophosphinoferrocéniques hydrazones.....	51
III-4-2- Caractérisation du composé (R/S)-III-2.....	53
III-4-2-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-2	53
III-4-2-2- Étude cristallographique du composé (R/S)-III-2.....	54
III-4-3- Procédure générale de synthèse	60
III-4-4- Caractérisation du composé (R/S)-III-5(a).....	62
III-4-4-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-5(a).....	62
III-4-4-2- Spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ de (R/S)-III-5(a).....	64
III-4-4-3- Etude cristallographique de (R/S)-III-5(a).....	65
III-4-5- Caractérisation du composé (R/S)-III-5(b).....	70
III-4-5-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-5(b).....	70
III-4-5-2- Spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ de (R/S)-III-5(b).....	72
III-4-5-3- Etude cristallographique de (R/S)-III-5(b)	73
III-4-6- Adaptation du procédé à d'autres précurseurs.....	80
III-4-6-1- Synthèse et caractérisation d'un dérivé ferrocénique disubstitué en position 1,1' par une phosphine et une hydrzone.....	80
III-4-6-2- Synthèse et caractérisation d'un dérivé ferrocénique disubstitué en position 1,1' par une fonction hydrazone	90

III-5- Synthèse et caractérisation des composés thiophosphine dithionophosphino ferrocéniques.....	101
III-5-1- Synthèse et caractérisation de l'intermédiaire (2-diphenylthiophosphoryl) ferrocenyl methyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate (R/S)-III-11.....	101
III-5-1-1- Caractérisation du composé (R/S)-III-11.....	102
III-5-1-2- Etude cristallographique de (R/S)-III-11.....	104
III-5-2- Synthèse et caractérisation du ligand thiophosphine dithionothiophosphino ferrocène.....	111
III-5-3- Caractérisation du composé (R/S)-III-12.....	112
III-5-3-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-12	112
III-5-3-2- Spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ de (R/S)-III-12.....	113
III-5-3-3- Etude cristallographique de (R/S)-III-12	114
III-5-3- Conclusion	120
III-6- Partie expérimentale du chapitre III	122
III-7- Références.....	132

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA COORDINATION DE LIGANDS FERROCÉNIQUES A CHIRALITÉ PLANAIRE SUR DU PALLADIUM(II)

IV-1- Généralités	138
IV-2- Complexation du ligand ferrocénique phosphine hydrazone sur du palladium(II).....	138
IV-2-1- Déprotection du ligand (R/S)-III-5(a)	139
IV-2-2- Caractérisation du composé (R/S)-IV-1.....	140
IV-2-2- 1- RMN multi noyaux de (R/S)-IV-1.....	140

IV-2-2- 2- Etude cristallographique de (R/S)-IV-1.....	141
IV-2-3- Synthèse et caractérisation du complexe (R/S)-IV-2.....	150
IV-2-4- Caractérisation du complexe (R/S)-IV-2.....	151
IV-2-4- 1- RMN multi noyaux de (R/S)-IV-2.....	151
IV-2-4- 2- Etude cristallographique de (R/S)-IV-2.....	152
IV-3- Complexation du ligand phosphine dithionophosphine ferrocène sur du palladium(II).....	157
IV-3-1- Déprotection du ligand (R/S)-III-12.....	157
IV-3-1- Caractérisation du composé (R/S)-IV-3.....	158
IV-3-3- Synthèse et caractérisation du complexe (R/S)-IV-4	159
IV-3-3-1- Synthèse du complexe (R/S)-IV-4	159
IV-3-3-2- Caractérisation du complexe (R/S)-IV-4.....	160
IV-4- Essais catalytiques avec les complexes de palladium(II).....	168
IV-4-1- Étude préliminaire.....	169
IV-4-2 Résultats catalytiques pour la réaction de couplage croisé de Suzuki-Myaura.....	172
IV-4-3 Conclusion	175
IV-5- Partie expérimentale du chapitre IV.....	176
IV-6- Références	181
CONCLUSION GENERALE	185
PUBLICATION	
ANNEXE I : APPAREILLAGE, TECHNIQUES ET REACTIFS	

ANNEXE II : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

RESUMES

LISTE DES ABREVIATIONS

Ar	Aryle
Binap	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyle
Binol	1,1'-Bi-2-naphthol
^t Bu	<i>Tert</i> -butyle
°C	Degré célcus
CCD	Charge coupled device
Cm	Centimètre
COD	1,5-cyclooctadiène
Cp	Cyclopentadiène
Cy	Cyclohexyle
d.e	Excès diastéréoisomérique
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ee	Excès énantiomérique
Eq	Equivalent
Et	Ethyle
ESI	Electrospray Ionisation
e.v	Electron volt
F	Facteur de structure
FAB	Fast Atom Bombadment
GC	Chromatographie gazeuse
Gp	Groupement partant
H	Heure
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
Hz	Hertz
Δh	Variation d'enthalpie
hkl	Indices de diréction
IAd	1,3-bis-(adamentyl)-imidazol-2-ylidène
^t Bu	1,3-bis-(<i>tert</i> -butyl)-imidazol-2-ylidène
IMes	1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène
IMesCl	4,5-dichloro-1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène
IPr	1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
IPrCl	4,5-dichloro-1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
ITol	1,3-bis-(<i>p</i> -méthyl-phényl)-imidazol-2-ylidène
LDA	Qiisopropylamidure de lithium

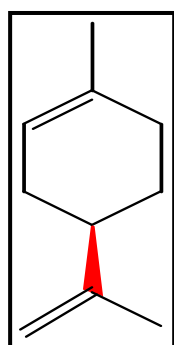
<i>M</i>	Méta
Me	Méthyle
Mes	Mésityle
mn	Minute
mNBA	Alcool m-nitrobenzylique
Ms	Mésyle
MS	Spectrométrie de masse
NHC	Carbène N-hétérocyclique
<i>O</i>	Ortho
<i>P</i>	Para
Ph	Phényle
ppm	Partie par million
iPr	Isopropyle
R	Rectus
RAMP	(<i>R</i>)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine
Rdt	Yield : rendement
Rf	Rapport frontal
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S	Sinister
SAMP	(<i>S</i>)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine
μS	Micro siemens
t.a.	R.T : Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
Wt	In weight (en masse)
Å	Angstrom
Δ	Déplacement chimique

Introduction

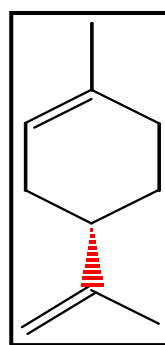
INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nature est chirale. De nombreux composés organiques naturels comme les huiles essentielles, ainsi que le corps humain qui est construit avec des briques élémentaires chirales (acides aminés, sucres...), sont chiraux¹, de cette constatation, la chiralité est devenue une notion fondamentale utilisée en chimie et en physique. Existant dans certains cristaux, elle est une réalité pour la chimie du vivant et une condition indispensable pour certaines propriétés physiques. Le rôle des travaux de Pasteur dans ce domaine fut déterminant. En effet, en 1848, il remarqua que des cristaux d'acide Tartrique obtenus lors d'un processus de transformation biologique, pouvaient avoir deux formes identiques mais non superposables, image l'une de l'autre dans un miroir. Il l'interpréta par l'existence de deux molécules chirales, qui ont la même formule chimique mais un arrangement spatial différent. La chiralité des cristaux est notamment due à la façon dont sont ordonnés les atomes ou les molécules qui les composent. Ces molécules sont très courantes en chimie organique et biologique et cette particularité est liée à la présence d'un atome de "carbone asymétrique". La chiralité au carbone est la plus connue, mais ce n'est pas la seule, nous étudierons dans cette thèse des composés qui présentent une chiralité planaire, les ferrocènes. Les molécules asymétriques se présentent en général sous la forme de deux énantiomères (molécule droite, molécule gauche), dans la nature en général une de ces formes est dominante. Une molécule chirale sous l'une ou l'autre forme n'aura pas les mêmes propriétés chimiques ou physiques, et par conséquent le même effet sur notre corps. C'est le cas pour certains médicaments, et pour la perception de certains goûts et odeurs.

Ainsi, le limonène suivant qu'il soit (*R*) ou (*S*) a un goût d'orange, ou bien un goût de citron.



(*R*)-(+)-Limonène
orange



(*S*)-(-)-Limonène
citron

Figure 1 : Exemple d'énantiomères existant dans la nature

Introduction

Plus dramatique est le cas de la thalidomide, un médicament donné aux femmes enceintes dans les premiers mois de grossesse pour traiter les nausées. Si la forme (*R*) est un excellent analgésique, la forme (*S*) est un poison qui entraînait des malformations de l'enfant qui naissait sans jambe ou sans bras. Ce médicament était donné sous forme racémique d'où les conséquences désastreuses qui ont suivi. Cet exemple pertinent montre qu'il est impératif de pouvoir isoler le bon énantiomère, et c'est tout le principe de la synthèse et de la catalyse asymétrique.

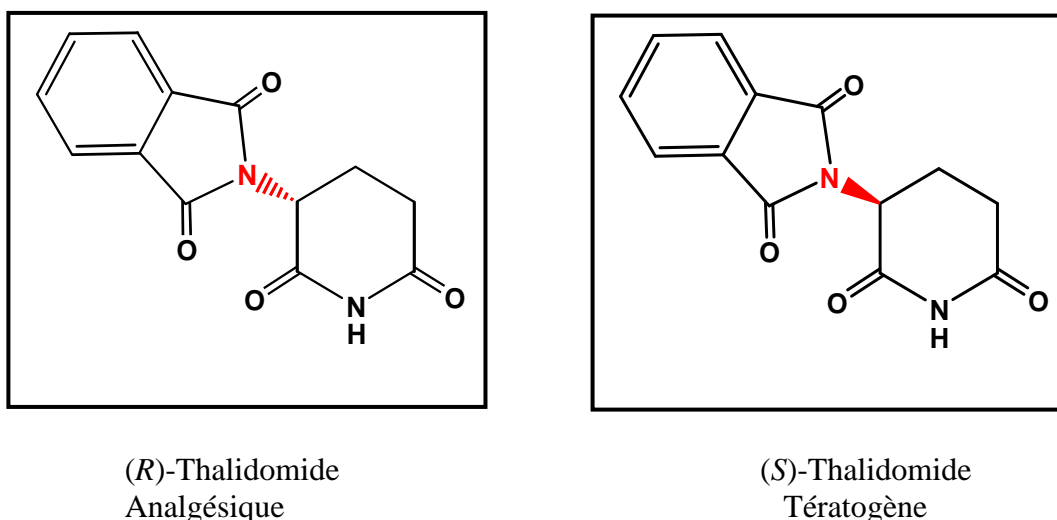


Figure 2 : Exemple d'énantiomères synthétiques

Ce qui nous amène aux origines de la synthèse asymétrique, car, ce n'est qu'à la fin du 19^{ème} siècle qu'Emil Fischer mit en évidence ses premiers concepts, il s'est basé pour cela sur ses expériences sur la transformation du sucre en son homologue, reliant ce phénomène au processus biochimique de la production de sucre optiquement actif dans les plantes sous l'action de la chlorophylle². Ce fut un schéma de représentation simpliste de la synthèse asymétrique mais qui reste dans son essence valide jusqu'à nos jours³. F.R.Japp dans une revue publiée en 1898 est allé même jusqu'à affirmer que « seulement les organismes vivants avec leurs tissus asymétriques, ou les produits asymétriques des organismes vivants, ou les organismes vivants et leur concept d'asymétrie peuvent produire cela. Seule l'asymétrie peut engendrer l'asymétrie »⁴ cela démontre clairement que la synthèse asymétrique a pris son berceau ou ses racines dans la théorie vitaliste (Théorie selon laquelle la connaissance de la vie exclut toute explication causale et toute réduction au mécanisme) , ce qui a freiné son développement jusqu'en 1949 où la chimie organique s'est vue enfin prête à donner à cette

Introduction

branche l'essor qu'elle méritait en donnant des interprétations à plusieurs réactions asymétriques clés sur des bases stœchiométriques rationnelles fondées sur des concepts stériques et électroniques conventionnels³.

La synthèse asymétrique est l'un des domaines les plus importants en chimie organique, elle évolue de la génération sélective de nouveaux composés chiraux à leur utilisation en catalyse asymétrique en passant par la séparation des isomères énantiomériquement purs et leur purification par des méthodes analytiques modernes⁵.

Actuellement les chimistes ont accès à toute une panoplie d'outils (informatique, robotique..) pour améliorer et pour contrôler les mécanismes réactionnels. Cette évolution a favorisé la synthèse de molécules chirales spécifiques qui sont utilisées aussi bien dans le processus industriel, que dans la recherche académique. Le domaine de la synthèse et de la catalyse asymétrique a connu une croissance exponentielle ces dernières décennies poussé par la demande accrue des industries pharmaceutiques cosmétiques et agro-alimentaires pour ne citer que celles-ci⁶, en nouveaux composés chiraux énantiomériquement purs, efficaces, économiques, propres et recyclables et améliorer ceux qui existent déjà. Dans ce domaine de prédilection, un prix Nobel de chimie a même été décerné à W.S. Knowles, R. Noyori et K.B. Sharpless en 2001, pour l'ensemble de leurs travaux sur la catalyse asymétrique (hydrogénation et oxydation) et c'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont les objectifs sont :

- Synthèse de nouveaux ligands chiraux.
- Caractérisation par RMN, spectroscopie de masse et diffraction des rayons X.
- Complexation par des métaux de transition.
- Evaluation de leur efficacité en catalyse asymétrique

Et pour ce faire nous avons organisé notre plan de travail comme suit :

- Après une introduction générale succincte, une première partie est consacrée à une revue bibliographique sur les dérivés ferrocéniques et leurs applications catalytiques.
- Une deuxième partie traitera des différentes méthodes analytiques de caractérisation structurale utilisées pour les besoins de ce travail.

Introduction

- Une troisième partie sera consacrée à la synthèse de nouveaux ligands ferrocéniques, et leurs caractérisations.
- Enfin, une quatrième partie s'intéressera à leur chimie de coordination avec le palladium(II) et l'évaluation de leur potentiel catalytique pour la réaction de couplage croisé de Suzuki- Miyaura.

Référence :

[1] a) L. Pasteur Ann. Chim.et phys. **1848**, 24[3], 442-459.

b) K.C. Cundy ; P.A. Crooks J. Chromato. **1983**, 281, 17-33.

[2] E. Fisher, Ber. **1894**, 27, 3231.

[3] J. D. Morrison, H. S. Mosher, Asymmetric Organic Reactions, Prentice-Hall, Inc, USA. **1975**.

[4] F. R. Japp ,Nature, **1898**, 58, 482 .

[5] a) R. A. Aitken, S. N. Kilenyi. Asymmetric Synthesis.Chapman& Hall.UK. **1992**.

b) G. R. Stephenson. Advanced Asymmetric Synthesis.Chapman& Hall.UK. **1996**.

[6] a) G. Kortum, Neuer Forschungenuber die optischeactivitatchemischerMolekule, in Sammlung Chimie and chemischeTechnologie, Stuttgart: F.Enke, **1932**,Vol. 10.

b) G. Vavon, C. Rivière, and B. Angelo, Compt. Rend, **1947**, 224, 1435.

Chapitre I

Revue bibliographique sur les composés ferrocéniques

I-1- Généralités :

La synthèse de dérivés ferrocéniques chiraux, a suscité beaucoup d'intérêt dans de nombreux domaines de recherche ; la découverte accidentelle du ferrocène en 1951 par Kealy et Pauson¹, et la détermination de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward en se basant sur sa réactivité, ont marqué une grande révolution dans le domaine de la chimie organique et organométallique².

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il fait partie de la famille des métallocènes, un type de composé organométallique composé de deux cycles pentadiényle entourant un centre métallique. Ils sont aussi appelés composés sandwich³ sa structure est d'une "remarquable stabilité"¹; due au caractère aromatique du cyclopentadiényle.

Les ferrocènes, sont facilement obtenus par réaction du cyclopentadiénure de sodium sur le chlorure de fer anhydre, en milieu étheré.

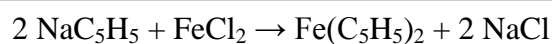


Schéma 1 : Synthèse du ferrocène.

L'atome de fer dans le ferrocène est à l'état d'oxydation +2. Chaque cycle pentadiényle est donc chargé une fois négativement, amenant le nombre d'électrons π à six sur chaque cycles. Ils sont donc aromatiques. Ces douze électrons - six pour chaque cycle - forment des liaisons covalentes avec le métal. Ajoutés aux six électrons de la couche *d* du fer, le complexe comptait à la règle des 18 électrons. La distance des liaisons carbone-carbone des cycles est de 1,40 Å. Les liaisons Fer - carbone font 2,04 Å.

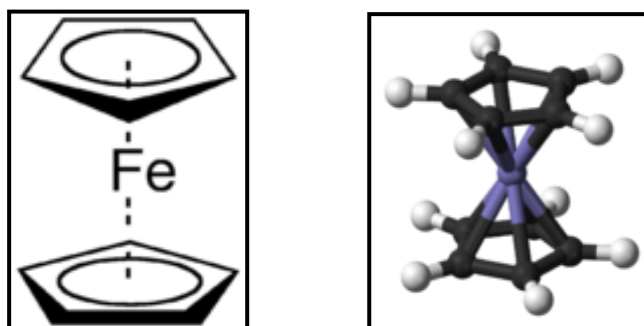


Figure 1 : Représentations du Ferrocène.

Les composés du type ferrocène dont un cycle porte deux substituants différents possèdent un plan de chiralité. En effet, dans ce cas la molécule n'est plus superposable à son image, elle est donc chirale.

La chiralité planaire est une forme de chiralité ne mettant pas en jeu de centre stéréogène. À ce titre, elle est de la même famille que la chiralité axiale ou chiralité hélicoïdale. Lorsque l'on regarde le cycle substitué par le dessus, la règle de priorité précise que le sens de la rotation est celui qui amène le substituant le plus important vers le substituant le plus faible. Si la rotation est positive, l'énantiomère est (*R*), si elle est négative, l'énantiomère est (*S*).

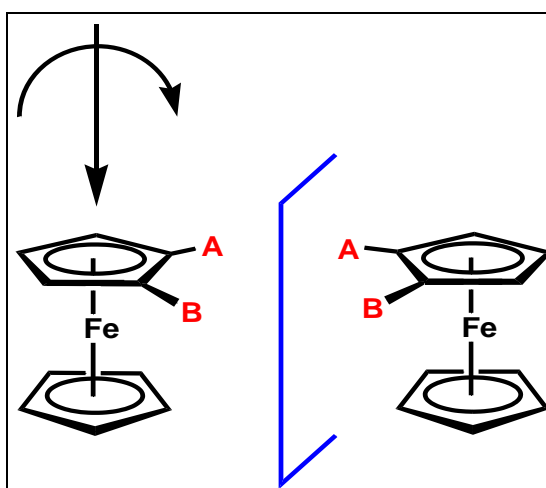
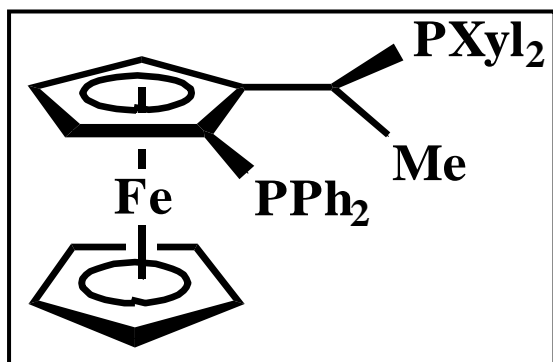


Figure 2: Représentation de la chiralité planaire dans les dérivés ferrocéniques.

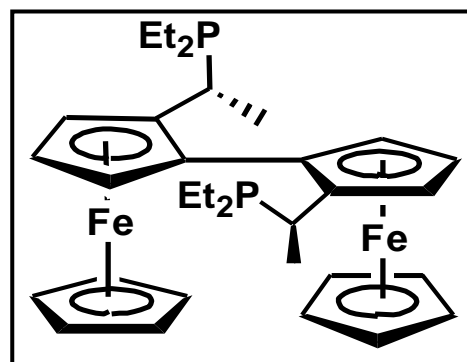
I-2- Exemples de composés ferrocéniques utilisés dans l'industrie :

I-2-1- Différents types de ligands ferrocéniques :

D'innombrables molécules contenant cette unité ont été synthétisées et les domaines de leurs application ne cessent de s'étendre, tels que : la chimie des matériaux⁴, le domaine thérapeutique⁵ et la catalyse homogène⁶ ou notamment les dérivés ferrocéniques à chiralité planaire substitués en 1,2 ou en 1,1' ce dernier n'étant pas chiral, par des phosphines, se sont avérées être potentiellement intéressants⁷, comme le TRAP⁸⁻¹⁴, le JOSIPHOS¹³, le XILIPHOS¹⁴, le TANIAPHOS¹⁵⁻¹⁷ et le WALPHOS¹⁸.



XILIPHOS



TRAP

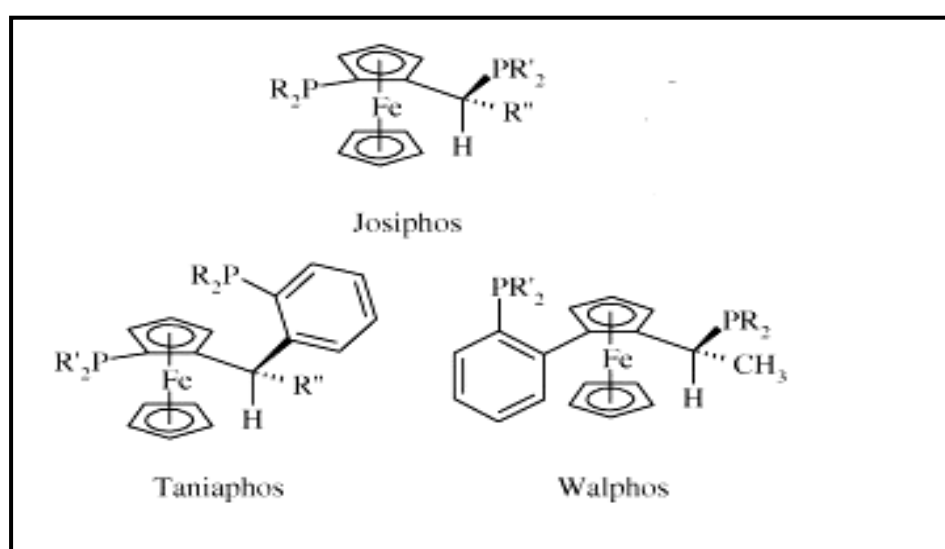


Figure 3 : Exemples de ferrocènes synthétiques chiraux.

De plus, il est à noter que le XILIPHOS représente l'un des très rares exemples d'utilisation industrielle d'un ligand chiral : il est utilisé dans une étape d'hydrogénation asymétrique dans la production de l'herbicide (S)-métolachlor¹⁴.

En dehors de ces ligands de type P,P, les chercheurs s'intéressent à des ligands chélatants portant différentes fonctions coordinantes, et à leurs applications possibles en catalyse. La présence de l'entité ferrocénique confère à l'ensemble de ces composés une bonne stabilité, des propriétés électroniques et une introduction aisée non seulement de la chiralité planaire, mais aussi de la chiralité centrale¹⁹⁻²². Parmi les dérivés ferrocéniques les plus intéressants on notera :

- Les phosphines amines de type **P.N**²³ comme les pyrazoline-phosphines²⁴⁻²⁵ ou les phosphines oxazoline DIPOFs²⁷,
- Les phosphines thioéther de type **P.S** comme la Fesulphos²⁸.

I-2-2- Applications en catalyse :

Leur efficacité a été prouvée notamment dans l'hydrogénation asymétrique,^{29,30} l'hydroboration asymétrique des alcènes,^{24,31} l'hydrophosphination asymétrique,³² la réaction asymétrique de Heck,^{33,34} la réaction de Diels-Alder.³⁵⁻³⁷

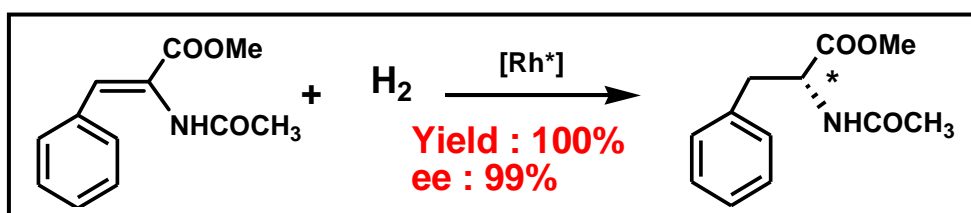


Schéma 2 : Hydrogénation asymétrique utilisant le Trap comme catalyseur

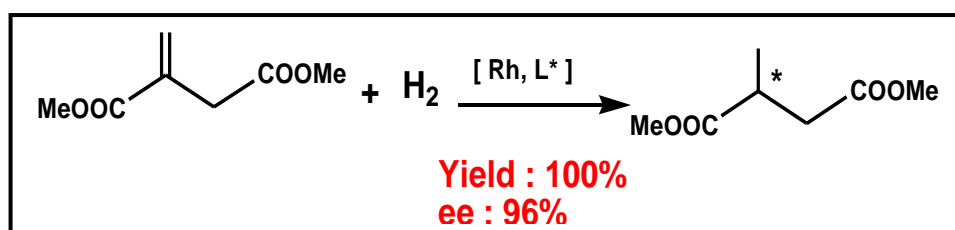


Schéma 3: Hydrogénation asymétrique utilisant la Josiphos comme catalyseur.

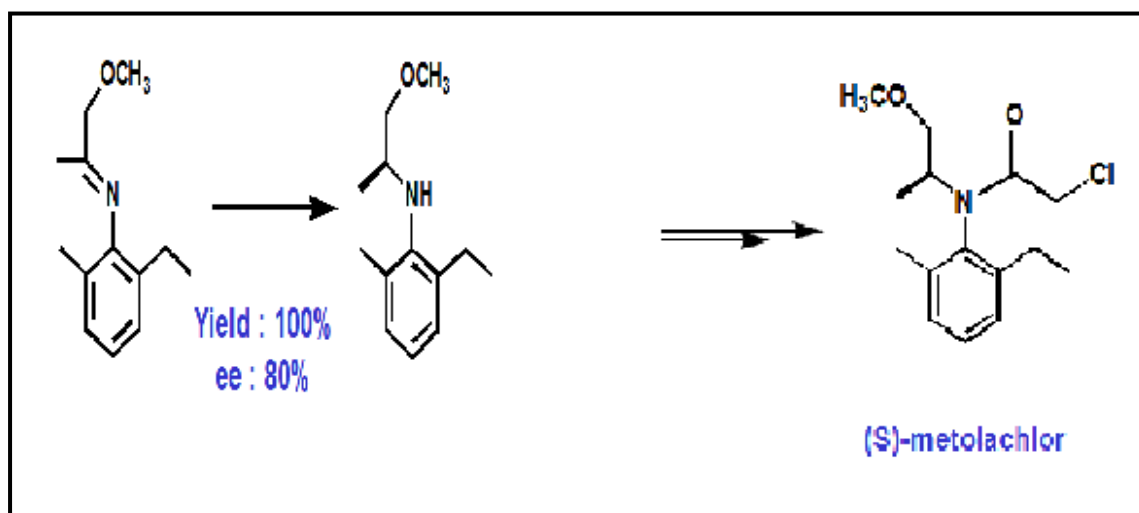


Schéma 4 : Utilisation du Xyliphos comme catalyseur dans une étape d'hydrogénation d'une imine dans la synthèse de l'herbicide (S)-métolachlor.

I-3- Exemple de composés ferrocéniques synthétisés au LC3 :

I-3-1- Différents types de ligands ferrocéniques synthétisés au LC3 :

Dans ce domaine, l'équipe Ligands Chiraux, Complexes et Catalyse (LC3) du laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse, s'intéresse à l'étude de nombreux ligands ferrocéniques à chiralité planaire de type P, O; P, S; P, P; P, NHC...)³⁸

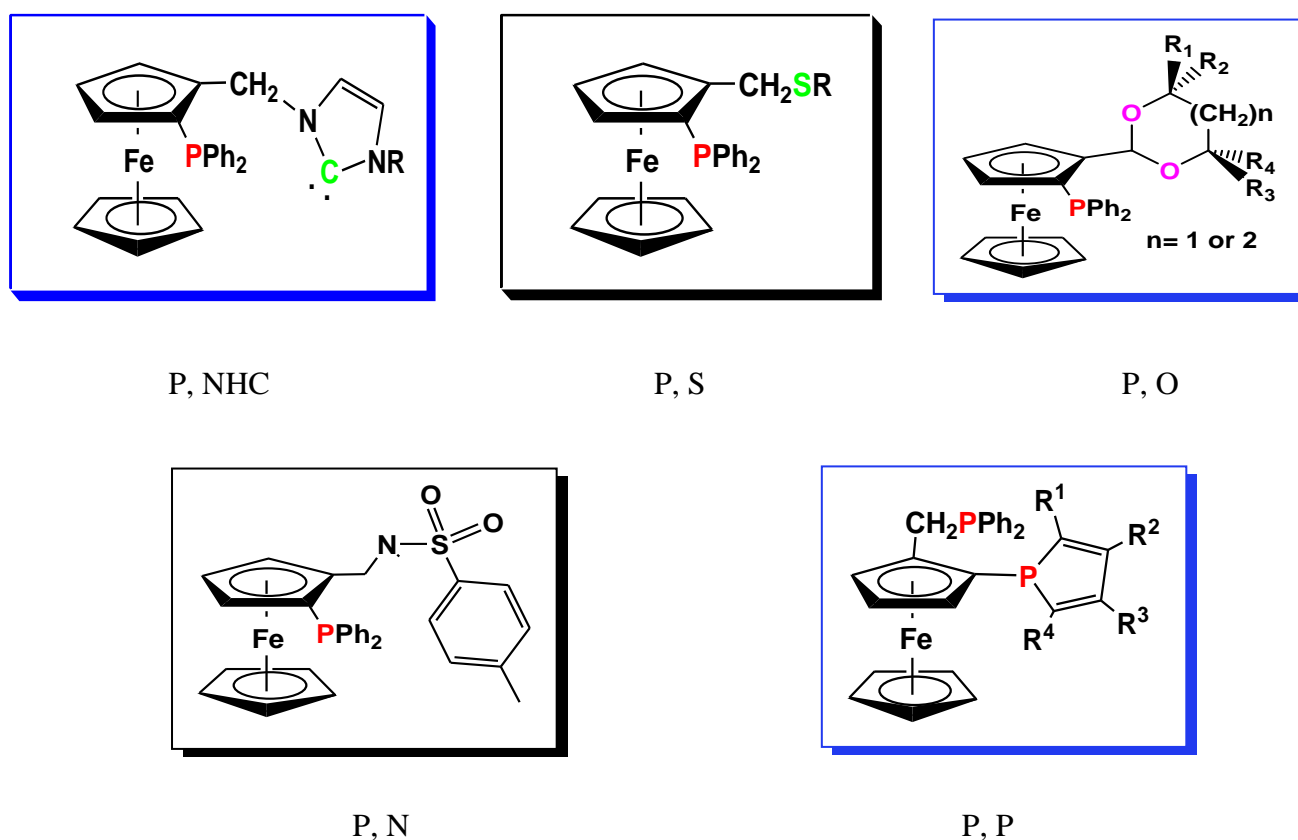


Figure 4 : Exemples de ligands ferrocéniques synthétisés au LC3.

I-3-2- Différents complexes de métaux de transition synthétisés au LC3 :

Leur chimie de coordination avec différents précurseurs métalliques (Pd, Rh, Ir, Pt), a été largement étudiée :

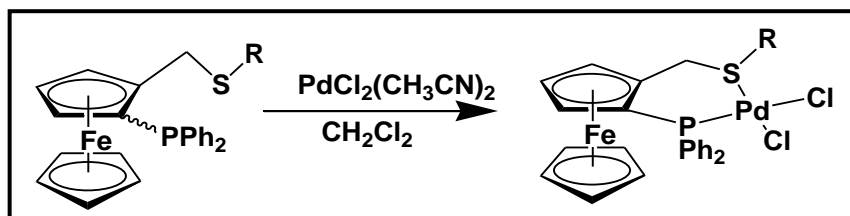


Schéma 5 : Complexation d'un ligand P.S par le palladium(II).

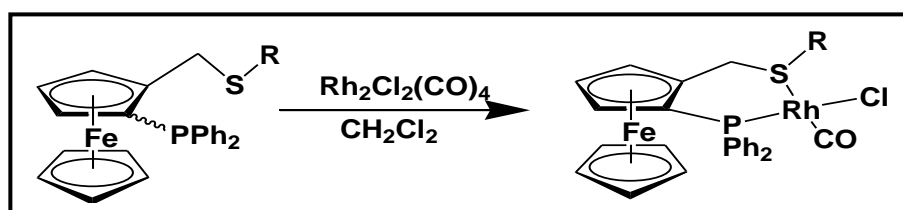


Schéma 6 : Complexation d'un ligand P.S par le rhodium(I).

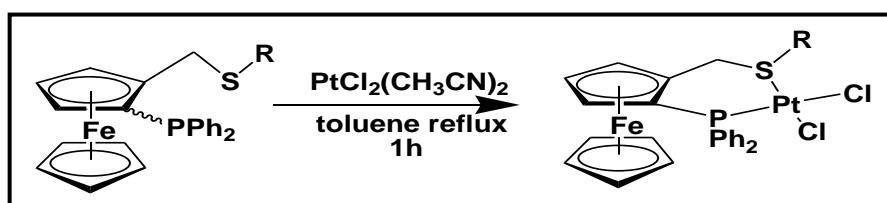


Schéma 7 : Complexation d'un ligand P.S par le platine(II).

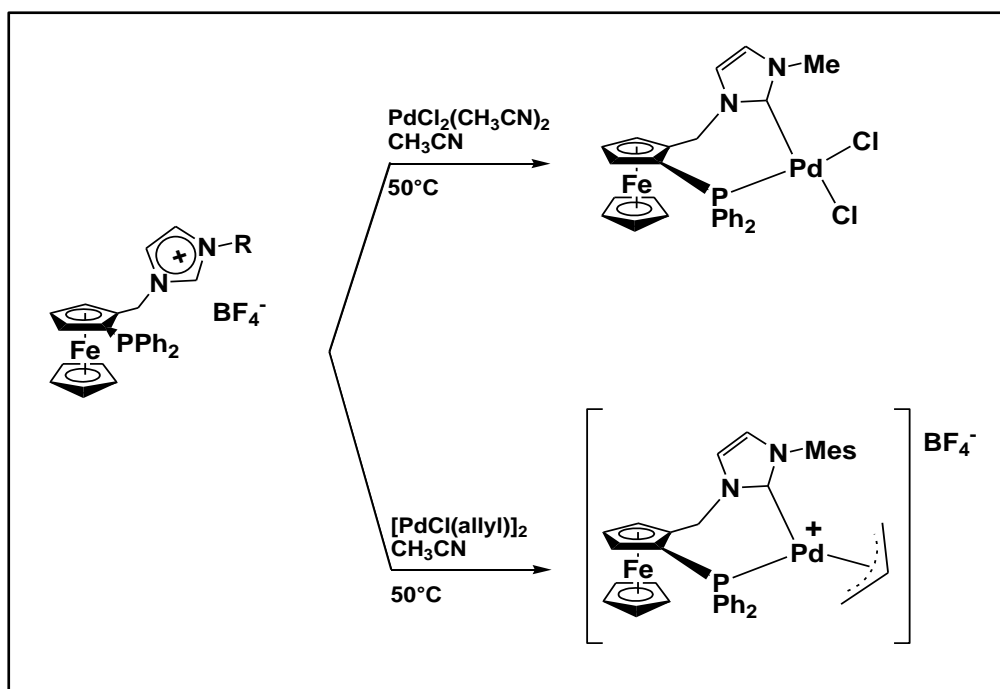


Schéma 8 : Complexation d'un ligand P.NHC par différents précurseurs de palladium(II).

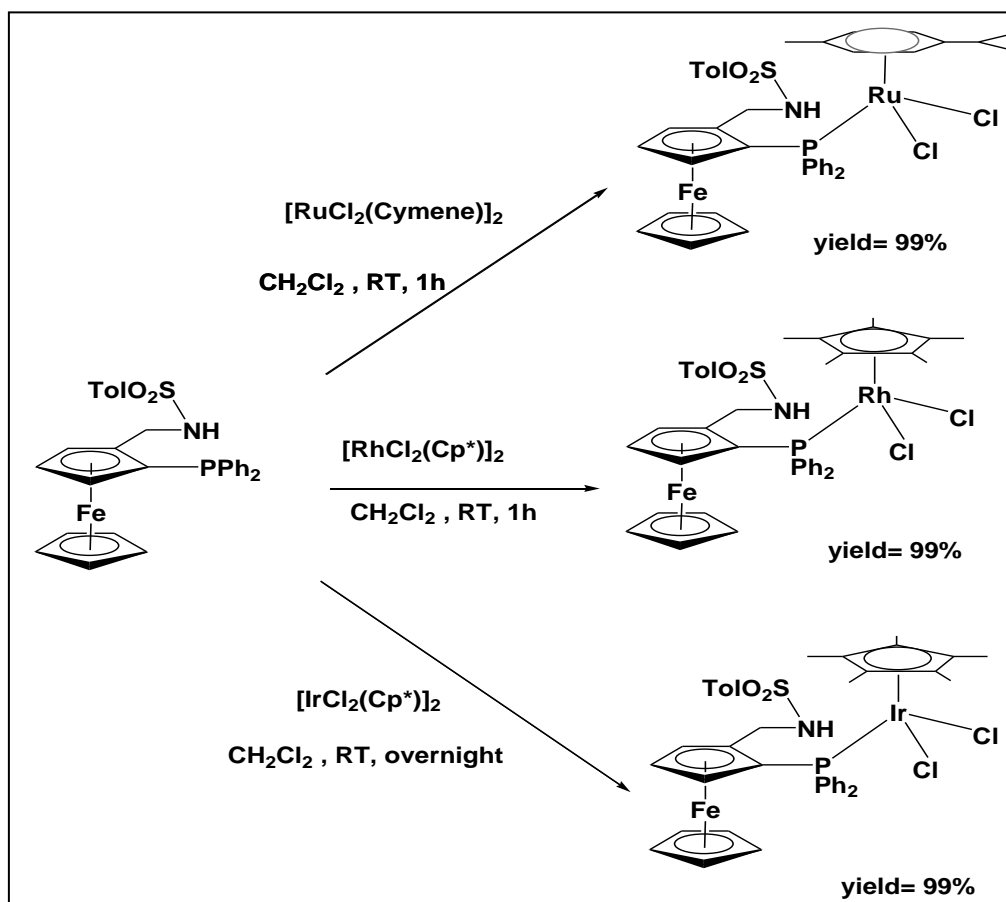


Schéma 9 : Complexation d'un ligand P.N par le rhodium(III), le ruthénium(II), et l'iridium(III).

I-3-3- Applications en catalyse :

Leur potentiel catalytique a été évalué en substitution allylique (ee>97%),³⁹ méthocarbonylation asymétrique (ee>17%),⁴⁰ couplage de Suzuki-Miyaura (ee>42%),⁴¹ hydrogénation des cétones (ee>99%),⁴²... De nouvelles réactions ou l'amélioration et l'optimisation de celles déjà existantes sont en cours, en insistant sur une meilleure compréhension des mécanismes et cinétique réactionnelles, permettant ainsi de relever de nouveaux challenges en catalyse asymétrique.⁷

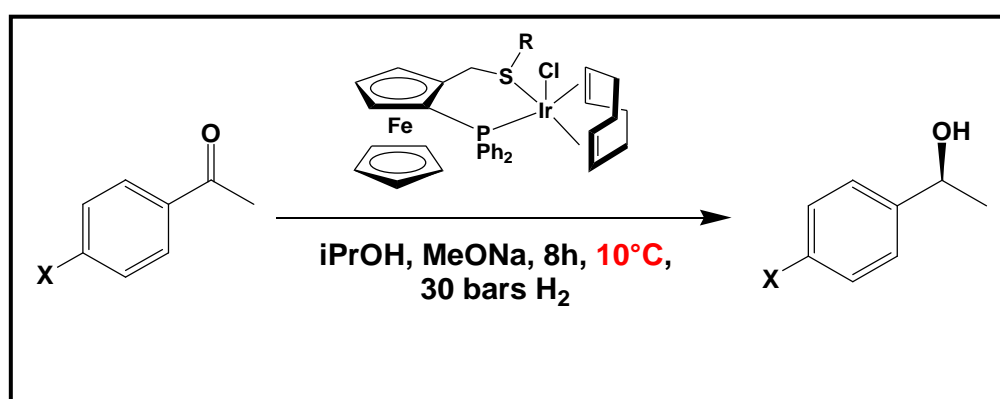


Schéma 10 : Hydrogénation asymétrique d'une cétone par des complexes d'iridium de ligands P, S comme catalyseur **Rdt : 99%**

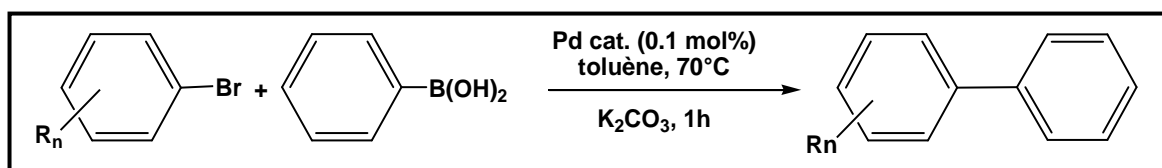


Schéma 11 : Couplage de Suzuki- Miyaura avec PdCl₂(FcPPh₂NHCMe) comme catalyseur

Rdt :87%

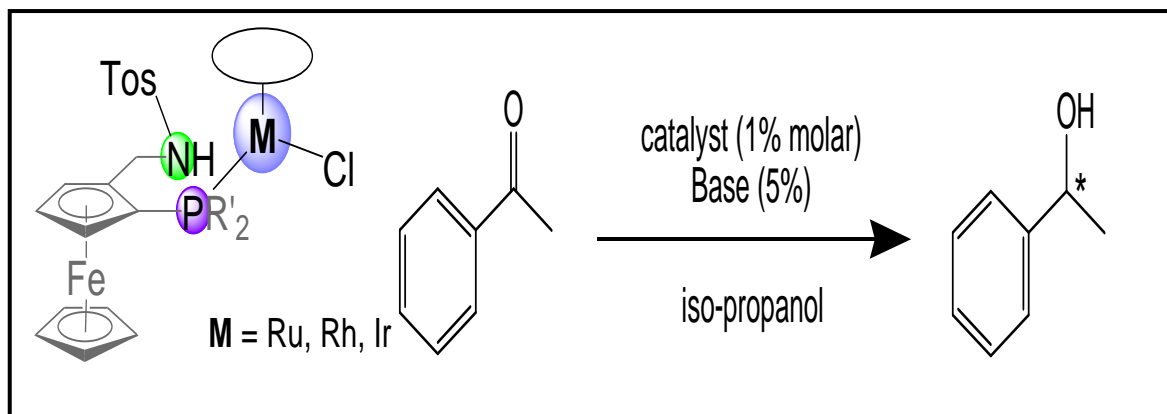


Schéma 12 : Hydrogénation d'une cétone par le complexe P,N M comme catalyseur⁴³ Rdt : 99% (Ru) , 32% (Rh) , 18% (Ir).

Pour notre part, notre travail, a principalement porté sur la synthèse de nouveaux ligands ferrocéniques thiophosphines hydrazones, et thiophosphine dithionophosphine, sur leur chimie de coordination et l'application de leurs complexes de palladium(II) en catalyse de couplage croisé de Suzuki- Miyaura.

I-4- Références :

- [1] Kealy, T. J., Pauson, P. L., *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [2] Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C., Woodward, R. B., *J. Am. Chem Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [3] Dagani, R., *Chemical and Engineering News*, vol. 79, n° 49, 3 December **2001**, p. 37–38.
- [4] (a) Top, S., Tang, J., Vessière A., Carrez D., Provot C., Jaouen G., *Chem. Comm.* **1996**, 955.
(b) Jaouen G., Vessière A., Top, S., Alberto, R., *J. Organomet.Chem.*, **2000**, 600, 23;
(c) Fish, R. H., Jaouen G., *Organometallics*, **2003**, 22, 2166-2177.
- [5] (a) Chuard, T., Cowling, S. J., Fernandez-Ciurleo, M., Jauslin, I., Googby, J. W., Deschenaux, R., *Chem. Comm.* **2000**,2109;
(b) Basurto, S., Riant, O., Moreno, D., Rojo, J., Torroba, D., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4673-4688.
- [6] (a) Togni, A., Hayashi, T., *Ferrocenes*. VCH, New York, **1995**;
(b) D. Guillaneux, D., Kagan, H. B., *J. Org.Chem.*, **1995**, 60,2502-2505;
(c) Argouarch, G., Samuel, O., Riant, O.,Daran, J-C., Kagan, H. B., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2893-2899;
(d) Farrell, A., Goddard, R., Guiry, P. J., *J. Org.Chem.*, **2002**, 67, 4209-4217;
(e) Yasuike, S., Kofink, C. C., Kloetzing, R. J., Gommermann, N., Tappe, K., Gavryushin, A., Knochel, P., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, 16, 3385-3393;
(f) Kloetzing, R. J., Knochel, P., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 116-123.
- [7] Manoury, E., Poli, R., in the Series: Catalysis by Metal Complexes (CMCO), Volume 36, Ed Maurizio Peruzzini and Luca Gonsalvi (Springer Verlag, Germany), **2011**, p121-149.
- [8] Sawamura, M., Nakayama, Y., Kato, T. J., *OrggChem*, **1995**, 60:1727-1732.
- [9] Sawamura, M., Sudoh, M., Ito, Y., *J Am ChemSoc*, **1996**, 118:3309-3310
- [10] Kuwano, R., Myazaki, H., Ito, Y., *ChemXommun*, **1998**, 71-72.
- [11] Kuwano, R., Uemura, T., Saitoh, M., Ito, Y., *Tetrahedron Lett*, **1999**, 40:1327-1330
- [12] Kuwano, R., Sato, K., Kurokawa, T., Karube, D., Ito, Y., *J Am ChemSoc*, **2000**, 122:7614-7615

- [13] Blaser, H-U., Brieden, W., Pugin, B., Spindler, F., Studer, M., Togni, A., *Top Catal*, **2002**, 19:3-16
- [14] Blaser, H-U., *Advance Synth Catal*, **2002**, 344:17-31
- [15] Ireland, T., Grosseheimann, G., Wiesser-Jeunesse, C., Knochel, P., *AngewChemInt Ed* **1999**, 38:3212-3215
- [16] Lotz, M., Polborn, K., Knochel, P., *AngewChemInt Ed*, **2000**, 41:4708-4711
- [17] Spindler, F., Malan, C., Lotz, M., Kesselgruber, M., Pittelkow, U., Rivas-Nass, A., Briel, O., Blaser, H.U., *Tetrahedron asymmetry*, **2004**, 15:2299-2306
- [18] Sturm, T., Weissensteiner, W., Spindler, F., *Adv Synth Catal*, **2003**, 345:160-164
- [19] Richards, C.J., Locke, A.J., *Tetrahedron Asymmetry* , **1998**, 9:2377-2407
- [20] Balavoine, G.G.A., Daran, J-C., Iftime, G., Manoury, E., Moreau-Bossuet, C., *J OrganometChem*, **1998**, 567:191-198
- [21] Riant, O., Kagan, H.B., In: Hassner A (ed) *Advances in asymmetric synthesis*, vol 1. Jai Press, Greenwich, **1997**, p 189
- [22] Togni, A. *AngewChemInt Ed*, 1996, 35:1475-1477
- [23] McManus, A., Guiry, P.J. *Chem Rev*, 2004, 104:4151-4202
- [24] Schnyder, A., Hintermann, Togni, A. *AngewChemInt Ed*, 1995, 34:931-933
- [25] Togni, A., Buckardt, U., Gramlich, V., Pregosin, P.S., Salzman, R. *J Am ChemSoc*, 1996, 118:1031-1037
- [26] Pioda, G., Togni, A. *Tetrahedron asymmetry*, 1998, 14:2297-2325
- [27] Sutcliffe, OB., Bryce, MR. *TetrahedroAsymmetr*, 2003, 14:2297-2325
- [28] Cabrera, S., Mancheno, OG., Arrayas, RG., Alonso, I., Mauleon, P., Carretero, JC. *Pure ApplChem*, **2006**, 78:257-265
- [29] Hu, XP., Zheng, Z. *Org Lett*, **2005**, 7:419-422
- [30] Kuwano, R., Kaneda, K., Ito, T., Sato, K., Kurokawa, T., Ito, Y. *Org Lett*, **2004**, 6:2213-2215
- [31] Kloetzing, RJ., Lotz, M., Knochel, P. *Tetrahedron Asymmetr* , **2003**, 14:255-264
- [32] Sadow, AD., Togni, A. *J Am ChemSoc*, **2005**, 127 :17012-17024
- [33] Tu, T., Deng, W-P., Hou, X-L., Dai, L-X., Dong X-W. *ChemEur J*, **2003**, 9:3073-3081
- [34] Tu, T., Hou, X-L., Dai, L-X. *Org Lett*, **2003**, 5:3651-3653

- [35] Garcia Mancheno, O., Gomez Arrayas, R., Carretero, J-C. *Organometallics*, **2005**, 24:557-561
- [36] Fukuzawa, S-I., Yahara, Y., Kamiyana, A., Hara, M., Kikuchi, S. *Org Lett*, **2005**, 7:5809-5812
- [37] Garcia Mancheno, O., Gomez Arrayas, R., Carretero, J-C. *J Am Chem Soc*, **2004**, 126:456-457
- [38] a) Manoury, E., Fossey, J. S., Aït-Haddou, H., Daran, J.-C., Balavoine, G., *Organometallics*, **2000**, 19, 3736-3739
- b) Mourgues, S., Serra, D., Lamy, F., Vincendeau, S., Daran, J.-C., Manoury, E., Gouygou, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2820-2826.
- c) Lopez Cortes, J. G., Ramon, O., Vincendeau, S., Serra, D., Lamy, F., Daran, J-C., Manoury, E., Gouygou, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 5148-5157.
- d) Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C., Manoury, E. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2297-2310.
- e) Labande, A., Daran, J-C., Manoury, E., Poli, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1205-1209.
- [39] Routaboule L, Vincendeau S, Daran J-C, Manoury, E. *Tetrahedron Asymmetr*, **2005**, 16:2685-2690
- [40] Diab, L., Gouygou, M., Manoury, E., Kalck, P., Urrutigoity, M., *Tetrahedron Lett*, **2008**, 49:5186-5189
- [41] Debono, N.; Labande, A.; Manoury, E.; Daran, J-C; Poli, R. *Organomet.*, **2010**, 29, 1879-1882
- [42] Le Roux, E., Malacea, R., Manoury, E., Poli, R., Gonsalvi, L., Peruzzini, *Adv. Synth. And Catal.*, **2007**, 349, 1064-1073.
- [43] Wei, M.-M., García-Melchor, M., Daran, J.-C., Audin, C., Lledós, A., Poli, R., Deydier, E., Manoury, E. *Organometallics*, **2012**, 31, 6669-6680.

Chapitre II

Méthodes analytiques de caractérisation structurale

II- Méthodes analytiques de caractérisation structurale:

Les analyses des produits des réactions, sont essentielles à la pratique des synthèses stéréosélectives, ainsi nous pourrons les comparer aux produits de nos attentes théoriques et agir ensuite en conséquence, pour essayer de comprendre les facteurs qui influencent la formation de nos composés¹, et nous n'aurions pas tort de dire que le développement le plus important de la chimie organique à l'époque moderne est justement la certitude que nous connaissons réellement la vraie forme des molécules, et aussi la vitesse à laquelle nous pouvons l'atteindre, et ce qui a provoqué cette révolution tient en un mot – la spectroscopie².

Pour ce faire, il existe deux étapes importantes, la première est la séparation des espèces formées, c'est le rôle de la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse, la deuxième étape est la caractérisation des produits par différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. Il est en effet important de caractériser de façon précise les produits formés afin de valider notre voie de synthèse. Les moyens utilisés à cette fin, sont nombreux et variés. L'une des méthodes la plus utilisées en chimie organique et organométalliques pour s'assurer que la synthèse a bien conduit au composé attendu est bien la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), elle est en général couplée avec soit une analyse chimique classique soit une spectroscopie de masse. Toutefois, la seule méthode qui permet d'attribuer à une molécule sa véritable structure est la diffraction des rayons X. Elle permet de caractériser sans ambiguïté l'espèce formée et d'avoir accès à sa géométrie. Elle n'a qu'une limite, c'est l'obligation d'obtenir un échantillon cristallisé.

Ayant eu à notre disposition, l'ensemble des outils évoqués, nous allons dans cette partie, détailler leurs principes et leurs utilisations.

II-1- La diffraction par rayons X sur monocristal:

II-1-1- Principe :

L'échantillon est un petit **crystal** (ses dimensions sont de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre). Dans un **crystal**, les **atomes** sont disposés de façon parfaitement régulière et forment de très nombreux **plans** (plusieurs milliers) ayant chacun une orientation particulière.

Lorsqu'un faisceau de **rayons X** est envoyé sur le **cristal**, les **plans atomiques** se comportent comme des miroirs et chacun d'eux réfléchit un rayon dans une direction particulière dépendante de l'orientation du plan par rapport au faisceau de **rayons X**. Ce phénomène s'appelle la **diffraction**. L'ensemble des **rayons diffractés** par le **cristal** constitue **l'image de diffraction** du cristal (cette image est tridimensionnelle).

Pour enregistrer cette image, nous utilisons un **diffractomètre**. Cet appareil permet de faire bouger le cristal pour provoquer le phénomène de **diffraction**, les **rayons diffractés** viennent frapper une caméra CCD (Charge Coupled Device) et l'impressionnent plus ou moins selon que le **rayon diffracté** est plus ou moins intense. D'autre part la position de l'impact du **rayon diffracté** sur la plaque permet de connaître la direction de ce rayon et donc l'orientation du **plan atomique** correspondant. Pour enregistrer complètement l'image de diffraction, le **diffractomètre** permet aussi de faire bouger le détecteur CCD. Nous avons utilisé durant ce travail de recherche, trois diffractomètres différents bien que basés sur le même principe : un diffractomètre XCALIBUR d'Oxford Diffraction, un diffractomètre GEMINI d'Agilent Technologies et un diffractomètre APEXII de Bruker (voir références annexe 1).

Pour chaque **plan atomique**, nous disposons donc, de deux informations : son orientation et l'intensité du **rayon diffracté** correspondant. En combinant ces informations pour les quelques milliers de **rayons diffractés** qui constituent **l'image de diffraction du cristal**, il est possible, en utilisant des logiciels spécifiques, de connaître avec précision l'arrangement des **atomes** du **cristal** les uns par rapport aux autres : c'est la **structure cristalline**.

Les **atomes** peuvent être liés les uns aux autres pour former des **molécules**, la **structure cristalline** permet de repérer les atomes liés et donc d'identifier les **molécules** dont il est alors possible de connaître très précisément la géométrie, c'est la **structure moléculaire**.

II-1-2- Mise en œuvre :

L'analyse d'un monocristal demande du temps, même avec les appareils modernes. Les différentes étapes sont les suivantes :

- Sélection et montage du cristal au bout d'un support à l'extrémité d'une tête goniométrique.
- Alignement du cristal sur le diffractomètre : il faut que le cristal tourne sur lui-même en étant bien centré par rapport aux différents mouvements du diffractomètre.
- Vérifier la qualité des images de diffraction et définir la maille élémentaire.
- Définir la stratégie de mesures pour enregistrer le maximum de réflexions dans le minimum de temps.
- Une fois la collecte terminée, il faut effectuer la réduction des données pour extraire l'information portée par chaque réflexion, ce que l'on appelle le facteur de structure.
- Résolution de la structure : la diffraction des rayons X donne une information sur le module du facteur de structure mais aucune information sur la phase (ou le signe), on utilise alors des logiciels de résolution (SIR, SHELXS...) basés sur les méthodes directes qui ont valu à Karle et Hauptmann le prix Nobel de chimie en 1985. On obtient ainsi un premier modèle de la molécule.
- Affinement du modèle par moindres carrés : Le modèle initial est très imparfait, l'affinement par Moindres Carrés va consister à faire varier les différents paramètres – coordonnées atomiques, facteurs de température, facteur d'échelle, ... – qui gouvernent les facteurs de structure, de manière à minimiser l'écart entre les facteurs de structure déduits du modèle F_c et les facteurs de structure observés F_o . Le but étant d'avoir le meilleur accord entre le calcul et l'observation. Le meilleur modèle est celui qui minimise la fonction M :

$$M = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 \quad \text{ou} \quad M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

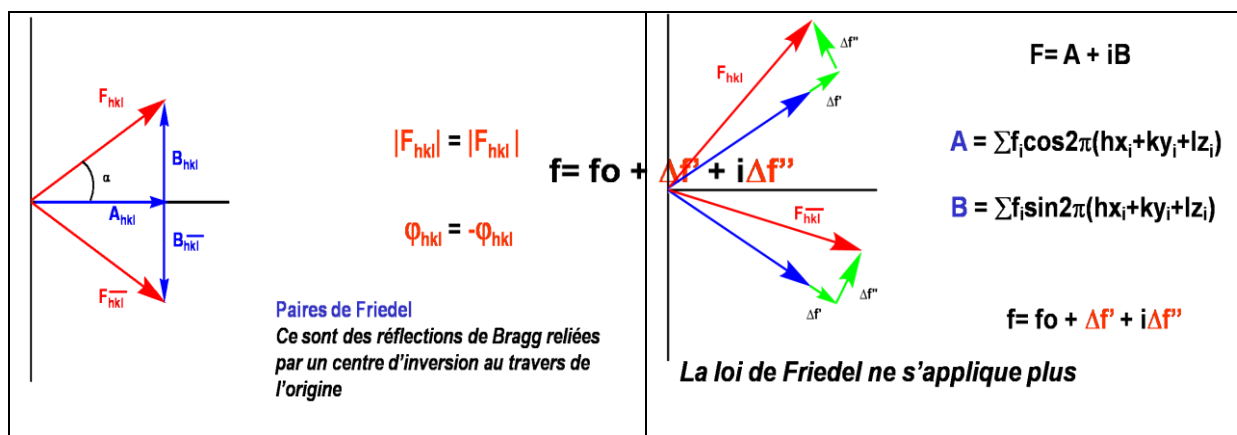
La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord :

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2} \quad R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_p)} \right]^{1/2}$$

- Représentation du modèle grâce à différents logiciels de dessin (ORTEP, PLUTON, MERCURY...) et calcul de la géométrie de la molécule (Distances, Angles, Angles de torsion, Angles dièdres, interactions hydrogène...).

II-1-3- Détermination de la configuration absolue :

La diffraction des rayons X, est une technique très puissante qui nous permet de définir avec une excellente précision la configuration absolue de molécules chirales, ce qui est particulièrement important pour la chimie développée dans nos deux équipes. Soixante-dix ans après l'introduction de la théorie du Carbone asymétrique par Vant'Hoff et Le Bell, c'est Bijvoet et ses collaborateurs qui ont établi pour la première fois, la configuration absolue d'une molécule chirale : le sodium rubidium tartrate en utilisant la diffraction par les rayons X³. Le principe est basé sur le fait, que la loi de Friedel qui stipule que les paires de Friedel ont la même amplitude et la phase inverse n'est plus applicable. En effet, cette loi est brisée lorsque le facteur de diffusion de l'atome présente un terme réel et imaginaire important :



La détermination d'une configuration absolue demande de réaliser des collectes de données la plus précises possibles, en enregistrant l'ensemble des paires de Friedel afin de pouvoir les comparer et d'extraire ainsi l'information de configuration. En 1983, Howard Flack⁴ a introduit une façon élégante de traiter le problème, en considérant que le cristal est constitué de deux domaines Fh et F-h. Il traite donc le problème comme une macule et le facteur d'échelle x reliant les deux domaines permet en général de définir la bonne configuration :

$$|F(\mathbf{h}, \mathbf{x})|^2 = (1-x) |F(\mathbf{h})|^2 + x |F(-\mathbf{h})|^2$$

x est le paramètre de Flack, il est lié à la polarité ou à l'énantiomorphisme de la molécule.

- $x=0$ *Les coordonnées atomiques et le cristal ont la même polarité ou la même chiralité*
- $x=1$ *Elles sont inversées.*
- $0 < x < 1$ *Il y a problème (erreur de groupe d'espace, macle par inversion....)*

II-2- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

II-2-1- Principe :

La RMN est une technique d'analyse chimique très utilisée pour détecter les noyaux atomiques et indiquer le type d'environnement dans lequel ils se trouvent à l'intérieur de la molécule ainsi que la pureté d'un échantillon. En mesurant la fréquence de résonance des spins nucléaires de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, on peut étudier l'environnement chimique de ces atomes. Ces informations permettent d'identifier les molécules, de déterminer leur structure et d'étudier certaines de leurs propriétés physiques (changement de conformation, de phase, solubilité, autodiffusion...). Ils existent aujourd'hui une grande variété d'expériences RMN qui permettent de déterminer ou de corréler quantité de paramètres structuraux ou dynamiques, aussi bien en phase liquide qu'en phase solide.

Pour qu'un noyau résonne sous l'effet d'un champ magnétique appliqué par un appareil de RMN il faut qu'il ait un moment dipolaire ou un spin non nul, ces noyaux se comportent comme de minuscules aiguilles de boussoles et ont des niveaux d'énergies différents lorsqu'on les place dans un champ magnétique sauf que le noyau atomique est plus limité, et il ne peut adopter que certains niveaux d'énergie déterminés. Les noyaux que nous examinerons, ^1H et ^{13}C , ont une interaction et n'ont que deux niveaux d'énergie ($\text{spin}=1/2$). Si nous appliquons un champ magnétique à ces noyaux, ils peuvent s'aligner sur le champ, ce qui est le niveau d'énergie le plus bas, ou s'aligner dans la direction opposée au champ, ce qui est un niveau de plus haute énergie, la différence d'énergie entre l'alignement du spin nucléaire avec ou contre le champ appliqué dépend de la force du champ magnétique, et aussi des propriétés du noyau lui-même. Plus le champ magnétique que nous appliquons au noyau

est fort, plus la différence d'énergie entre les deux alignements est grande. Avec la RMN : la différence d'énergie entre l'alignement du spin nucléaire avec le champ et son alignement contre le champ est *très* petite—si petite que nous avons besoin d'un champ magnétique très, très fort pour arriver à voir une différence ; mais une petite quantité de travail fournie par les ondes radio font passer le noyau de l'état d'énergie inférieur à l'état d'énergie supérieur. Le noyau veut alors retourner à l'état inférieur et, lorsqu'il le fait, l'énergie est libérée (une minuscule impulsion de radiation électromagnétique dans les radiofréquences), et c'est ce que nous détectons².

Pourquoi les noyaux chimiquement différents absorbent-ils de l'énergie à des fréquences différentes ?

Le fait que la fréquence varie pour des atomes de carbone différents, cela doit signifier que le saut d'énergie entre le noyau-aligné-avec et le noyau-aligné-contre le champ magnétique appliqué doit être différent pour chaque type d'atome de carbone. Cela tient au fait que les noyaux des différents types d'atomes de carbone subissent un champ magnétique qui n'est pas tout à fait le même. On dit que les électrons **blindent** le noyau contre le champ magnétique externe. Si la répartition (densité) des électrons varie d'un atome ¹³C à un autre atome ¹³C, le champ magnétique local varie aussi et par conséquent la fréquence de résonance des noyaux ¹³C aussi.

Principe de fonctionnement d'un appareil de RMN.

1. L'échantillon du composé inconnu est dissous dans un solvant convenable (deuté) et placé dans un très fort champ magnétique. Tout noyau atomique ayant un spin nucléaire différent de zéro a maintenant différents niveaux d'énergie, le nombre exact des niveaux d'énergie dépendant de la valeur du spin nucléaire. Pour ¹H et ¹³C, il y a deux niveaux d'énergie.
2. L'échantillon est irradié par une courte impulsion de radio fréquence. Cela dérègle l'équilibre entre les deux niveaux d'énergie : certains noyaux absorbent de l'énergie et sont promus au niveau d'énergie supérieur.
3. Nous détectons alors l'énergie libérée par le retour des noyaux au niveau d'énergie inférieur en utilisant ce qui est essentiellement un récepteur radio sophistiqué.

4. Après un certain nombre de calculs, les résultats sont affichés sous forme d'un graphe de l'intensité (du nombre d'absorptions) en fonction de la fréquence².

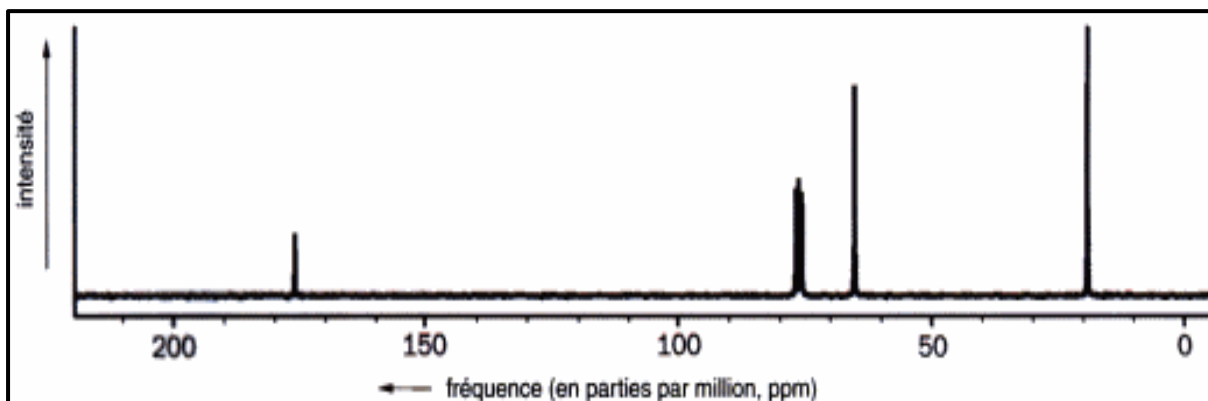


Figure 1 : Spectre d'absorption en spectroscopie RMN

L'échantillon de référence— le tétraméthylsilane, ou TMS

Le composé que nous utilisons comme échantillon de référence est habituellement le tétraméthylsilane, ou MS. C'est du silane (SiH_4) dont tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupements méthyle pour donner $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Les quatre atomes de carbone liés au silicium sont tous équivalents et, comme le silicium est plus électropositif que le carbone, ils sont riches en électrons (ou *blindés*), ce qui signifie qu'ils résonnent à une fréquence un peu inférieure à celle de la plupart des composés organiques. Le déplacement chimique δ , en partie par million (ppm), d'un noyau donné de notre échantillon est défini en termes de fréquence de résonance par :

$$\delta = \frac{\text{Fréquence (Hz)} - \text{fréquence TMS (Hz)}}{\text{Fréquence TMS (MHz)}}$$

Quelle que soit la fréquence fondamentale (c'est-à-dire la force de l'aimant) de l'appareil de RMN, les signaux d'un échantillon donné apparaîtront toujours aux mêmes déplacements chimiques. Par définition, le TMS lui-même résonne à 0 ppm. Les noyaux de carbone de la plupart des composés résonnent à des déplacements chimiques plus élevés, normalement entre 0 et 200 ppm²

II-2-2- RMN multi noyaux :

RMN ^{13}C : De nombreux éléments ont des isotopes peu abondants, au-dessous de 1%, et nous pouvons les ignorer. Mais un isotope que nous ne pouvons pas ignorer est le ^{13}C , présent à 1,1% dans le carbone ordinaire contrairement au ^{12}C , il n'est pas radioactif mais il est actif en RMN. La RMN du carbone (ou plutôt de ^{13}C) peut aisément distinguer les trois atomes de carbone différents, nous pouvons aussi en tirer le type d'environnement chimique dans lequel se trouvent les atomes de carbone. Tous les spectres de ^{13}C peuvent être divisés en quatre régions principales²:

Tableau 1 : Régions du spectre de RMN ^{13}C (échelle en ppm)

Atomes de carbone insaturés voisins de l'oxygène (C=O)	Atomes de carbone insaturés (C=C et carbones aromatiques)	Atomes de carbone saturés voisins de l'oxygène (CH ₃ O, CH ₂ O, etc.)	Atomes de carbone saturés (CH ₃ O, CH ₂ , CH)
$\delta = 200-150$	$\delta = 150-100$	$\delta = 100- 50$	$\delta = 50-0$

RMN ^1H : Cette technique est la première arme du chimiste pour avoir une première approche de la nature du composé préparé, plus compliquée que la RMN ^{13}C , la RMN ^1H du proton, peut aisément faire la distinction entre deux sortes d'hydrogène. Bien plus, elle peut aussi distinguer les autres types d'hydrogène présents dans la molécule.

- ^1H est l'isotope principal de l'hydrogène (99,985% d'abondance naturelle) alors que ^{13}C n'est qu'un isotope mineur (1,1%).
- La RMN ^1H est quantitative : l'air sous le pic (l'intégration) nous donne le nombre de noyaux d'hydrogène, alors que la RMN ^{13}C donne des pics intenses ou faibles pour le même nombre de noyau ^{13}C .
- Il y a une interaction magnétique entre les protons (« couplage ») qui révèle la connectivité de la structure, alors que ^{13}C est en trop faible quantité pour qu'on puisse voir le couplage entre les noyaux ^{13}C .

Les déplacements chimiques de la RMN ^1H donnent une indication beaucoup plus fiable sur la chimie locale que celle que donnent les spectres de RMN ^{13}C . L'intégration donne des informations très utiles et même essentielles, mais il est beaucoup plus important de comprendre les raisons du déplacement chimique des différents types de protons. Les autres régions du spectre de RMN du proton ressemblent également dans leurs grandes lignes à celles des spectres de ^{13}C . Les voici :

Tableau 2 : Régions du spectre RMN du proton

Me ₄ Si				
Protons sur des carbones insaturés voisins d'un oxygène aldéhydes	Protons sur des carbones insaturés : benzène, hydrocarbures aromatiques	Protons sur carbones insaturés : alcènes	CH ₃ , CH ₂ , CH saturés voisins d'un oxygène	CH ₃ , CH ₂ , CH saturés non voisins d'un oxygène
10,5	8,5	6,5	4,5	3,0
δ (ppm) 0,0				

Ces régions concernent les protons liés à C : les protons liés à O ou à N apparaissent à peu près n'importe où dans le spectre. Même pour les signaux C—H, ces régions sont approximatives et se recouvrent. Pour acquérir une meilleure connaissance des déplacements chimiques du proton il faut examiner dans le détail les différentes catégories de protons et les raisons de leurs déplacements chimiques particuliers².

II-3- La spectroscopie de masse :

II-3-1- Principe :

La spectrométrie de masse pèse la molécule pour déterminer sa masse et sa composition atomique.

Un spectromètre de masse possède trois éléments de base : une première partie qui volatilise et ionise la molécule dans un faisceau de particules chargées qui entraîne la formation d'ions positifs dans un état excité qui vont se dissocier pour former des ions de masse inférieure ; une deuxième qui focalise le faisceau de telle sorte que les particules soient accélérées et que les ions ayant le même rapport masse/charge, soient séparées de tous les autres à l'aide d'un champ magnétique suivant le rapport m/e ; et une troisième qui détecte les particules en mesurant leurs charges, On ne détecte donc que les ions . Tous les spectromètre courants opèrent sous vide poussé et utilisent en général des ions positifs. Il y a trois méthodes pour transformer en cations les molécules neutres suivant la technique utilisée: l'ionisation par impact électronique, l'ionisation chimique positive et par bombardement par atomes rapides (FAB). Le spectre classique dit de fragmentation, est sous forme de traits verticaux, dont le plus intense est appelé pic de base, auquel on donne une valeur de 100. Toutes les autres intensités étant calculées à partir de cet indice 100.

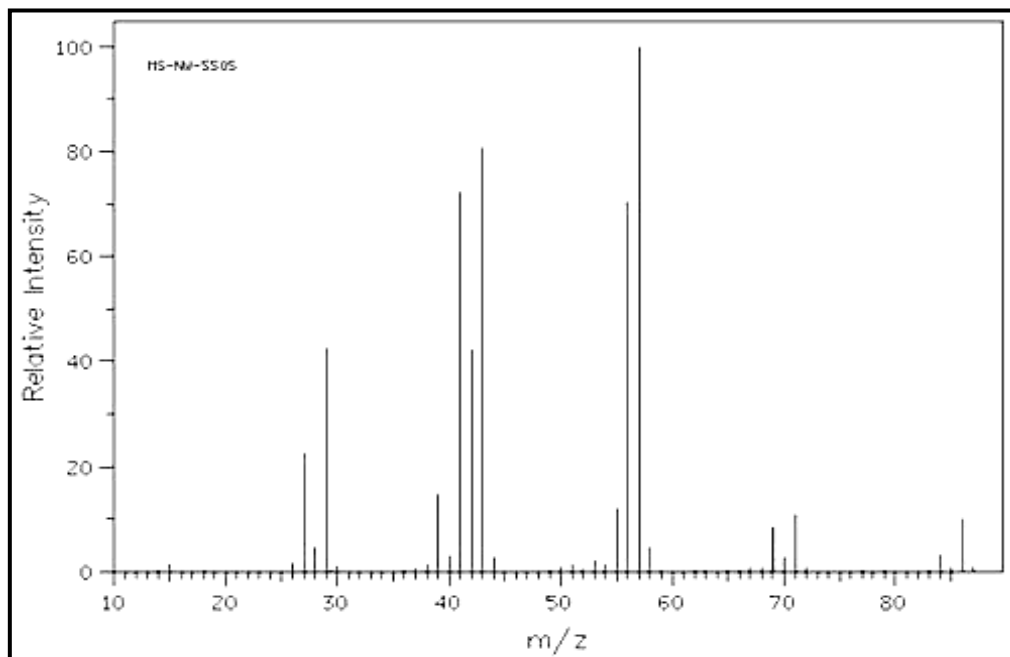


Figure 2 : Spectre de fragmentation.

II-3-2- Différents types de spectrométrie de masse :

- Spectrométrie de masse par impact électronique :

Dans la spectrométrie de masse par impact électronique, la molécule est bombardée par des électrons de haute énergie qui éjectent de la molécule un électron faiblement lié. La perte de cet unique électron conduit à un radical-cation : un électron célibataire et une charge positive. L'électron éjecté sera un électron d'énergie relativement élevée, et sera en général un électron qui n'est pas impliqué dans une liaison, un électron d'un doublet libre par exemple. Ainsi l'ammoniaque donne NH_3^+ et une cétone donne $\text{R}_2\text{C}=\text{O}^+$. Si l'énergie du faisceau d'électrons n'est pas trop élevée, certains de ces radicaux-cations plutôt instables résisteront à la focalisation et atteindront le détecteur. On pratique normalement deux opérations de focalisation : le faisceau est dévié par un champ magnétique et par un champ électrostatique pour accélérer les cations vers le détecteur et il leur faut environ $20\mu\text{s}$ pour y arriver. Mais si, comme c'est souvent le cas, le faisceau d'électrons possède une énergie un peu supérieure à la quantité juste nécessaire pour éjecter l'électron, l'excès d'énergie est dissipé par la fragmentation du radical-cation. schématiquement, la molécule inconnue se transforme d'abord en un radical-cation $\text{M}^{+\cdot}$ qui se brise (fragmentation) pour donner un radical X^{\cdot} et un cation Y^+ . Seules les particules chargées (les cations dans la plupart des appareils) peuvent être accélérées et focalisées par les champs magnétiques et électrostatiques, et donc le détecteur enregistre uniquement l'ion moléculaire M^+ et les fragments Y^+ chargés positivement. Les radicaux X^{\cdot} non chargés ne sont pas enregistrés. L'inconvénient de l'impact électronique, c'est qu'une durée de $20\mu\text{s}$ est trop longue pour la plupart des radicaux-cations, et que tous les ions moléculaires se fragmentent avant d'atteindre le détecteur².

- Spectrométrie de masse par ionisation chimique

Dans la spectrométrie de masse par ionisation chimique, on utilise le faisceau électronique pour ioniser une molécule simple comme le méthane qui, à son tour, ionise notre molécule par collision et transfère d'un proton. Sous le bombardement électronique, le méthane perd un électron de liaison (il n'a que ceux-là) pour donner CH_4^+ , qui réagit avec une molécule de méthane non ionisée pour donner CH_3 et CH_5^+ . La molécule a ainsi de meilleures chances de résister aux $20\mu\text{s}$ nécessaires pour atteindre le détecteur. Nous observons par cette méthode $[\text{M}+\text{H}]$ (c'est-à-dire une unité de plus que la masse moléculaire) et non M^+ .

Le fait de posséder plusieurs groupements fonctionnels favorise la décomposition des ions moléculaires².

- **La spectrométrie de masse sépare les isotopes**

La théorie nous a appris que la plupart des éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes. Le chlore est normalement un mélange 3 :1 de ³⁵Cl et de ³⁷Cl (d'où la masse atomique évidemment fautive « 35,5 » pour le chlore), alors que le brome est un mélange à peu près 1 :1 de ⁷⁹Br et de ⁸¹Br (d'où la masse « moyenne » de 80 pour le brome). La spectrométrie de masse sépare ces isotopes et nous donne des masses moléculaires vraies, et non des masses moyennes².

II-4- La chromatographie :

II-4-1- Principe :

Le développement de la chromatographie a fortement contribué à l'avancement dans le domaine des analyses, car c'est une méthode de choix pour l'analyse des composés hautement énantiopures, étant la seule à pouvoir détecter et quantifier les impuretés à moins de 1%.

La chromatographie est une technique physique de séparation d'espèces chimiques qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange. L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces, est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) le long d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc.) ; chaque espèce se déplace à une vitesse propre, dépendant de ses caractéristiques, de celles des deux phases et les différences d'affinité entre elles. Cette technique d'analyse chimique peut être couplée à un détecteur en vue d'une analyse qualitative ou quantitative du milieu⁵.

Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leurs désorptions successives sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

Phase stationnaire : phase fixe soit sur la surface intérieure d'une colonne soit sur une surface plane.

Phase mobile : phase qui se déplace à travers la phase stationnaire, en entraînant les analytes. La phase mobile ne doit pas interagir avec la phase stationnaire mais uniquement avec les analytes.

Chromatogramme : graphique d'une fonction de la concentration en analyte en fonction du temps (ou du volume) d'élution.

La chromatographie repose sur l'entraînement d'un échantillon dissous par une phase mobile à travers une phase stationnaire. Celle-ci retient plus ou moins fortement les substances contenues dans l'échantillon dilué selon l'intensité des forces d'interactions de faible énergie (comme les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, etc.) réalisées entre les différentes espèces moléculaires et la phase stationnaire. Les différents composants de l'échantillon ont généralement une vitesse caractéristique qui permet de les séparer, voire de les identifier. Cette vitesse de séparation est fortement dépendante de la nature de la phase mobile et de la phase stationnaire.

Souvent, l'échantillon est analysé par comparaison avec des substances déjà connues dans l'échantillon ou par comparaison avec les résultats de l'analyse d'une solution-étalon (solution commerciale contenant des substances connues, à des concentrations bien connues). Ces substances servent de références et permettent d'identifier ou de doser chaque espèce par comparaison des vitesses de séparation (et éventuellement d'autres renseignements donnés par la détection). Il s'agit de chromatographie analytique.

Dans d'autres cas, on se contente de purifier et séparer les fractions, de les récolter pour les identifier par d'autres techniques : c'est la chromatographie préparative. Cette méthode d'analyse permet l'identification et le dosage de composés dans un mélange. Elle peut-être couplée à un spectromètre de masse pour l'identification de composés inconnus. Pour l'exploiter pleinement il est important de connaître les différentes grandeurs de rétention et d'utiliser des colonnes avec une bonne efficacité.

La chromatographie permet également d'effectuer des dosages avec une grande précision. Les principales méthodes de dosage sont la normalisation interne, la méthode des ajouts dosés et l'étalonnage interne. L'étalonnage externe peut également être effectué sous certaines conditions.

Il existe de nombreux types de chromatographie ; on peut notamment les classer selon la nature de la phase mobile :

- la chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC en anglais) ;
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC en anglais) également appelée CPV (chromatographie en phase vapeur) ;
- la chromatographie en phase liquide (CPL ou LC en anglais) ;
- la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou HPLC en anglais) ;
- la chromatographie en phase supercritique (CPS ou SFC en anglais).

On peut aussi les nommer selon les interactions développées par la phase stationnaire :

- la chromatographie d'adsorption/d'affinité ;
- la chromatographie de partage ;
- la chromatographie à échange d'ions ;
- la chromatographie chirale (qui est, soit de la CPG, soit de la CPL) ;
- la chromatographie d'exclusion stérique (CES ou SEC en anglais) ;

Ou selon le support de la phase stationnaire :

- la chromatographie sur colonne (regroupant notamment HPLC et CPG) : la phase stationnaire est dans un tube étroit et la phase mobile progresse par gravité ou différence de pression ;
- la chromatographie planaire³ (qui recouvre CCM et chromatographie sur papier) : la phase stationnaire est sur la surface d'un support plat (CCM) ou dans une feuille de cellulose poreuse (chromatographie papier) et la phase mobile se déplace par capillarité ou par gravité.

Étapes d'une analyse quantitative

Choix de la méthode

- Analytes à étudier : nature et nombre

Connaître la nature de l'analyte permettra d'adapter le détecteur en sortie de l'analyse chromatographique. (Gaz, liquide...) Enfin Connaître son nombre c'est à dire sa concentration permettra d'éviter la saturation du détecteur. Il existe en chromatographie, différents détecteurs (FID, Spectro...)

1. Analytes à étudier
 - Nombre d'analyses
 - Exactitude recherchée
2. Échantillonnage
3. Préparation de l'échantillon
 - Mise en solution
 - Extraction des analytes de l'échantillon
 - Concentration
 - Rendement de l'extraction
4. Éliminer les interférences
 - Effet de matrice
 - Purification de l'extrait
5. Analyse chromatographique
 - Directe
 - Après traitement (méthylation, silylation...)
 - Étalonnage
 - Linéarité
6. Calcul des résultats
 - Exactitude
 - Evaluation d'incertitude

II-4-2- La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Principe :

Le mélange à éluer est injecté à l'aide d'une seringue. Une fois vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur (le plus souvent He ou N₂). Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne. Les appareils de CPG sont fréquemment couplés avec un spectromètre de masse pour l'identification des composés au fur et à mesure de leur élution⁶.

Appareillage de CPG :

Il est constitué de 3 parties :

- un injecteur
- une colonne placée dans une enceinte thermostatée
- un détecteur

II-4-3- La chromatographie en phase liquide (CPL) ou liquid chromatography (LC) :

C'est une technique d'analyse quantitative, qualitative et séparative principalement utilisée dans le domaine de la chimie analytique comme outil scientifique majeur mais aussi dans des domaines variés tels que la chimie organique et la biochimie. Elle recouvre la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie sur papier, la chromatographie en phase liquide en colonne ouverte ou à basse pression, et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ce type de chromatographie repose sur la séparation de composés entraînés par un liquide (phase mobile) à travers un solide divisé (phase stationnaire) qui est soit placé dans un tube (colonne chromatographique), soit fixé sur une surface inerte.

La séparation s'opère suivant les interactions chimiques ou physiques des analytes avec la phase mobile ainsi qu'avec la phase stationnaire⁷.

En pratique, l'analyse LC met en œuvre plusieurs étapes :

- préparation de l'échantillon par l'opérateur
- injection
- séparation chromatographique
- détection

II-4-3-1-Chromatographie sur couche mince (CCM) :

Principe de la CCM :

Le principe de séparation des composés par CCM est proche de celle en HPLC. Le principal intérêt de la CCM est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contre partie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

La **chromatographie sur couche mince** s'effectue généralement sur une fine couche de silice (phase stationnaire) déposée sur un support. Le mélange à étudier est ensuite posé à l'aide d'un capillaire (pipette Pasteur par exemple) à environ 1 cm du bord puis placé dans une cuve contenant l'éluant. Le niveau de l'éluant devant être en dessous du produit déposé. La cuve de chromatographie est ensuite refermée par un couvercle. L'éluant migre sur la plaque de silice par capillarité et entraîne les composés du mélange étudié. Si les vitesses de migration des composés sont différentes, ils seront séparés, Il y a plusieurs façons d'identifier les endroits où se trouvent les produits ainsi séparés :

La plaque de chromatographie est lue directement si les composés sont visibles (colorés), ou placée sous une lumière UV si ils sont fluorescents. Ils peuvent également être révélés en pulvérisant un révélateur qui réagira chimiquement avec les produits (en les détruisant) et dont le résultat sera coloré. (ex : une solution d'acide sulfurique puis chauffé dans une étuve).

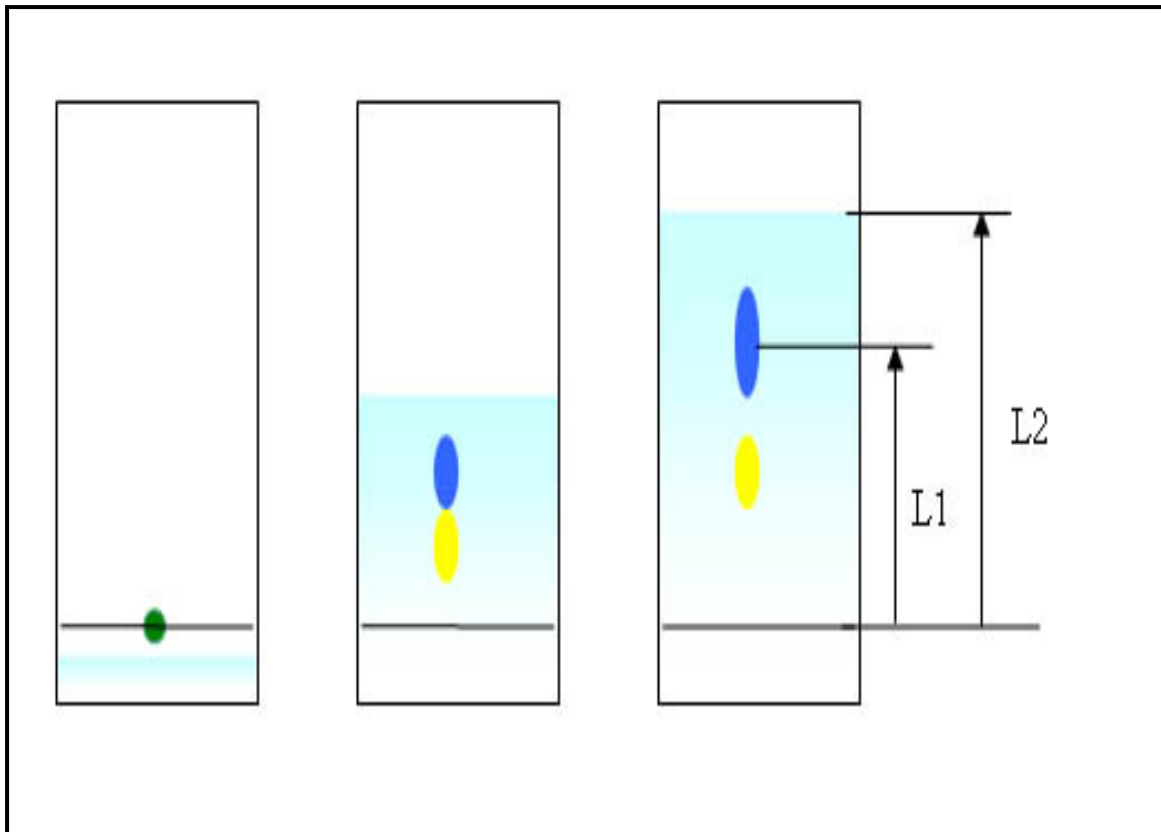


Figure 3 : Exemple d'élution en CCM :

Nous déterminerons ensuite, le ratio frontal $R_f = L1/L2$, ce dernier étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté, divisé par la distance parcourue par le front du solvant. Ce paramètre, nous informera sur la bonne separation des composés.

II-4-3-2- La chromatographie liquide sur colonne :

Le résultat de la séparation de notre mélange de composés en CCM, est déterminant quand au choix de l'éluant à utiliser pour la séparation et la purification à grande échelle par chromatographie liquide sur colonne , mais il faut etre vigilant, car la CCM n'est pas toujours reproductible sur colonne, elle donne seulement une approche approximative et grossière de ce que nous pouvons avoir comme paramètres de séparation sur cette dernière, notamment sur le choix de la phase mobile utilisée, son volume, le diamètre de la colonne utilisée et l'ordre d'élution des fractions des produits séparés.

Principe :

Comme pour la CCM, le principe est simple, prendre une colonne en verre de diamètre adéquat (en fonction de la quantité du mélange à purifier ou séparé et des Rf), ouverte à l'une de ses extrémité et ayant un robinet d'arrêt à l'autre, ensuite fermer l'entrée du robinet à l'aide d'un coton et la conditionner d'abord avec une couche de sable d'environ 2cm, ensuite avec 20cm de silice ordinaire ou flash (cela dépend du type de séparation voulu), bien tasser le tout et terminer par une deuxième couche de sable, la phase stationnaire ainsi préparée, doit être bien solvatée avec la phase mobile plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle devienne homogène. Une fois la colonne prête, le mélange d'analytes dissouts, est concentré et transvasé uniformément sur la couche de sable à l'aide d'une pipette ou canule, puis, une fois les produits absorbés par le sable, l'éluant commence à être déversé de façon à ce que la colonne soit toujours remplie et les composés commencent à migrer dans la colonne à différentes vitesses et se séparent ainsi en fractions colorées, qui seront collectées et pesées indépendamment. Elles pourront ensuite servir à d'autres analyses ou préparations.

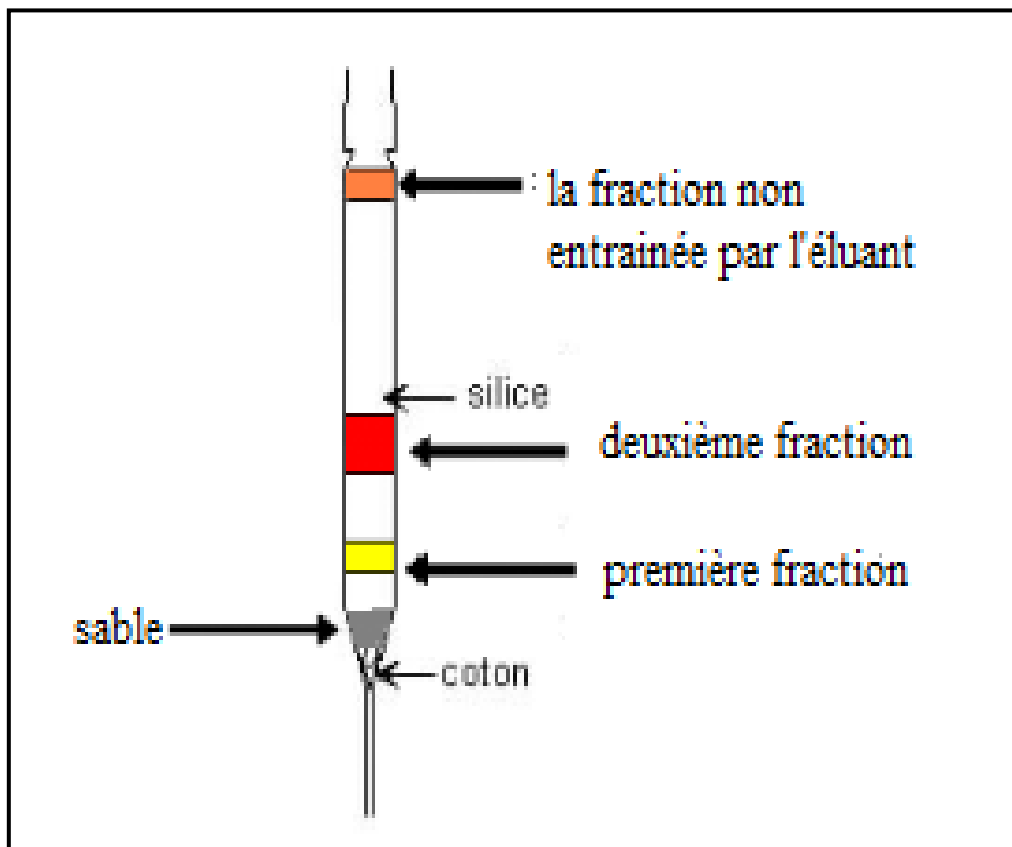


Figure 4 : Dessin d'une colonne de chromatographie liquide.

II-5- Références:

[1] Gawley R.E., Aubé, J., Principales of Asymmetric Synthesis. Elsevier Science Ltd Great Britain, **1996**.

[2] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., Chimie Organique, DE Boeck diffusion, Paris, **2003**.

[3] Bijvoet, J.M., Peerdeman, A.F., Bommel, A.J.V., Nature, **1951**, 168, 271-272.

[4] Flack, H.D., Acta Cryst. **1983**, A39, 876-881.

[5] Miller, J.M., Chromatography concepts and contrasts, John Wiley & Sons, New Jersey, **2005**.

[6] Fowles, I.A., Gas Chromatography, University of Northumbria at Newcastle, John Wiley & Sons, G.B., **1994**.

[7] Hostettmann, K., Marston, A., Hostettmann, M., Preparative Chromatography Techniques, University of Lausanne, Switzerland. Springer-Verlag. Berlin, **1998**.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés

III- Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés:

III-1- Généralités :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés et/ou de chiralité planaire, qui possèdent généralement deux fonctions en position 1,2 ou 1,1' :

- Une fonction phosphine PPh_2 , ou CHX ($\text{X} : =\text{N}-\text{NR}_1\text{R}_2$).
- Et une deuxième fonction avec différents groupements donneurs CHX ($\text{X} : =\text{N}-\text{NR}_1\text{R}_2$), ou CH_2X ($\text{X}=\text{SPPH}_2$).

En effet, les ferrocènes de chiralité planaire substitués en position 1,2 ; appartiennent à la classe de ligands qui ont connu le plus de succès en catalyse asymétrique¹.

Les phosphines sont des ligands ancillaires extrêmement importants pour certains systèmes catalytiques, en complexation avec des métaux de transition : ces ligands ne participent pas directement aux réactions des substrats tels que H_2 , CO , CH_3OH , les oléfines, ...mais ils permettent de moduler l'activité du centre catalytique, et c'est précisément leurs pouvoirs donneur $-\sigma$ et accepteur $-\pi$ qui sont déterminants. Ainsi le phosphore trivalent joue le rôle de σ -donneur par le biais de sa paire libre, et de π -accepteur par ses orbitales 3d. En fait, pour définir les caractéristiques des phosphines, il faut considérer au moins trois paramètres intrinsèques du ligand :

- le paramètre stérique évalué à l'aide de l'angle de cône.
- Le caractère donneur –accepteur.
- Le pK permettant de classer les ligands.

Le rôle des ligands « additionnels » ou ancillaires est multiple :

- ✓ Maintenir le métal sous une forme soluble.
- ✓ Stabiliser l'élément de transition au sein du complexe en évitant la précipitation du métal.
- ✓ Influencer la réactivité et la sélectivité.

- ✓ L'interprétation de cette influence des ligands sur le cours de la réaction catalytique fait appel à plusieurs concepts :
- Pouvoir σ -donneur, basicité.
 - Pouvoir π -accepteur.
 - Effet trans, effet inductif, effet stérique.
 - Densité électronique sur le métal.
 - Niveaux d'énergie des orbitales.

Par exemple, d'après la théorie des orbitales moléculaires, le choix des ligands, pour une réaction donnée, nous conduit à ajuster les niveaux d'énergie dans le complexe pour que les échanges électroniques puissent se faire sans saut d'énergie important.

Tous ces concepts décrivent en fait le même phénomène, à savoir des variations de densité électronique dans la sphère du centre métallique du complexe (rupture et formation de liaison)².

III-2- Introduction à la chimie des dérivés hydrazones :

La chimie des composés azotés est depuis longtemps la source privilégiée de nombreux sujets d'étude. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou d'intérêt pharmacologique et de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder aux composés azotés. Quelques-unes d'entre elles ont été explorées au laboratoire, et à travers la chimie des hydrazones, nous avons tenté d'en explorer d'autres.

En effet, les hydrazones et leurs dérivés constituent une classe de composés versatile en chimie organique car ils procèdent non seulement des propriétés biologiques intéressantes : anti-inflammatoires, analgésiques, anticonvulsifs, antituberculeux, anti-tumoral, anti VIH, et antimicrobiens³, mais ils représentent aussi des ligands très prisés pour la formation complexes métalliques en catalyse et la synthèse de composés hétérocycliques⁴, cependant beaucoup de leurs propriétés restent encore méconnues.

III-2-1- Synthèse :

Les hydrazones sont une famille de composés organiques comportant une structure de type $R_1R_2C=N-NR_3R_4$, ils sont caractérisés par leur synthèse relativement simple, une stabilité hydrolytique propre aux imines ainsi qu'une grande tendance à cristalliser⁵.

La méthode la plus simple et la plus utilisée pour former une hydrazone, consiste à condenser une hydrazine sur un composé carbonylé (aldéhyde ou une cétone) ; ou l'oxygène de ces groupements fonctionnels est remplacé par l'hydrazine en éliminant une molécule d'eau en milieu acide.

Si l'hydrazine subit parfois une double condensation du composé carbonylé, l'utilisation d'hydrazines mono- ou *N,N*-disubstituées permet de synthétiser très facilement les hydrazones correspondantes⁶.

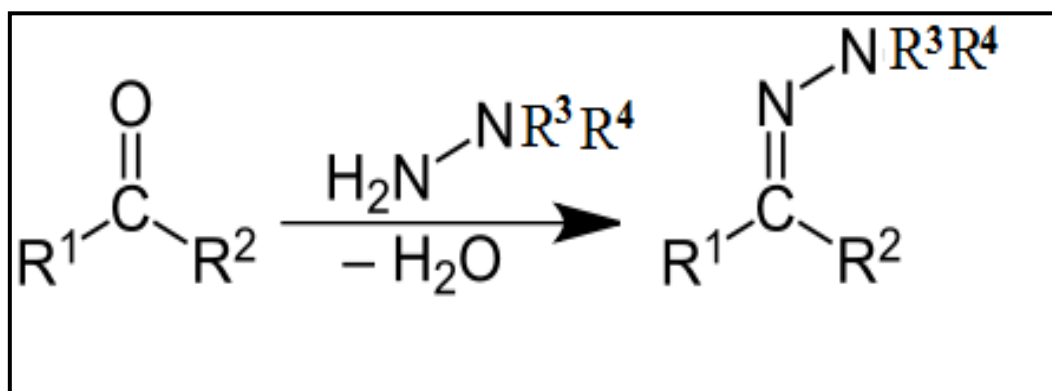


Schéma 1 : Synthèse générale des dérivés hydrazones.

III-2-2- Propriétés :

La structure des hydrazones contient deux azotes liés de nature différente et une double liaison $C=N$ conjuguée avec la paire libre d'électron de l'azote terminal ; ce fragment structural donne à l'hydrazone des propriétés physiques et chimiques caractéristiques. Les atomes d'azote sont nucléophiles aussi bien que le groupement hydrazone, cependant l'azote de type amine est plus réactif. Le carbone du groupement hydrazone est à la fois électrophile par la polarisation de la liaison double, mais aussi nucléophile par la participation à la conjugaison du doublet non liant de l'azote terminal et suivant les conditions réactionnelles et les hydrazones choisies, c'est l'une ou l'autre des propriétés qui s'exprimera.

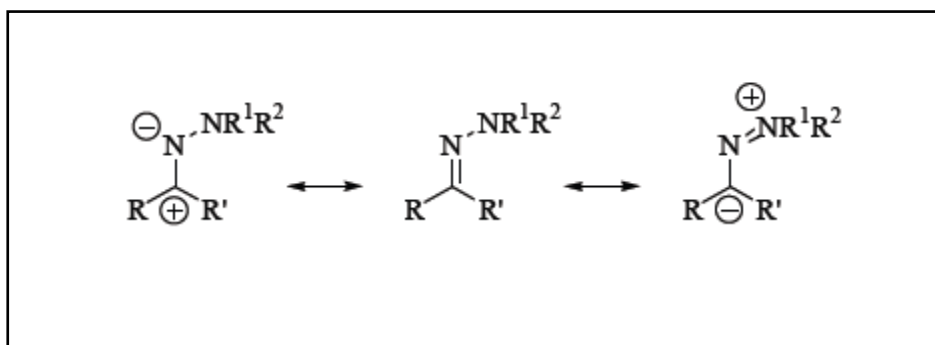
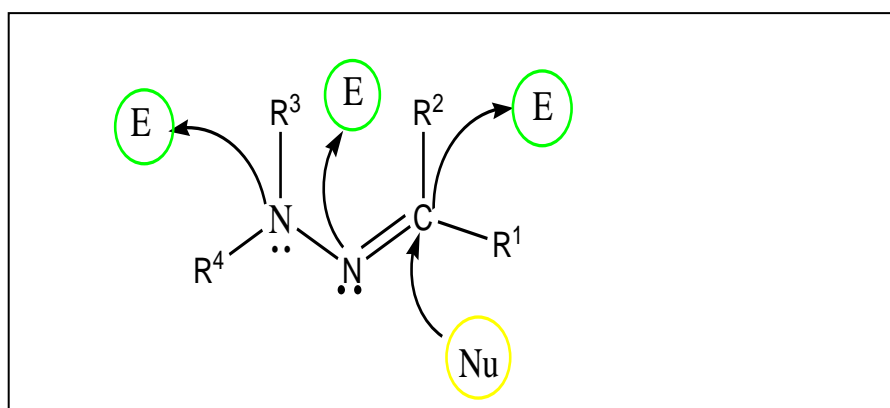


Schéma 2 : Caractère électrophile et nucléophile des hydrazones



E= électrophile

Nu= nucléophile

Figure 1 : Classification des centres actifs

III-2-2-1- Réactivité électrophile des hydrazones :

La réactivité électrophile des hydrazones est la mieux connue et la plus développée. L'une des applications récentes les plus intéressantes met en jeu des *N,N*-dialkylhydrazones chirales de type SAMP et RAMP⁷ – nommées ainsi car elles sont dérivées de la (*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine ou de son énantiomère (*R*). Ces hydrazones subissent des additions stéréosélectives de divers composés organométalliques⁸. Le clivage réducteur subséquent de la liaison N-N des hydrazines obtenues permet d'obtenir des amines fonctionnalisées avec un très bon contrôle de la diastéréo- et de l'énantiosélectivité. Depuis

quelques années, de nombreuses méthodes d'allylation asymétrique des hydrazones ont été développées. Le contrôle de la stéréosélectivité est assuré par l'utilisation, soit d'hydrazones apparentées aux SAMP et RAMP d'Enders⁹, soit de ligands chiraux¹⁰ comme les sulfoxydes¹¹.

Plus largement, d'autres systèmes organométalliques permettent par exemple le contrôle de l'énantiosélectivité dans l'addition de vinylboronates¹² ou de l'énantiosélectivité de l'hydrocyanation des hydrazones¹³.

III-2-2-2- Comportement nucléophile :

Les hydrazones *N*-monosubstituées réagissent avec divers électrophiles au niveau de l'atome d'azote terminal, dont le proton peut être facilement déplacé. Il est notamment facile de réaliser la *N*-acylation des hydrazones par l'action d'anhydrides d'acide ou de chlorures d'acyle¹⁴. Il est également possible d'obtenir des 1,1-dianions par double déprotonation d'hydrazones non substituées. Ces dianions peuvent ensuite réagir avec des halogénures d'alkyle pour donner des produits de *N,N*-dialkylation. D'autre part, les protons en α de l'hydrazone, bien que moins acides qu'en α d'un carbonyle, peuvent être arrachés en milieu fortement basique. Langer a récemment exploité cette propriété pour former des oxazolopyridazines¹⁶. Contrairement aux hydrazones monoalkylées, la plupart des *N,N*-dialkylhydrazones sont assez peu nucléophiles et ne réagissent qu'avec de puissants électrophiles. Keil et Ried en 1958¹⁷, puis Brehme en 1976¹⁸ ont utilisé des iminiums préformés, avec des rendements faibles.

D'autres électrophiles comme le réactif de Vilsmeier $R_2N+=CHCl$ ¹⁹ et le benzènesulfonylisocyanate²⁰ ont été employés. Dans ce dernier cas, la différence de réactivité entre l'hydrazone issue du formaldéhyde et celle issue du propionaldéhyde est remarquable. Plus récemment, Hojo a réalisé des trifluorométhylations d'hydrazones par réaction avec l'anhydride trifluoroacétique²¹.

Les hydrazones issues du formaldéhyde – nommées aussi formaldéhyde dialkylhydrazones (FDAH) – ont été longuement étudiées par Lassaletta. Elles présentent une plus forte réactivité, notamment les *N,N*-diméthylhydrazones et les hydrazones *N*-inn¹⁵ incluses dans un cycle pyrrolidine.

L'utilisation des hydrazones d'Enders SAMP et RAMP²², où la pyrrolidine est chirale, permet de réaliser des additions de Michaël asymétriques sur les énonés²³, les esters *a,b*-insaturés²⁴ et les nitroalcènes²⁵, ainsi que des additions sur les *a*-amino- et les *a*-alkoxyaldéhydes²⁶. Enders et Lassaletta ont mis au point une séquence élégante dans laquelle ils utilisent successivement les propriétés nucléophiles et électrophiles de l'hydrazone²⁷.

III-2-3- Applications :

Les dérivés d'hydrazones aromatiques sont utilisés pour mesurer la concentration du poids moléculaire des aldéhydes et les cétones, dans les flux de gaz par exemple. Le cyanure de carbonyle-*p*-trifluorométhoxyphénylhydrazone (en abrégé FCCP) est utilisé pour la réduction de l'oxygène dans la phosphorylation oxydative en biologie moléculaire. La méthode de couplage hydrazone-base est utilisée en biotechnologie médicale pour coupler les médicaments aux anticorps voulus, ces derniers sont utilisés contre un certain type de cellules cancéreuses et ceux afin d'augmenter leur stabilité et leur efficacité en milieu cellulaire²⁸.

Dans *N,N'*-dialkylhydrazones²⁹ la liaison C = N peut être hydrolysée, oxydée et réduite, la liaison N-N peut être réduite en amine libre. Si la liaison C=N peut réagir avec des nucléophiles organométalliques, l'atome d'hydrogène en alpha est dix fois plus acide que la cétone et donc plus nucléophile, la déprotonation avec par exemple l'LDA donne une azaenolate qui peut être alkylée par les halogénures d'alkyle, une réaction initiée par EJ Corey et Enders Dieter en 1978³⁰. En synthèse asymétrique SAMP et RAMP sont deux hydrazines chirales qui réagissent comme auxiliaire chiral avec une hydrazone intermédiaire chirale³¹.

III-3- Les dérivés de l'acide dithionophosphorique:

Le développement actuel considérable de la chimie du phosphore, aussi bien au point de vue des recherches théoriques qu'au point de vue des applications industrielles, est dû essentiellement à la découverte des possibilités d'application pratique multilatérale de ces composés (insecticides, fongicides, plastifiants, antioxydants...) ³²

Après la découverte des recherches effectuées par G.Schrader sur la synthèse des composés phosphoriques et thiophosphororganiques toxiques (composés utilisables comme insecticides³³) un développement impétueux prend naissance dans le monde entier.

La structure des composés thiophosphororganiques (explorée par toutes les méthodes physico-chimiques susceptibles d'atteindre ces structures, ou par des méthodes de calcul de la mécanique-quantique), la stéréochimie de ces structures, les mécanismes de réactions, les corrélations structures –réactivité, les nouvelles méthodes de synthèse, voilà quelques unes des directions de la recherche de notre temps.

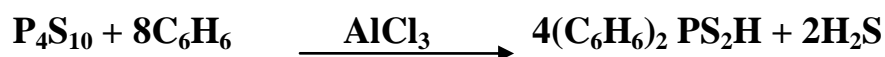
Il est important de noter encore un autre facteur, qui a contribué au développement du domaine ; il s'agit des recherches biochimiques qui ont mis en évidence le rôle clef joué par les dérivés du phosphore dans les processus vitaux de l'organisme³²

III-3-1- Synthèse :

Très peu de travaux sur les méthodes de préparation des composés phosphinodithioiques ont été reportés dans la littérature chimique³³ :- la réaction de Grignard avec le phosphore pentasulfide³⁴, -par l'addition du soufre à une phosphine secondaire³⁵, - à partir de l'acide phosphinothioique et le sodium sulfhydrate³⁶, - par la réaction de Friedel-Crafts avec le benzène et le phosphore pentasulfide³⁷, -et par la réaction de Friedel-Crafts avec le benzène et le thionophosphine sulfide³³. Nous en citerons au moins deux qui ont donné un haut rendement de ces produits en utilisant des produits de départ accessibles:

a) Synthèse décrite par Higgins et ses collaborateurs :

Elle donne accès à un acide phosphinodithioique symétrique avec un assez bon rendement (70-90%), en utilisant la réaction de Friedel-Crafts avec le benzène et le phosphore pentasulfide. Notre produit est obtenu en mélangeant le benzène et le phosphore pentasulfide en présence de chlorure d'aluminium anhydre (8 :1) et au reflux pendant huit heures.



b) Synthèse décrite par Peter et ses collaborateurs :

Bien que plus fastidieuse à accomplir que la précédente, à cause de la longue préparation du produit de départ le thionophosphine sulfide, elle donne un meilleur

rendement (95%) et utilise une quantité moindre de chlorure d'aluminium anhydre (2 :1), ceci en partant d'un mélange de benzène et de thionophosphine sulfide traité par du chlorure d'aluminium anhydre et mis au reflux huit heures.



III-3-2- Propriétés :

La réactivité des composés du phosphore tri coordonné a été traitée de façon variée, cependant, les dérivés soufrés ont reçu une place beaucoup plus modeste que les composés oxygénés.

La réactivité des composés du phosphore tri coordonné est due à une contribution collective des électrons de liaison, des doublets libres et des orbitales d vacantes. la présence des doublets électroniques libres et des orbitales d vacantes déterminent le caractère biphyle donneur-accepteur de l'atome de phosphore qui lui permet de donner des électrons à un substrat pour former une liaison σ et de les accepter au même centre pour former une seconde liaison σ ou π , la formation de composés penta coordonnés en partant des composés tri coordonnés est un exemple de donation σ et acceptation σ .

L'atome de phosphore se comporte comme un nucléophile puissant vis-à-vis des électrophiles, mais dans certaines conditions d'environnement il peut agir comme électrophile lorsqu'il subit l'attaque des nucléophiles.

Comportement nucléophile du phosphore :

Le caractère fortement nucléophile des composés du phosphore tricoordonné est du à la valeur relativement réduite du potentiel d'ionisation de ses doublets libres, ce qui les rend propices à la formation d'une liaison

Comportement électrophile du phosphore :

Le caractère électrophile est du à la haute polarisabilité de l'atome de phosphore se manifestant dans les composés tri coordonnés qui contiennent de bon groupements partants

(halogènes, -OR, -SR, -NR₂). Ces derniers diminuent le caractère nucléophile du phosphore et ainsi apparaît la possibilité de l'approche d'un nucléophile, dans ce cas la l'atome de phosphore reste dans un état de coordination inchangé.

Réactivité ambidante :

La présence d'un groupement nucléophile (SR, NR) dans la molécule du phosphore tri coordonné donne naissance à un deuxième centre nucléophile dans la molécule, en la rendant propice à une réactivité ambidente, la réaction à l'un ou l'autre centre or mis la structure de la molécule elle-même, dépend de la nature du réactif nucléophile attaquant³¹.

III-3-3- Applications :

Il convient de noter que la presque totalité des constituants biologiques sont des dérivés oxygénés de l'acide phosphorique, un des premiers composés d'importance physiologique découvert, parmi les dérivés organiques de l'acide phosphorique, est la lécithine, qui a été isolée dès 1845³⁸. Depuis cette date, on a découvert des constituants biologiques contenant non seulement la liaison P-O, mais aussi les liaisons P-N, P-S et P-C. La liaison P-C est incorporée dans les dérivés de l'acide β -aminophosphonique³⁹ et dans l'antibiotique phosphomycine⁴⁰

A coté du rôle statique du radical phosphorique (composant des intermédiaires du métabolisme des glucides, lipides, composant des coenzymes, des acides nucléiques) son rôle dynamique (qui se base sur sa réactivité) est d'importance primordiale dans le métabolisme de tous les êtres vivants⁴¹. Les applications pratiques multiples des composés thiophosphororganiques se fondent sur leur activité biologique et pharmacologique.

C'est ainsi que les dérivés organiques du phosphore sont depuis longtemps largement utilisés dans la technique comme réactifs de flottation, plastifiants, matières première pour la préparation des matières plastiques incombustibles, catalyseurs de polymérisation, surfactants, additifs d'essences et huiles de graissage dans l'industrie pétrochimique et comme solvants industriels sélectifs.

L'activité biologique et pharmacologique plus récemment explorée confère la possibilité de les utiliser comme insecticides, chimio stérilisants, fongicides, herbicides, et dans la thérapeutique³¹.

En effet, on trouve des exemple pratique de leurs applications surtout : - en tant qu'insecticide avec un haut pouvoir inhibiteur dithiophosphate comme : le Thiokron, Panthion, Menazon, et à deux atomes de phosphore comme le Phostex, Delnav..., - en tant que chimio stérilisants qui sont des insecticides indirectes ce sont des dérivés triamidiques de l'acide thiophosphorique ou la part phosphorique joue le rôle de véhicule du groupement arizidinique biologiquement actif, parmi ces composés : le Thiotepa, le Methiotepa, le Morzide. - En tant que fongicides : cette activité est encore peu développée mais a donné dors et déjà des composés très efficaces comme : le Phosbutyle, Bayer 64037 ; - En tant qu'herbicides : comme exemple d'herbicides qu'on applique dans la pratique : Le Zitron, le Bensulide ou des défoliants pour le défeuillage des plantes lors des récoltes comme : le Merphos, Butiphos, S-S-S-tributyl-thiophosphate.

Les plus importantes applications des composés phosphororganiques dans la thérapeutique se basent sur leurs propriétés d'inhiber la cholinestérase, se qui se traduit par un effet myolitique très recherché en ophtalmologie dans le traitement du glaucome le Pyrofos, le Sulfotep, le Thiofosfène et en neuropathologie pour le traitement de la paralysie, son effet ocytocique est mis à profit en obstétrique dans la thérapie de la myasthénie atoniel' Iodure de phospholine et de la parésie intestinale la Fozarbine qui présente aussi une activité radioprotectrice, les composés phosphororganiques manifestent également des propriétés anti-infectieuses bactéricides et antiparasitaires : Le Malathion, le Diazinon qu'on peut exploiter aussi en médecine vétérinaire : Le Bromophos, le Ronnel. Leurs propriétés antimittotiques les rendent utilisables en chimiothérapie : le Thio-Tepa...

III –4- Synthèse et caractérisation des ligands thiophosphino ferrocéniques hydrazones:

III-4-1- Mise au point de la synthèse des ligands thiophosphino ferrocéniques hydrazones :

Tous les ligands thiophosphino ferrocéniques hydrazones ont été synthétisés à partir d'un intermédiaire commun : l'alcool ferrocénique primaire de chiralité planaire (**R/S**)-**III-3** sous atmosphère inerte en utilisant une rampe à vide, nous avons adapté pour cela des voies de synthèses classiques d'après une procédure déjà publiée⁴².

Pour accéder à notre composé (**R/S**)-**III-3**, Nous avons pris comme produit de départ la DMAF, une amine ferrocénique commerciale accessible $\text{Cp}_2\text{FeCH}_2\text{NMe}_2$ **III-1**, à laquelle nous avons fait subir une ortho-lithiation contrôlée hautement diastéréoselective avec le *n*-BuLi, afin d'accéder à la chiralité planaire du dérivé ferrocénique, suivie d'un piégeage électrophile par le chlorure de diphenyle phosphine PPh_2Cl des espèces lithiées et la protection de la fonction phosphine par sulfuration pour obtenir l'amine ferrocénique thiophosphine (**R/S**)-**III-2** (Rdt=91%), ce composé intermédiaire est traité par l'anhydride acétique pour conduire à l'acétate par une substitution nucléophile et finalement en alcool ferrocénique primaire (**R/S**)-**III-3** par simple saponification.

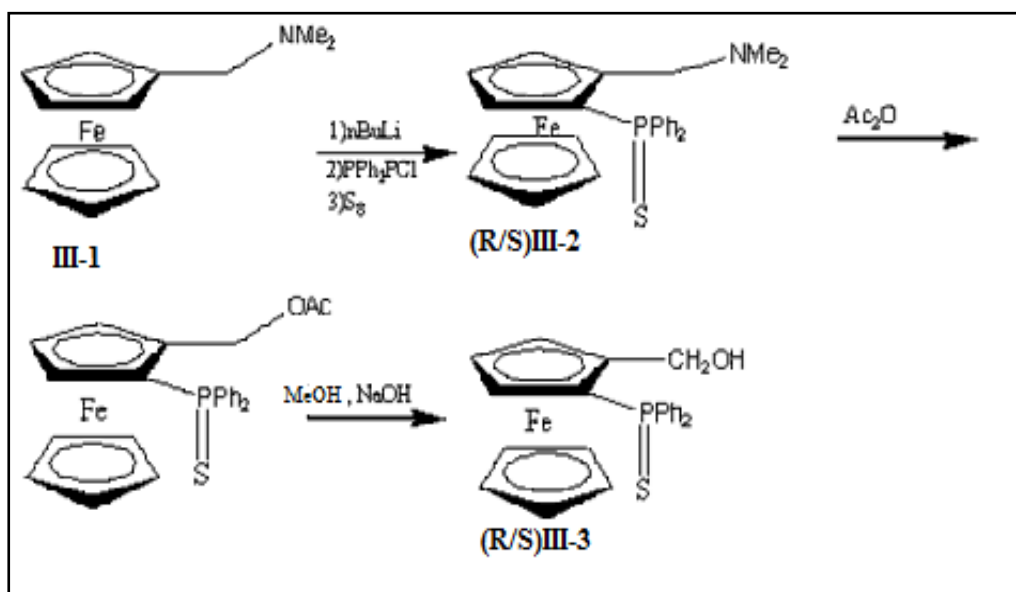


Schéma 3 : Synthèse de l'alcool ferrocénique primaire (**R/S**)-**III-3**

Le composé **(R/S)-III-3**, sera par la suite, oxydé en caraldéhyde correspondant **(R/S)-III-4**, à l'aide d'une méthode développée par Sharpless et ses collaborateurs⁴³, en utilisant l'oxyde de N-méthylmorpholine (NMO) comme oxydant en présence d'un complexe de Ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ⁴⁴.

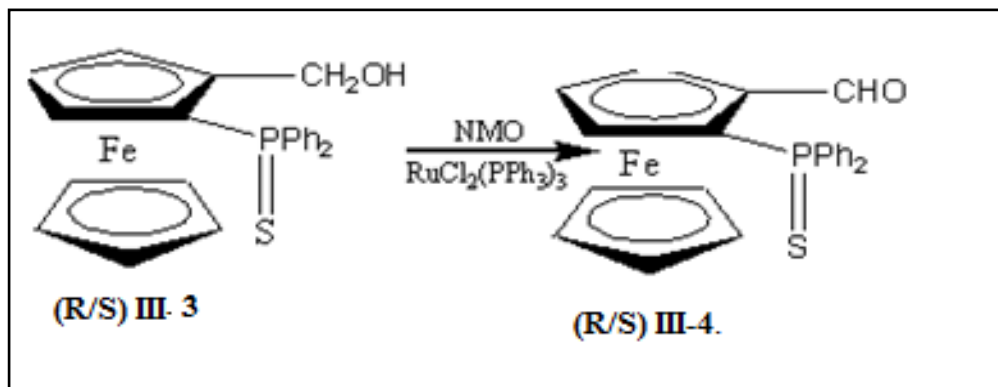


Schéma 4 : Synthèse du caraldéhyde ferrocénique **(R/S)-III-4**.

Chaque étape de la synthèse a été suivie par RMN multinoyaux ¹H et ³¹P.

Cependant, une fraction de l'amine thiophosphino ferrocénique intermédiaire **(R/S)-III-2** sous forme d'une poudre jaune purifiée, a pu être recristallisée dans les vapeurs de pentane et caractérisés par RMN multinoyaux ¹H, ³¹P et diffraction des rayons X sur monocristal, car nous avons trouvé intéressant de comparer nos résultats à ceux décrits dans la littérature^{42,44}.

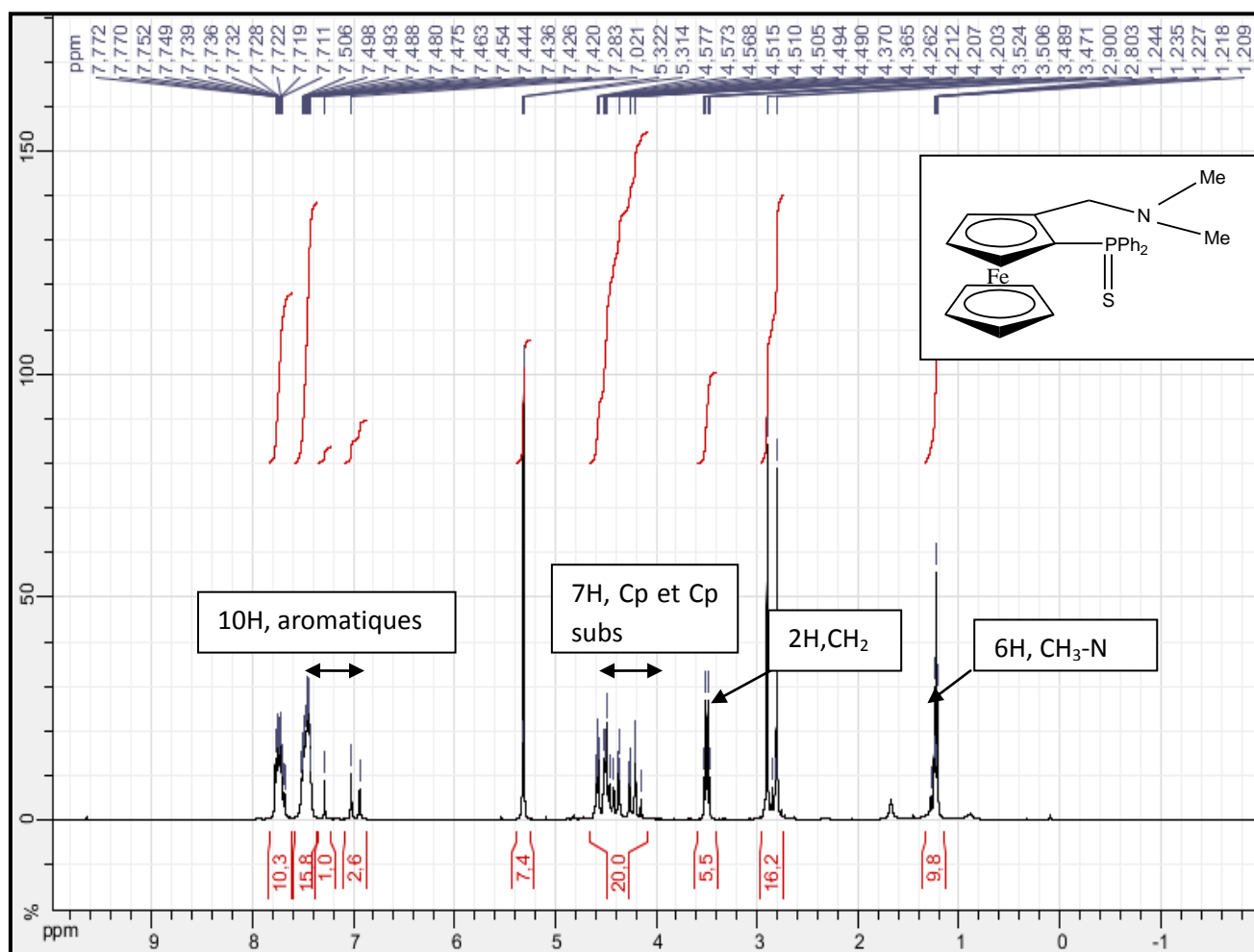
III-4-2- Caractérisation du composé (R/S)-III-2:

III-4-2-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-2:

Les analyses préliminaires de RMN ^1H et ^{31}P ont confirmé la formation de notre composé (R/S)-III-2.

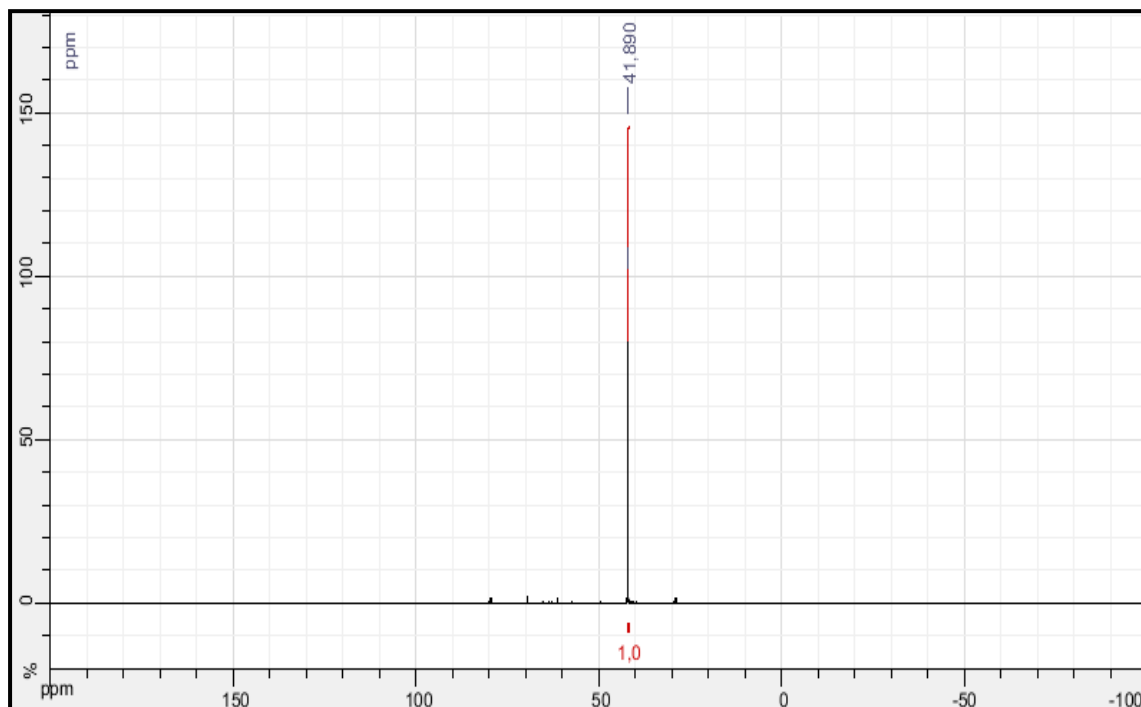
a) RMN ^1H de (R/S)-III-2

L'apparition de multiplets entre $\delta = 7.77$ et 7.28 ppm intégrant dix hydrogène aromatiques des deux cycles phényles, et d'un autre entre $\delta = 4.57$ et 4.2 ppm correspondant à trois protons du Cp substitué et cinq du Cp non substitué, confirment bien la disubstitution d'un Cp, ces résultats concordent avec ceux relevés dans la littérature⁴².



b) RMN ^{31}P de (R/S)-III-2 :

L'apparition d'un singulet à $\delta=41.89$ ppm, confirme la coordination de la fonction phosphine protégée sur le composé III-1.



III-4-2-2- Étude cristallographique du composé (R/S)-III-2:

Le cristal sélectionné est noyé dans une huile perfluorée et monté sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote froid sur le diffractomètre XCALIBUR. Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

La structure est résolue grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogènes ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Données cristallographiques du composé (R/S)-III-2

Composé	(R/S)-III-2
Diffractomètre	XCALIBUR Sapphire 1
Formule	C ₂₅ H ₂₆ FeNPS
Poid moléculaire	459,35
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	8,3142(3)
b, Å	11,8545(6)
c, Å	12,6357(5)
α , °	103,540(4)
β , °	104,885(4)
γ , °	106,553(4)
Volume, Å ³	1088,38(8)
Z	2
Densité (calc), Mg/m ³	1,402
Absorption, mm ⁻¹	0,874
F(000)	480
Taille du cristal, mm ³	0,63 x 0,45 x 0,20
Domaine en θ , °	2,99 to 29,13
Réflexions mesurées	10033
Réflexions uniques (R _{int})	5750 (0,0135)
“Completeness”, %	98,3
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	1.0 / 0.7013
Affinement	F ²
Données/paramètres	5750 / 264
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,051
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0,0264, 0,0690
R1, wR2 (toutes les données)	0,0302, 0,0712
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,344 / -0,440

Description de la structure :

Les données cristallographiques sont semblables à celles relevées dans la littérature⁴³, L'unité assymétrique du composé **(R/S)-III-2** contient le motif ferrocénique dans l'un des cyclopentadiènes est substitué en 1, 2 par la diméthylamine et la phosphine protégé par le soufre, (figure2). L'azote du groupement diéthylamino est en position exo par rapport au cyclopentadiène l'atome d'azote est pratiquement symétrique par rapport au plan perpendiculaire à la liaison C4-C5 comme le montre les angles de torsion C₁-C₂-C₂₁-N et C₃-C₂-C₂₁-N qui sont respectivement de -79,18(0,17)° [Ref⁴³: -79,5(2)°] et -100,81(0,16)° [Ref⁴³: -100,5(2)°]. L'atome de phosphore est pratiquement dans le plan du cyclopentadiène avec un écart au plan de -0,117(1)Å. L'atome de soufre est endo par rapport au Cp avec une distance par rapport au plan de 1,293(1)Å. Les deux cyclopentadiènes sont faiblement éclipsés avec un angle de torsion τ de 4,9° et sont légèrement pliés l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de 6,06(9)°. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans le tableau 2.

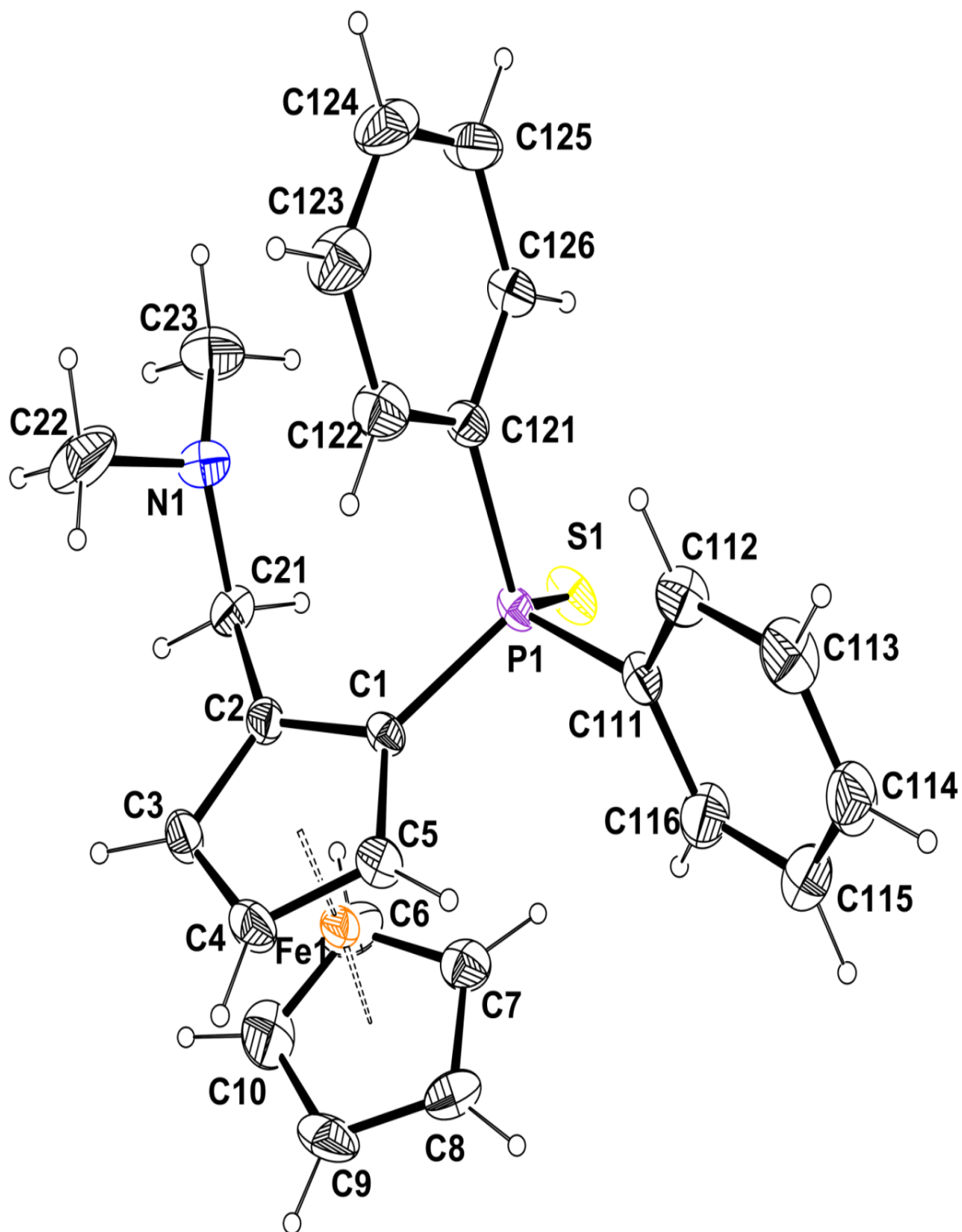


Figure 2 : ORTEP de l'unité asymétrique du composé (R/S)-III-2 avec la numérotation des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. L'atome d'hydrogène est représenté par une petite sphère de rayon arbitraire.

Tableau 2 : Comparaison des distances et des angles dans les composés **(R/S)-III-2** et **Ref**⁴³

(R/S)-III-2		Ref ⁴³	
Fe(1)-Ct(1)	1,6412(7)	Fe(1)-Ct(1)	1,6431(10)
Fe(1)-Ct(2)	1,6540(8)	Fe(1)-Ct(2)	1,6544(11)
S(1)-P(1)	1,9577(5)	P(1) - S(1)	1,9577(7)
P(1)-C(1)	1,7941(12)	P(1) - C(1)	1,7930(17)
P(1)-C(111)	1,8198(13)	P(1) - C(111)	1,8119(18)
P(1)-C(121)	1,8107(13)	P(1) - C(121)	1,8206(17)
N(1)-C(21)	1,4558(17)	N(1) - C(21)	1,453(2)
N(1)-C(22)	1,447(2)	N(1) - C(22)	1,444(3)
N(1)-C(23)	1,4487(18)	N(1) - C(23)	1,447(2)

Ct(1)-Fe(1)-Ct(2)	175,25(4)	Ct(1)-Fe(1)-Ct(2)	175,27(6)
C(1)-P(1)-C(121)	104,67(6)	C(1) - P(1) - C(121)	104,05(8)
C(1)-P(1)-C(111)	103,99(6)	C(1) - P(1) - C(111)	104,82(8)
C(121)-P(1)-C(111)	105,33(6)	C(111)- P(1) - C(121)	105,26(8)
C(1)-P(1)-S(1)	116,31(4)	S(1) - P(1) - C(1)	116,27(6)
C(121)-P(1)-S(1)	112,86(5)	S(1) - P(1) - C(121)	112,53(6)
C(111)-P(1)-S(1)	112,62(4)	S(1) - P(1) - C(111)	112,86(6)
C(22)-N(1)-C(21)	111,79(12)	C(21) - N(1) - C(22)	112,08(17)
C(23)-N(1)-C(21)	112,01(11)	C(21) - N(1) - C(23)	111,89(15)
C(22)-N(1)-C(23)	111,38(13)	C(22) - N(1) - C(23)	111,60(17)
C(5)-C(1)-P(1)	126,25(9)	P(1) - C(1) - C(5)	126,20(12)
C(2)-C(1)-P(1)	125,88(9)	P(1) - C(1) - C(2)	125,83(13)

Une vue de l'empilement cristallin est montré dans la figure 3. Cet empilement est stabilisé par des liaisons hydrogènes de type C-H ... π , C-H ...S (tableau3). La liaison C-H ...S forme des chaînes infinies qui se lient les unes aux autres par des liaisons C-H ... π formant ainsi un réseau bidimensionnel qui se développe parallèlement au plan (0 0 1).

Tableau 3 : Liaisons hydrogène

	C-H(Å)	H...X(Å)	C...X(Å)	C-H...X(°)
C(4)-H(4)...Cg(3) ⁱ	0,95	2,73	3,6011(17)	152
C(124)-H(124)...Cg(2) ⁱⁱ	0,95	2,71	3,5048(19)	142
C(3)-H(3)...S(1) ⁱ	0,95	2,891	3,775(2)	155,5
C(126)-H(126) ...S(1)	0,95	2,87	3,3506(16)	112

Codes de symétrie: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $x, -1+y, z$

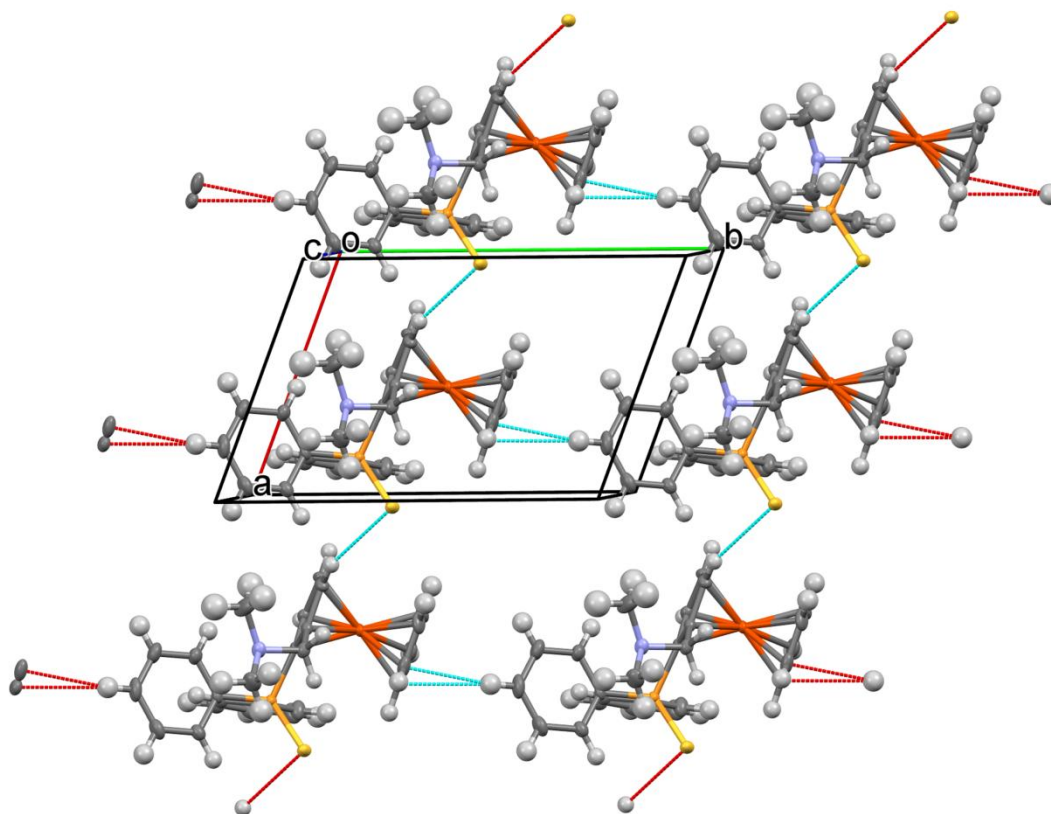


Figure 3 : Vue de l'empilement montrant les interactions C-H ... π , C-H ...S et la formation des plans parallèles à (0 0 1).

III-4-3- Procédure générale de synthèse :

Nous nous sommes inspirés pour la synthèse de nos ligands hydrazones d'une procédure publiée⁴⁵, nous avons ainsi pu accéder facilement à une nouvelle famille de ligands en une seule étape, à partir de l'aldéhyde thiophosphino ferrocénique **(R/S)-III-4** avec un haut rendement (>95%), par élimination d'une molécule d'eau et une addition nucléophile en milieu acide et à température ambiante, en utilisant le sulfate de magnésium ($MgSO_4$) avec un rapport stœchiométrique.

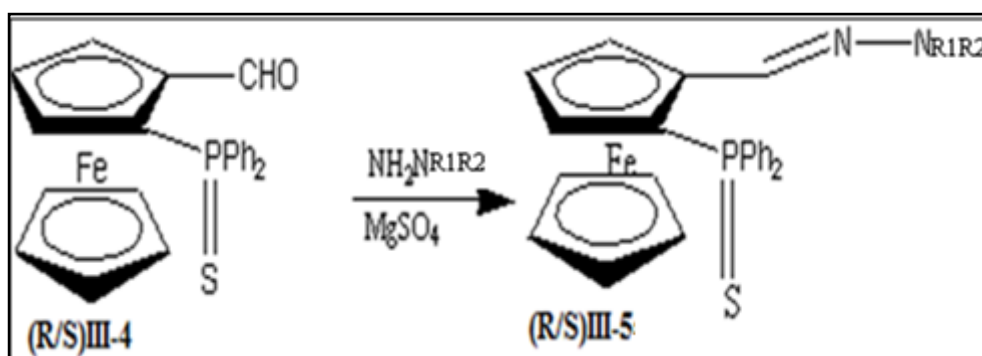


Schéma 5: Procédure générale de synthèse des hydrazones thiophosphino ferrocéniques **(R/S)-III-5**

Nous pourrions imaginer de remplacer par la suite les radicaux R_1 , R_2 attachés à l'atome d'azote terminal par plusieurs substituants, et de comparer l'effet qu'engendrera ce changement sur le rendement, la coordination et surtout l'efficacité dans différents systèmes catalytiques. Nous obtiendrons ainsi le ligand **(R/S)-III-5(a)** (avec $R_1 = R_2 = CH_3$) sous forme d'une poudre marron (Rdt=95%) qui est recristallisée par diffusion lente dans les vapeurs d'hexane pour obtenir après quelques jours, des cristaux bruns que nous avons pu caractériser par RMN multi noyaux 1H , ^{13}C et ^{31}P et spectroscopie de masse à haute résolution ESI+. Sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

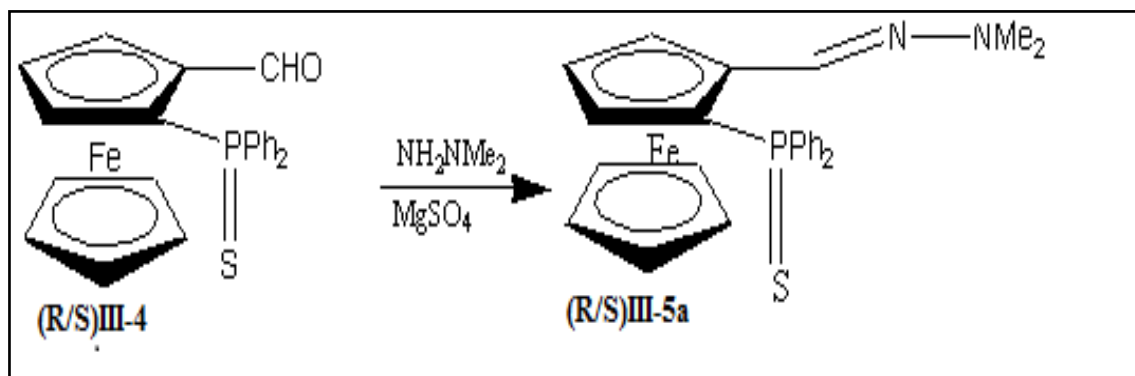


Schéma 6 : Synthèse du composé (R/S)-III-5(a).

De même, le composé **(R/S)-III-5(b)** (avec R₁=Phényle, R₂= Benzyle) a été obtenu sous forme d'une poudre marron (Rdt=73,33%) qui est recristallisée dans l'éther pour obtenir après quelques jours, des cristaux bruns que nous avons pu caractériser par RMN multinoyaux ¹H, ¹³C et ³¹P, spectroscopie de masse à haute résolution ESI+. Sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

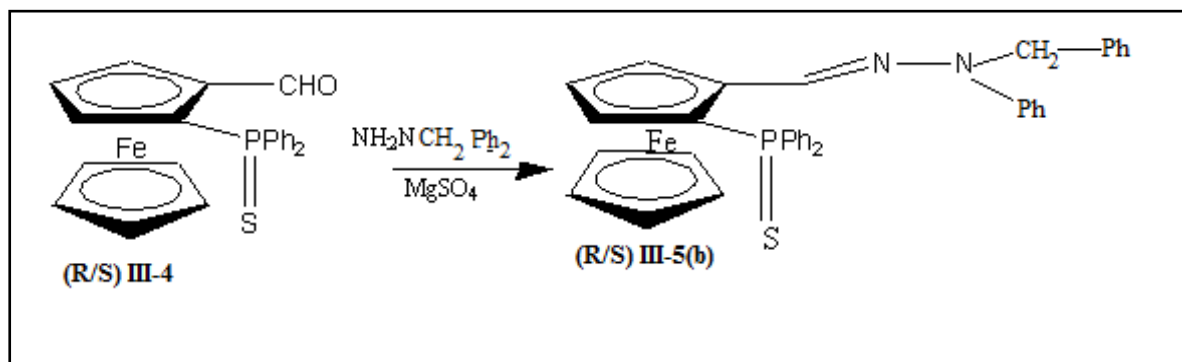


Schéma 7 : Synthèse du composé (R/S)-III-5(b)

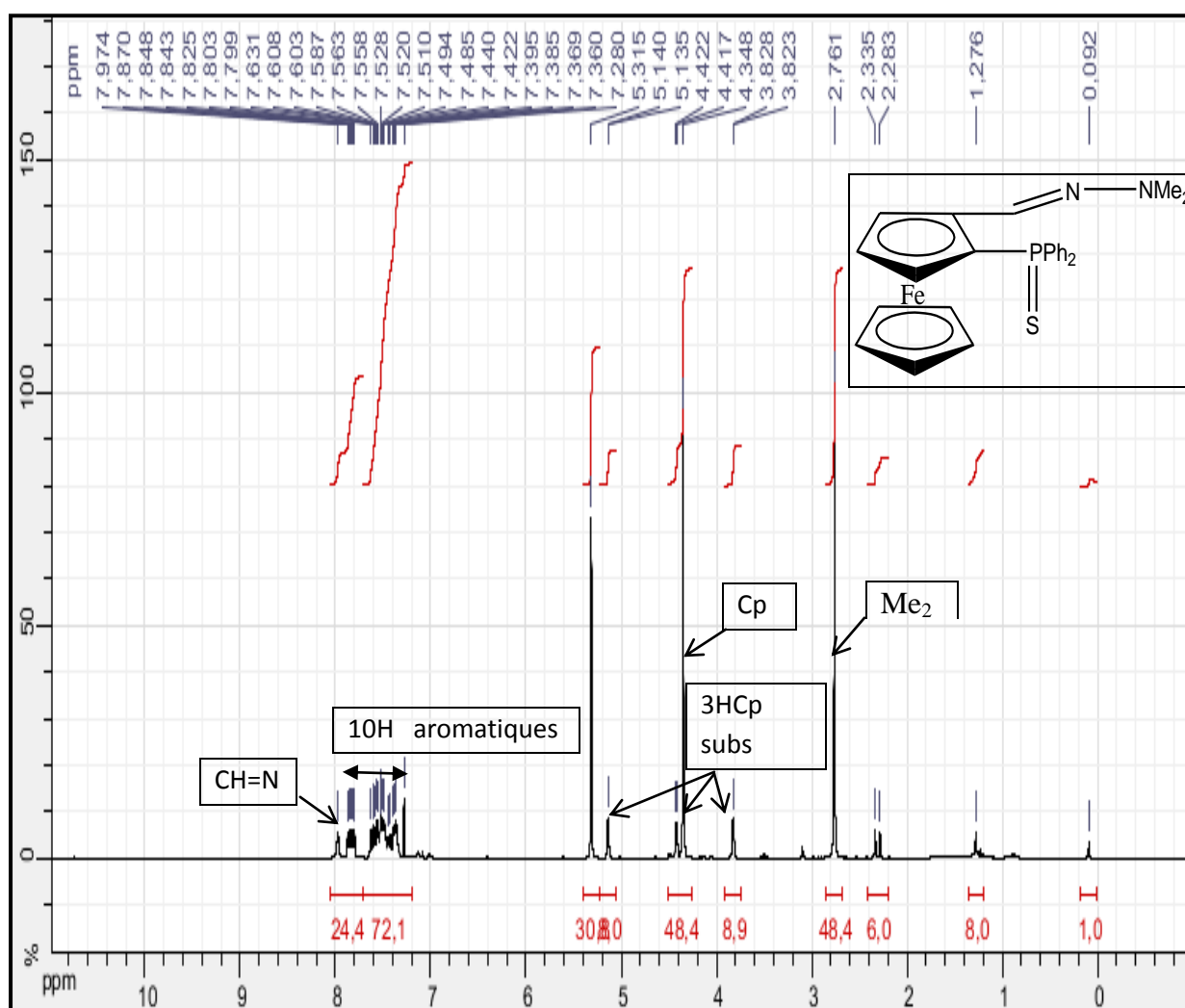
III-4-4- Caractérisation du composé (R/S)-III-5(a):

III-4-4-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-5(a):

Les résultats des premières analyses RMN (^1H , ^{31}P , ^{13}C), prouvent que c'est bien le composé attendu (R/S)-III-5(a).

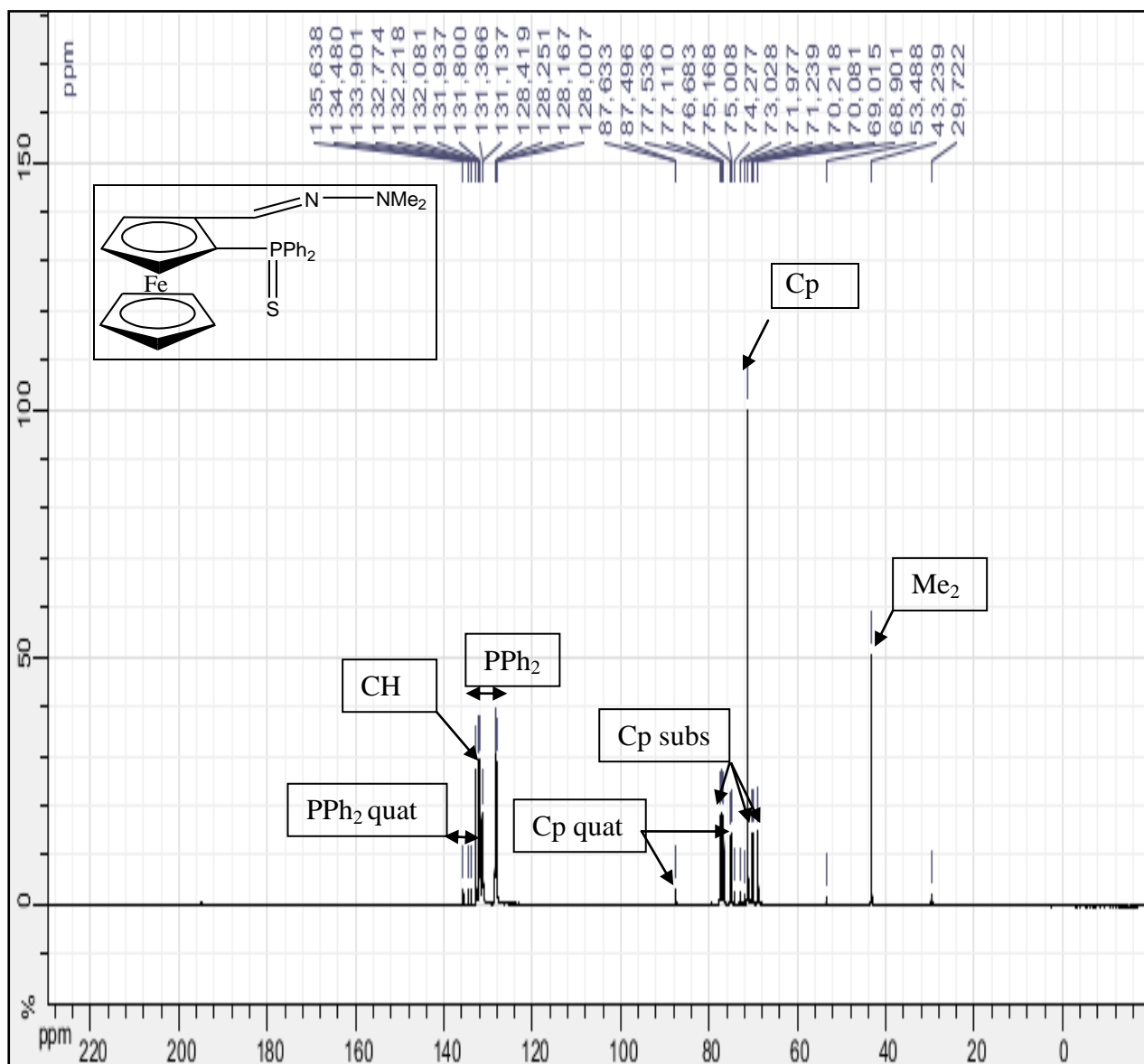
a) RMN ^1H de (R/S)-III-5(a),

L'apparition d'un singulet à $\delta=7.97$ intégrant un proton HC=N qui caractérise la fonction hydrazone,



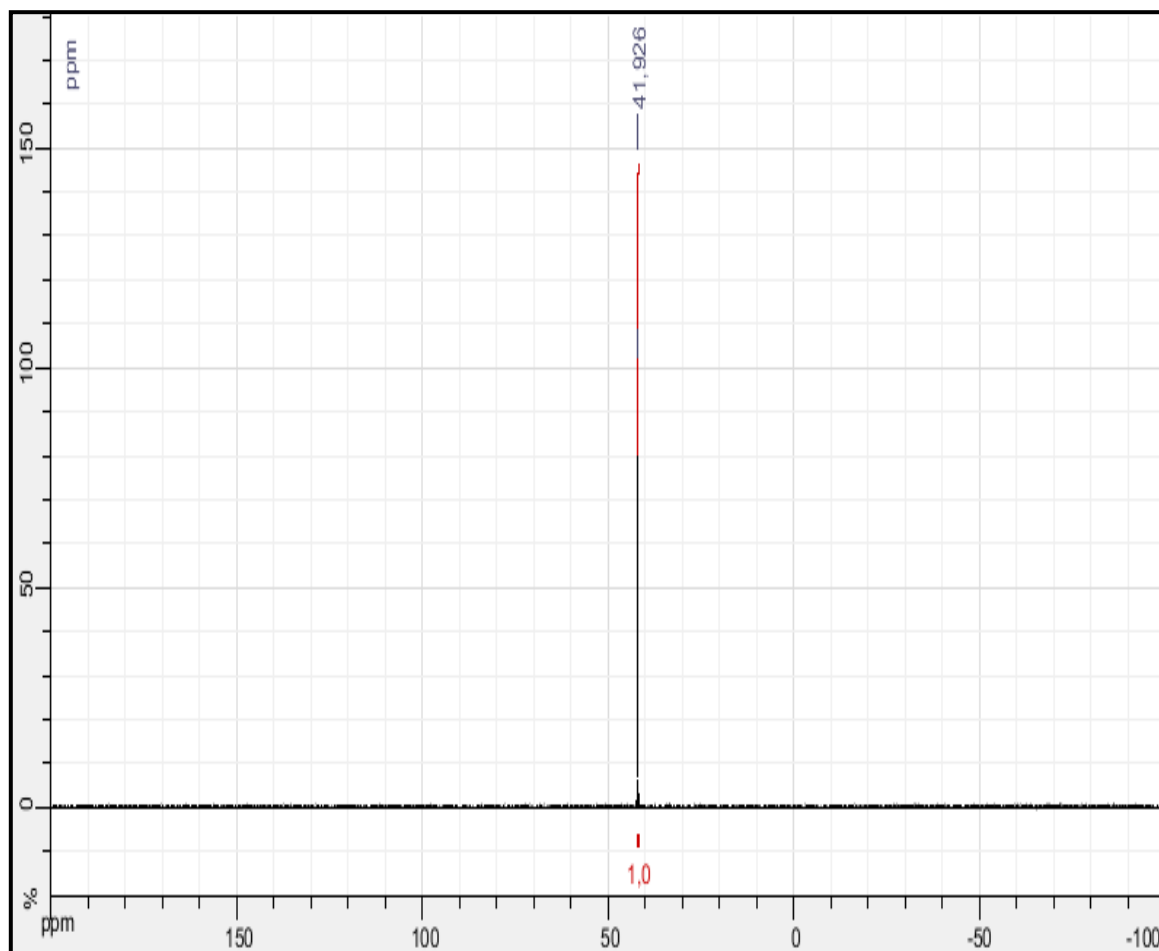
b) RMN ^{13}C de (R/S)-III-5(a):

En plus des pics des différents carbones du composé, le signal donnant un singulet à $\delta=132.8\text{ppm}$ est propre au carbone CH.



c) RMN ^{31}P de (R/S)-III-5(a):

L'emplacement du pic de phosphore quant à lui, n'a pas changé en comparaison avec le composé (R/S)-III-2.



III-4-4-2- Spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ de (R/S)-III-5(a):

Le spectre de fragmentation en spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ (annexe1), a également confirmé nos résultats en donnant un pic majoritaire de masse $M+1=473.897$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{PS}$) correspondant au composé (R/S)-III-5(a).

III-4-4-3- Etude cristallographique de (R/S)-III-5(a):

Le cristal sélectionné du composé (R/S)-III-5(a) est noyé dans une huile perfluorée et monté sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote froid sur le diffractomètre XCALIBUR Sapphire1. Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

La structure du composé (R/S)-III-5(a) est résolue grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 4.

Tableau4 : Données cristallographiques du composé (R/S)-III-5(a)

Composé	(R/S)-III-5(a)
Diffractomètre	XCALIBUR Sapphire 1
Formule	$C_{25}H_{25}FeN_2PS$
Poid moléculaire	472,35
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc
a, Å	10,8184(5)
b, Å	14,6761(6)
c, Å	14,1950(6)
α , °	90,0
β , °	92,378(4)
γ , °	90,0
Volume, Å ³	2251,83(17)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,393
Absorption, mm ⁻¹	0,848
F(000)	984
Taille du crystal , mm ³	0,46 x 0,23 x 0,08
Domaine en θ , °	2,87 to 27,48
Réflexions mesurées	12349
Réflexions uniques (R_{int})	4945 (0,0332)
"Completeness", %	98,9

Correction d'absorption	Multiscan
Transmission Max. / min.	1,0 / 0,66987
Affinement	F ²
Données/paramètres	4945 / 274
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,034
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0,0275, 0,0600
R1, wR2 (toutes les données)	0,0306, 0,0624
Paramètre de Flack	0,016(10)
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,346 / -0,295

Description de la structure du composé (R/S)-III-5(a):

L'unité asymétrique contient une molécule qui apparaît dans la figure 4. L'un des cyclopentadiènes est substitué en 1,2 par la thiophosphine et le groupement méthyle hydrazone. Le phosphore est pratiquement dans le plan défini par le cyclopentadiène il n'en dévie que par 0,077 (1) Å. Le soufre est endo par rapport à ce cycle avec une distance de -1,081(1) Å. le plan contenant le diméthyl hydrazone (C2, C21, N1, N2), fait un angle dièdre de 10,2(2)° avec le cyclopentadiène. Les deux Cp sont éclipsés ($\tau=5,2(2)$) et ces cycles forment entre eux un angle dièdre de 2,39(15)°. Bien que le groupe d'espace soit non centrosymétrique l'existence du miroir glissant c (élément de symétrie du deuxième ordre) conduit à observer les deux énantiomères R/S, le cristal est un racemate. L'affinement du paramètre de Flack permet de déterminer la structure absolue.

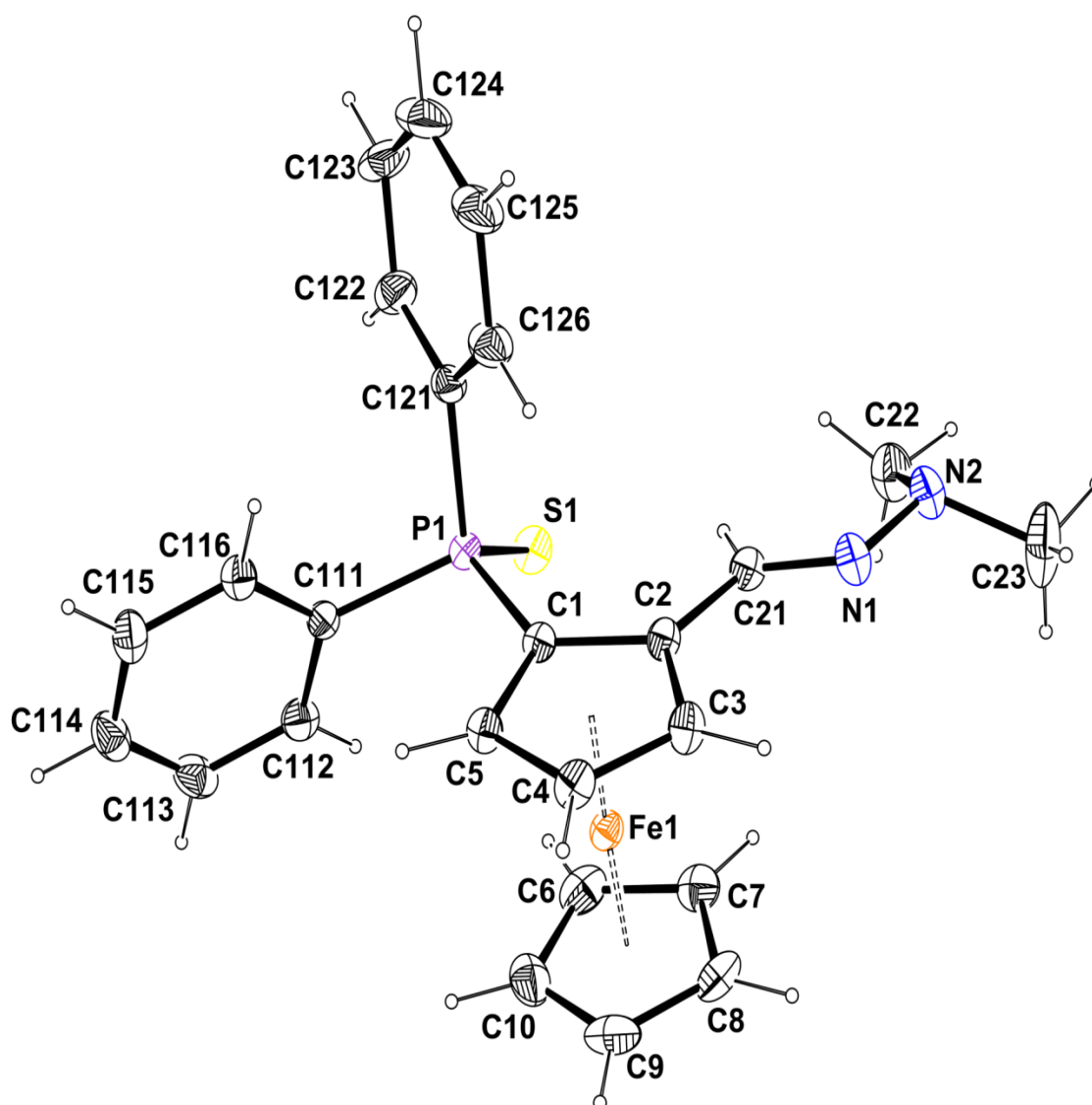


Figure 4 : ORTEP de l'unité asymétrique du composé **(R/S)-III-5(a)** avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères de rayon arbitraire. La configuration de la molécule sur la figure est R.

Les molécules se lient entre elles parallèlement à l'axe a grâce à une liaison hydrogène C-H...N qui engage un carbone d'un cycle phényle et l'atome N2 de l'hydrazone (tableau 5 ; figure 5) de plus il existe une liaison hydrogène intramoléculaire C-H...S entre le carbone sp² du groupement hydrazone et le soufre.

Tableau 5 : Liaisons hydrogène :

	C-H(Å)	H---X(Å)	C---X(Å)	C-H---X(°)
C(21)-H(21) ...S(1)	0,93	2,86	3,581(2)	135
C(123)--H(123) ..N(2) ⁱ	0,93	2,60	3,486(3)	159

Codes de symétrie : (i) x-1, y, z

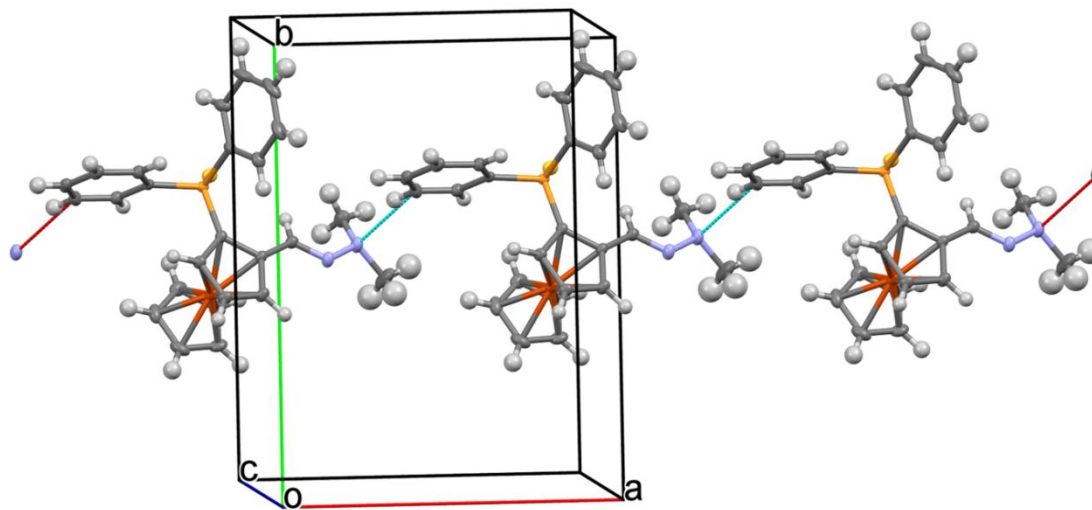


Figure 5 : Vue à l'aide du programme Mercury montrant le réseau monodimensionnel qui se développe parallèlement à l'axe a

De même, le composé **(R/S)-III-5(b)** (avec R_1 =Phényle, R_2 = Benzyle), a été obtenu sous forme d'une poudre marron (Rdt=73,33%) qui est recristallisé dans l'éther pour obtenir après quelques jours, des cristaux bruns que nous avons pu caractériser par RMN multi noyaux ^1H , ^{13}C et ^{31}P , spectroscopie de masse à haute résolution ESI+. Sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

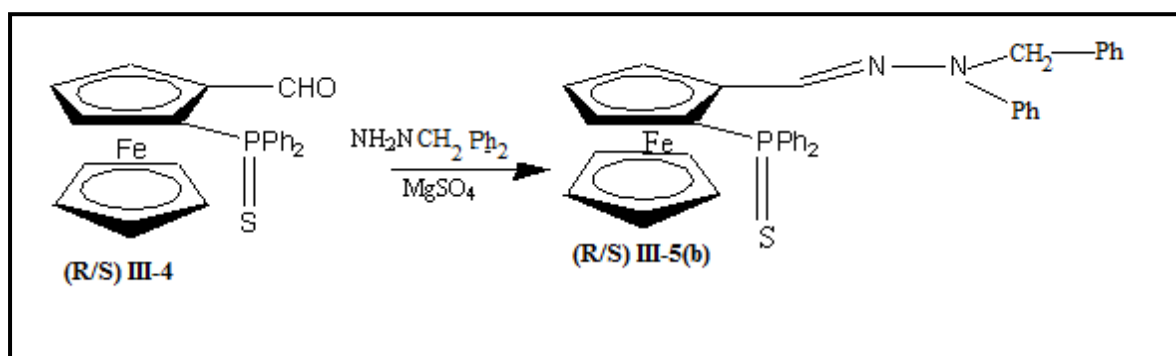


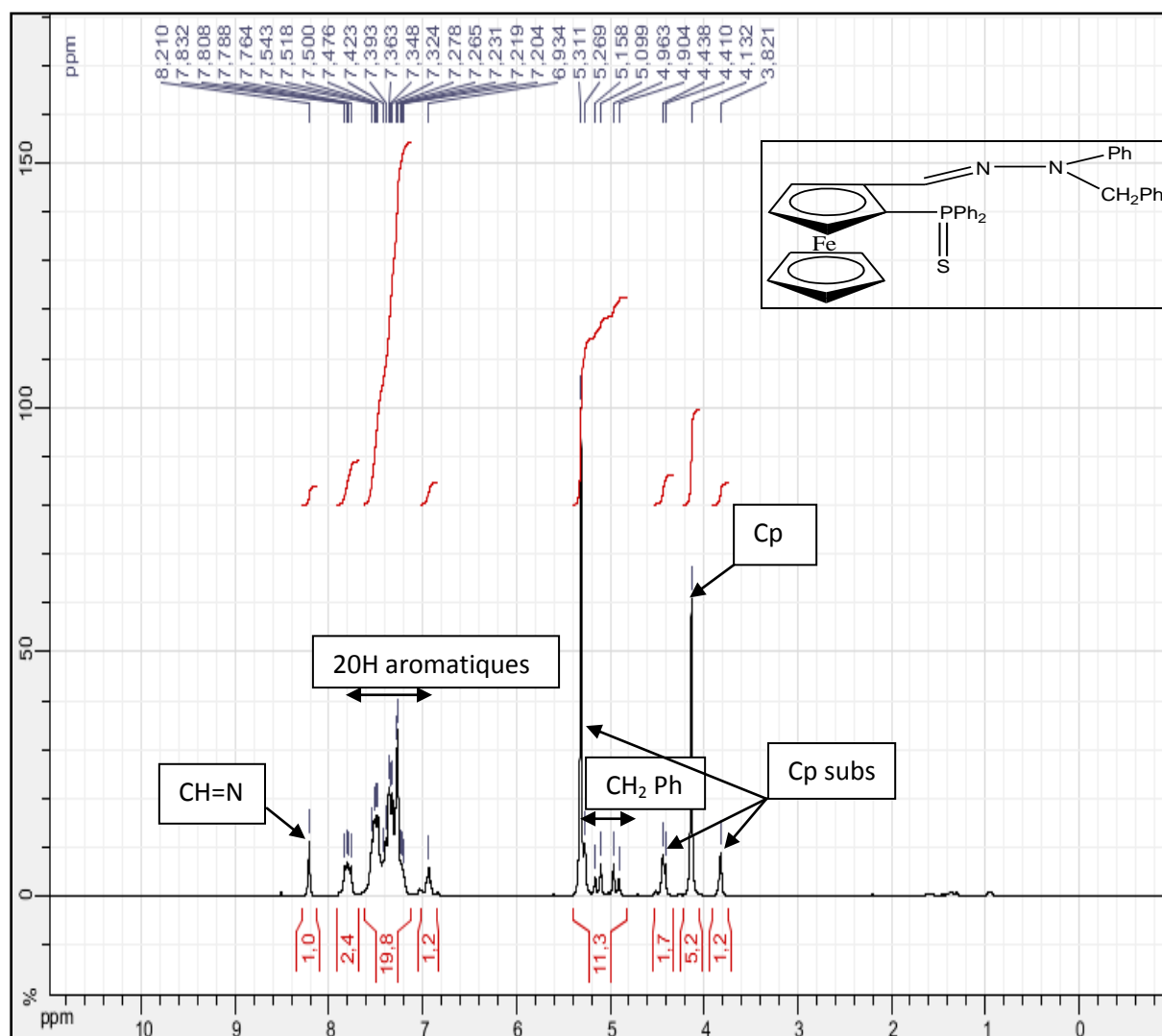
Schéma 8 : Synthèse du composé (R/S)-III-5(b)

III-4-5- Caractérisation du composé (R/S)-III-5(b):

III-4-5-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-5(b):

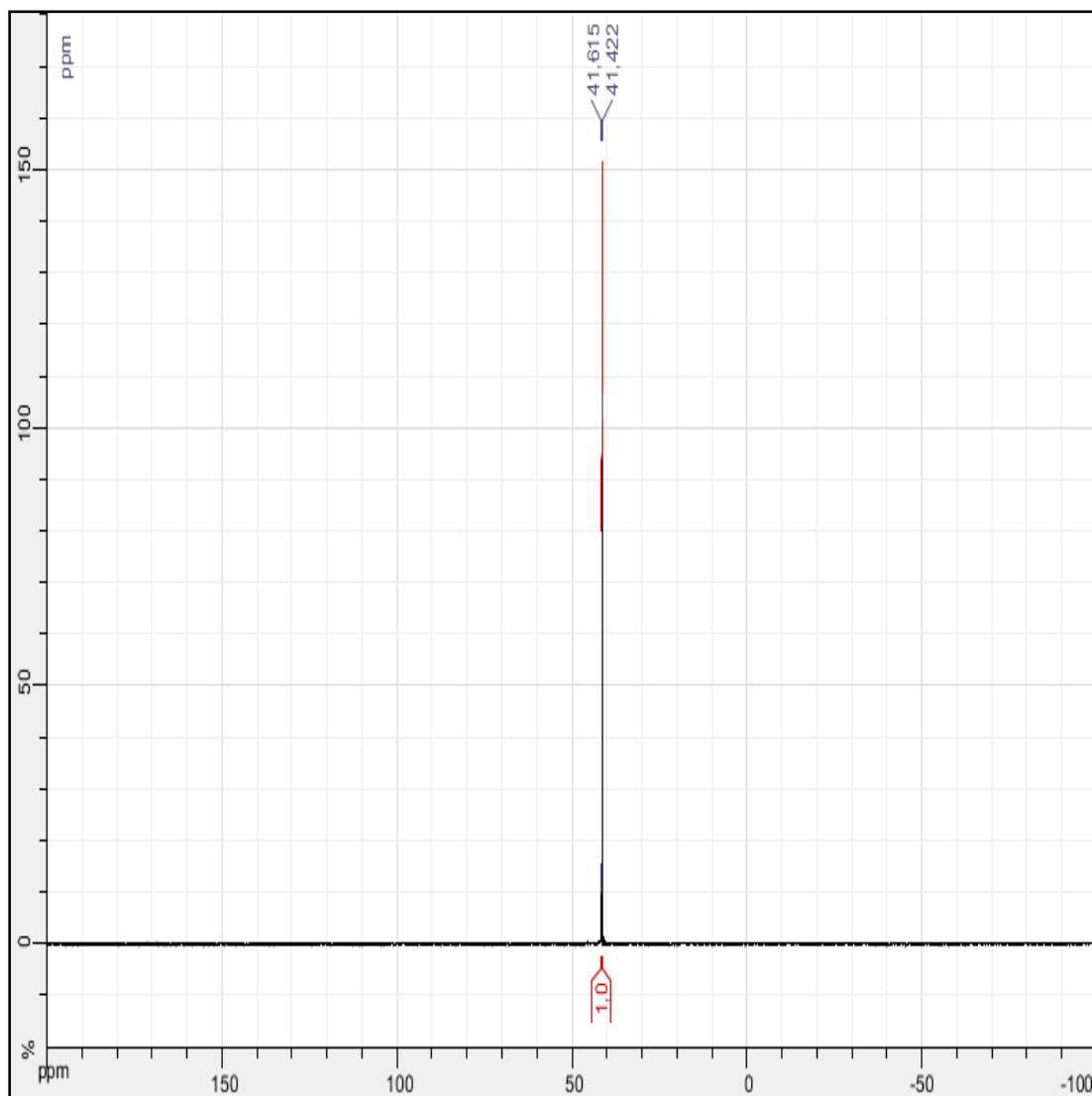
a) RMN ^1H de (R/S)-III-5(b):

La figure montre que le proton HC=N de la fonction hydrazone se trouve légèrement blindé $\delta=8.22\text{ppm}$, cela est du probablement, à l'encombrement crée par les deux groupements benzyle et phényle, l'apparition de multiplets entre $\delta=7.80\text{-}6.96\text{ ppm}$ intègrent 20 H des quartes cycles phényles, et deux doublets à $\delta=5.12\text{ppm}$ et $\delta=4.93\text{ppm}$ des deux protons CH_2 .



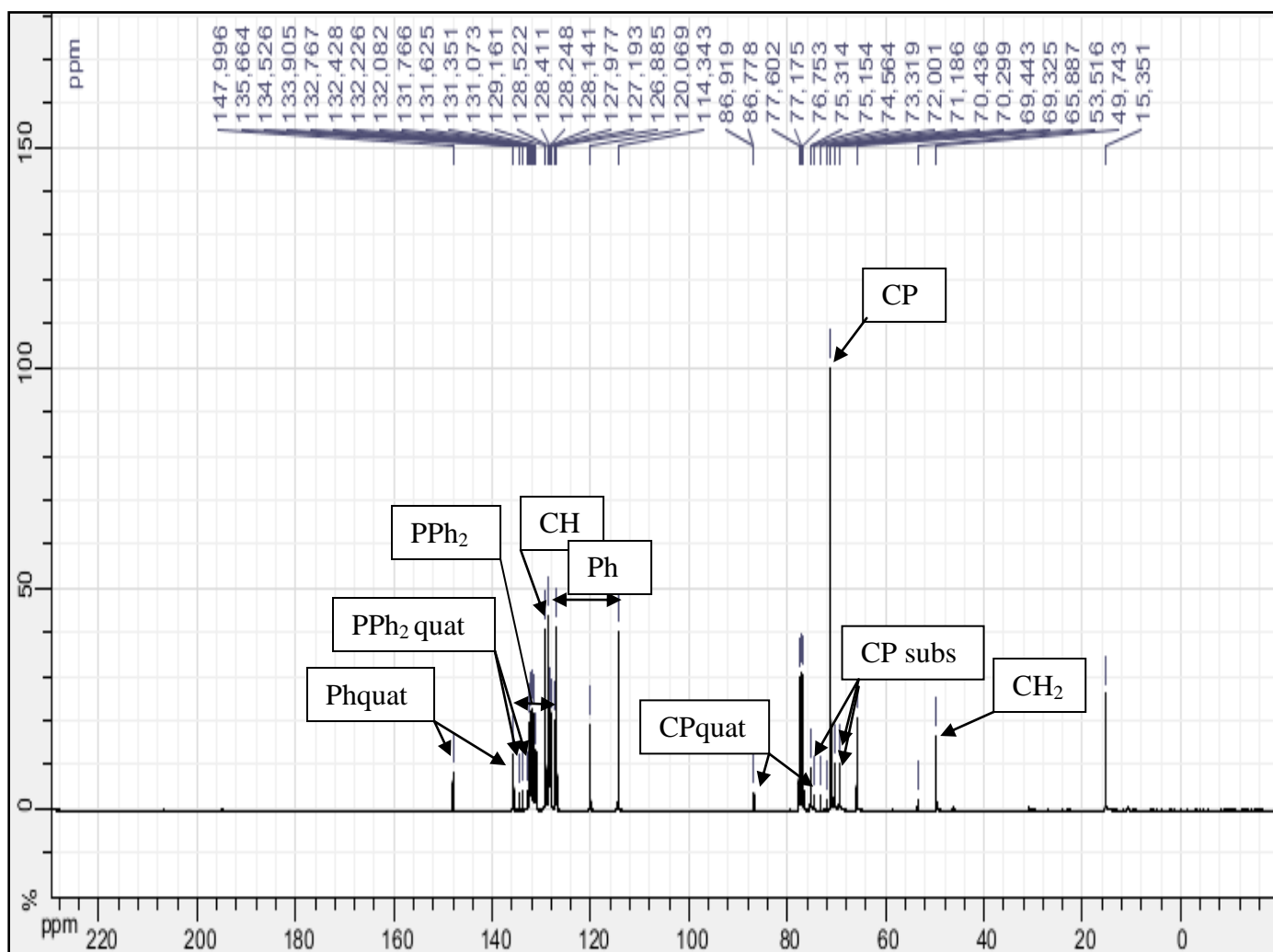
b) RMN ^{31}P de (R/S)-III-5(b):

Un léger déplacement de l'ordre de $\delta = 0.5\text{ppm}$ est toutefois à noter pour le pic du phosphore.



c) RMN ^{13}C de (R/S)-III-5(b):

L'apparition de deux singulets des deux carbones quaternaires des deux cycles phényles à $\delta= 148$ ppm et $\delta= 135.7$ ppm, ainsi que cinq singulets représentant les autres carbones des deux cycles phényles entre $\delta= 129.2$ -114.3 ppm et enfin un singulet à $\delta= 49.7$ ppm correspondant au carbone CH_2 .



III-4-5-2- Par spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ de (R/S)-III-5(b):

Le spectre de fragmentation en spectroscopie de masse ESI+ a également confirmé nos résultats en donnant un pic majoritaire de masse $M+1=611.1370$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{FeN}_2\text{PS}$) correspondant à notre composé (R/S)-III-5(b).

III-4-5-3- Etude cristallographique de (R/S)-III-5(b):

Bien que les différentes analyses soient identiques, on observe en fonction des conditions de cristallisation, la formation de deux types de cristaux que nous appellerons (R/S)-III- 5(b) et (R/S)-III-5(b'). Ce polymorphisme peut être lié à des variations de conditions de cristallisation (température, solvant...).

Les cristaux sélectionnés sont noyés dans une huile perfluorée et montés sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote à froid sur le diffractomètre XCALIBUR Sapphire1 pour le cristal (R/S)-III- 5(b) et à température ambiante sur le diffractomètre GEMINI EOS pour le cristal (R/S)-III- 5(b'). Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les structures des deux composés (R/S)-III-5(b) et (R/S)-III-5(b'), sont résolues grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 6:

Tableau 6: Données cristallographiques des composés (R/S)-III-5(b) et (R/S)-III-5(b')

Composé	(R/S)-III-5(b)	(R/S)-III-5(b')
Diffractomètre	XCALIBUR Sapphire1	GEMINI Eos
Formule	$C_{36}H_{31}FeN_2PS$	$C_{36}H_{31}FeN_2PS$
Poid moléculaire	610,51	610,51
Température, K	180(2)	293(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$	$C2/c$
a, Å	13,7693(7)	16,0653(5)
b, Å	9,3375(4)	11,3484(3)
c, Å	22,6254(9)	32,9524(12)
α , °	90,0	90,0
β , °	97,990(4).	96,913(3).
γ , °	90,0	90,0
Volume, Å ³	2880,7(2)	5964,1(3)
Z	4	8
Densité (calc), Mg/m ³	1,408	1,360

Absorption, mm ⁻¹	0,681	0,658
F(000)	1272	2544
Taille du cristal, mm ³	0,43 x 0,28 x 0,08	0,14 x 0,11 x 0,06
Domaine en θ , °	2,64 to 26,37	2,97 to 26,37
Réflexions mesurées	13320	31308
Réflexions uniques (R _{int})	5884 (0,0299)	6090 (0,0587)
“Completeness”, %	99,9	99,8
Correction d’absorption	Multi-scan	Multi-scan
Transmission Max. / min.	1,0 / 0,64022	1,0 / 0,856
Affinement	F ²	F ²
Données/paramètres	5884 / 370	6090 / 361
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,202	1,253
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0380, 0,1078	0,0741, 0,1290
R1, wR2 (toutes les données)	0,0549, 0,1161	0,0867, 0,1331
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,455 / -0,373	0,708 / -0,660

Il apparait clairement que les deux composés ont une même formule chimique mais des groupes d’espace différents.

Description de la structure des composés (R/S)-III-5(b) et (R/S)-III-5(b’) :

- ✓ **(R/S)-III-5(b)** : La structure du composé est donnée dans la figure 5. Le groupe d’espace est monoclinique P2₁/n qui est un groupe non standard correspondant au P2₁/c. Il s’agit du composé substitué en 1,2 sur l’un des cycles Cp par la diphénylthiophosphine et par la benzylphénylméthylènehydrazone.

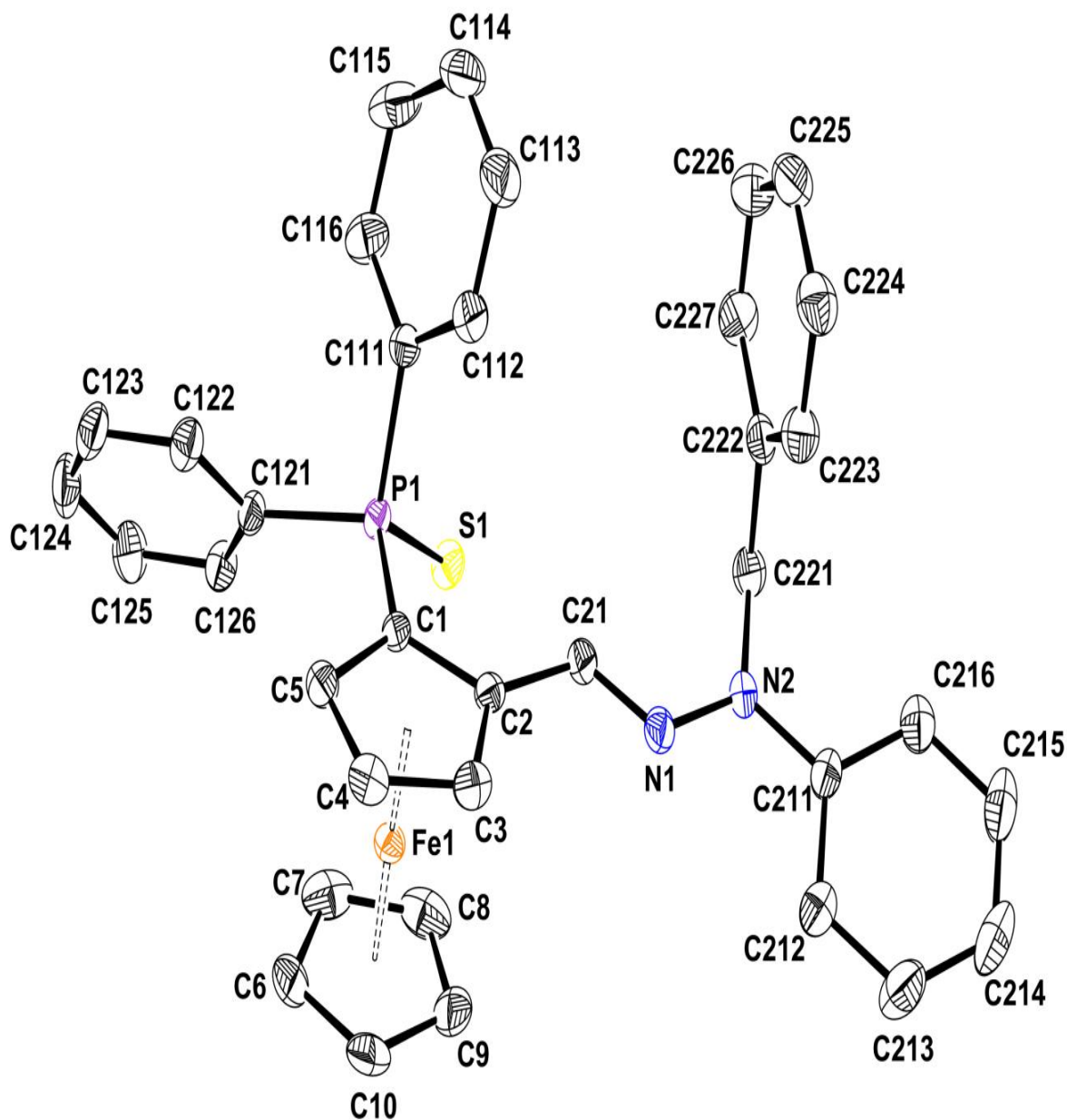


Figure 6 : Vue moléculaire du composé (R/S)-III-5(b) avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le phosphore de la phosphine est pratiquement coplanaire avec le Cp auquel il est attaché avec un écart par rapport au plan de $-0,038(4)$ Å. Le soufre est endo par rapport à ce cycle avec une distance de $-1,183(5)$ Å. Le plan contenant la benzylphénylméthylènehydrazine (C2,C21, N1,N2) fait un angle dièdre de $9,2(3)^\circ$ avec le Cp. Les deux Cp sont en conformation décalée ($\tau=24,8(2)$) et ces cycles forment entre eux un angle dièdre de $1,9(2)^\circ$.

L'empilement est contrôlé par des interactions faibles de type C-H... π se formant soit entre le carbone C124 d'un des phényles de la diphenylphosphine et le cycle benzyle C222-C227, soit entre le carbone C224 du benzyle et le centroïde du cycle phényle C111-C116. (tableau7).

Tableau7 : Liaisons hydrogène.

	C-H(Å)	H---X(Å)	C-H---X(Å)	C---X(°)
C(124)-H(124)...Cg(2)i	0,95	2,69	153	3,558(3)
C(224)-H(224) ...Cg(1)ii	0,95	2,99	136	3,732(3)

Codes de symétrie : (i) $x-1, y, z$; (ii) $3/2-x, y-1/2, 1/2-z$

Cg(1) est le centroïde du cycle C(111)---C(116)

Cg(2) est le centroïde du cycle C(222)---C(227)

- ✓ **(R/S)-III-5(b')** : Ce composé cristallise dans le groupe d'espace C2/c et une vue de la structure est donnée sur la Figure 6 :

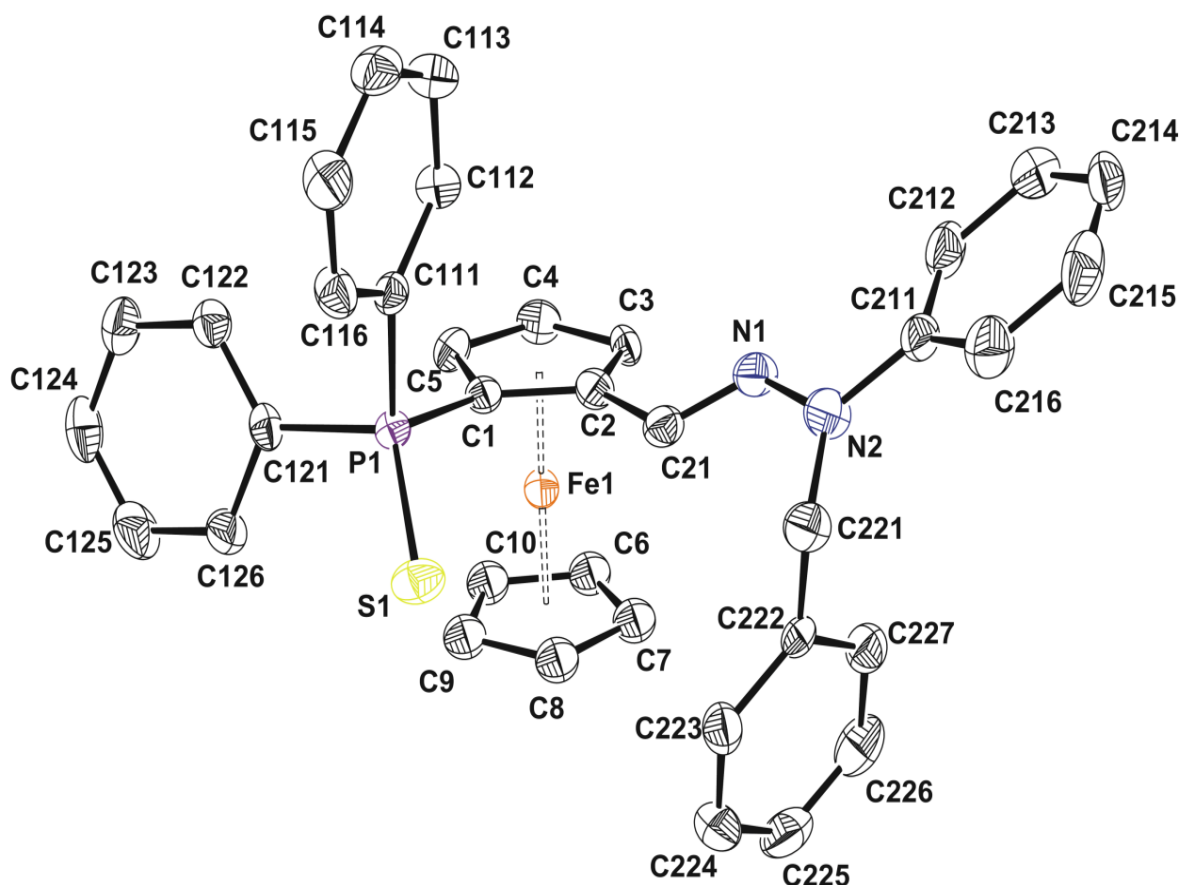


Figure 7 : Vue moléculaire du composé **(R/S)-III-5(b')** avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

La comparaison des structures en utilisant le programme MOLFIT intégré dans la chaîne WINGX conduit à la figure suivante. Elle est obtenue en réalisant le meilleur accord des deux fragments hydrazones de chaque molécule. On retrouve les mêmes caractéristiques concernant la position du phosphore et du soufre par rapport au cyclopentadiène. La différence la plus marquante est l'existence d'un désordre sur le cyclopentadiène non

substitué, par rotation autour de l'axe du Cp. On peut définir un modèle avec le Cp désordonné statistiquement sur deux positions. Ce désordre a été traité avec les outils disponibles sous SHELXL-97 (contraintes sur les distances et angles : commande SAME et utilisation des options PART).

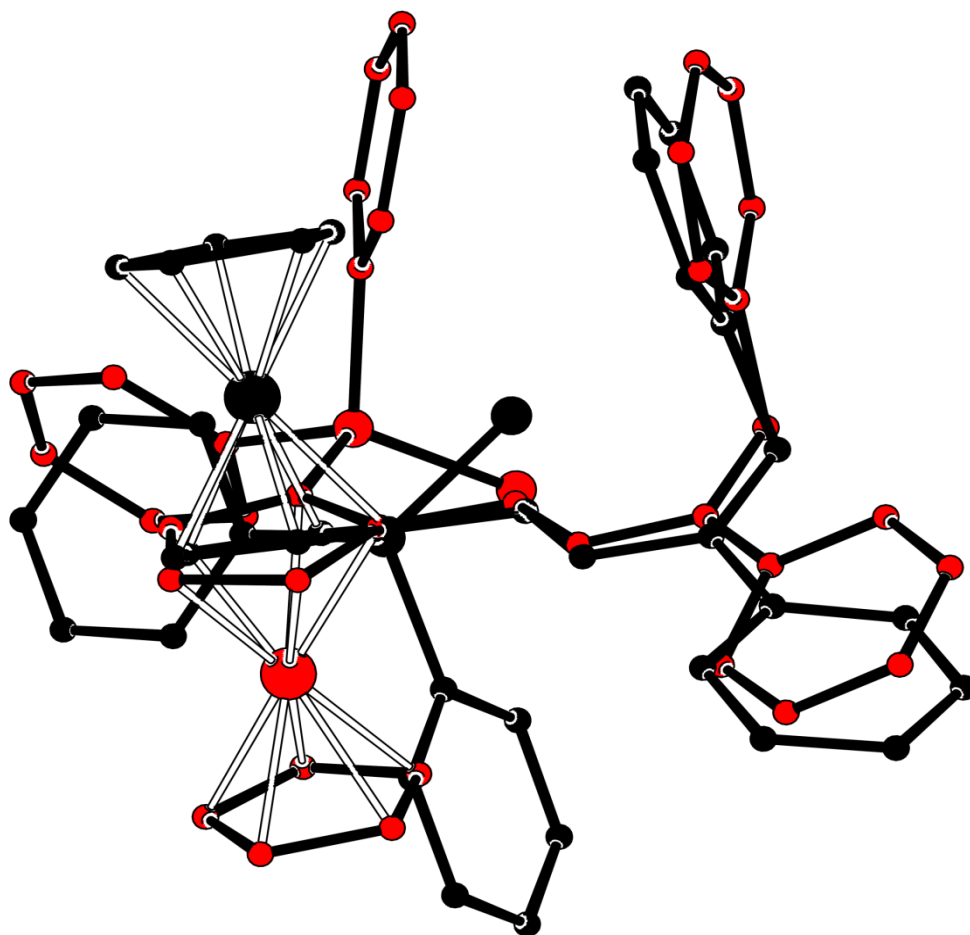


Figure 8 : Comparaison des deux polymorphes **(R/S)-III-5(b)** (rouge) et **(R/S)-III-5(b')** (noir) à l'aide de la commande MOLFIT du programme PLATON

En dehors du désordre, la différence que l'on peut noter est l'orientation du groupement benzyle par rapport au fragment ferrocénique. Dans le composé 5(b) (rouge) le benzyle est exo alors que dans le composé 5(b') (noir) il est endo. Ce qui est certainement le fait d'interactions faibles de type C-H... π comme cela est souligné dans le Tableau 8

Tableau 8: Interactions C-H... π

C024-H024 ... Cg1	0,95	2,88	136	3,609(5)
C215-H215 ...Cg3i	0,95	2,81	135	3,527(5)
C223-H223...Cg4ii	0,95	2,85	154	3,705(5)
C225-H225...Cg2iii	0,95	2,74	156	3,604(6)
C225-H225... Cg2aiii	0,95	2,77	157	3,646(7)
C7A-H7A...Cg5	0,95	2,80	168	3,718(13)

Codes de symétrie : (i) $\frac{1}{2}$ -x, $\frac{3}{2}$ -y, -z ; (ii) x, 1+y, z ; (iii) 1-x, y, $\frac{1}{2}$ -z

Cg1 est le centroïde du Cp1

Cg2 est le centroïde du Cp2

Cg2a est le centroïde du Cp2a (désordonné)

Cg3 est le centroïde du cycle C121---C126

Cg4 est le centroïde du cycle C111---C116

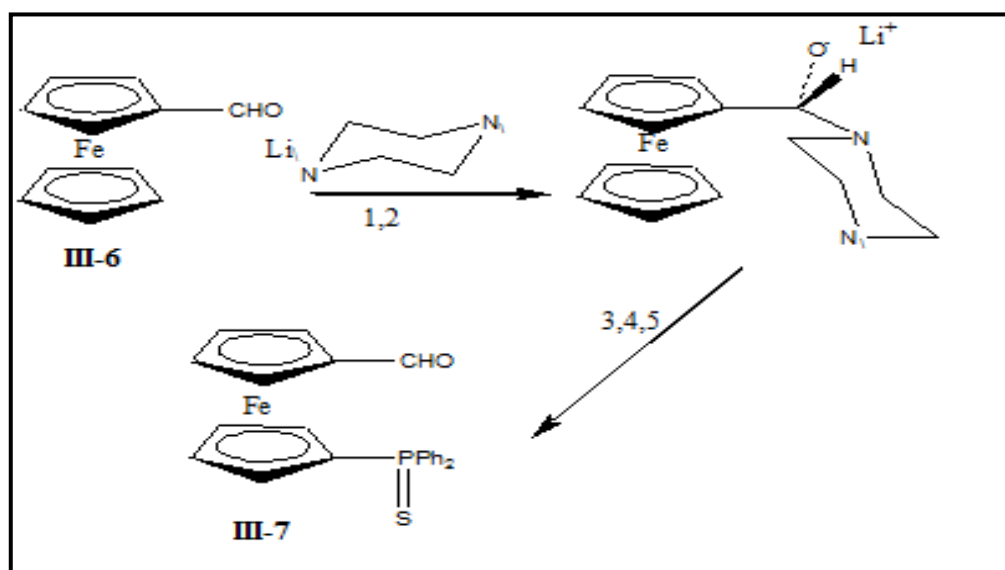
Cg5 est le centroïde du cycle C221---C226

III-4-6- Adaptation du procédé à d'autres précurseurs:

Dans la même lignée que leurs prédécesseurs, Il nous a paru intéressant de synthétiser des ligands ferrocéniques disubstitués en position 1,1'.

III-4-6-1- Synthèse d'un dérivé ferrocénique disubstitué en position 1,1' par une phosphine et une hydrazone :

Le carbaldéhyde ferrocénique commercial **III-6**, est traité d'après une procédure publiée⁴⁶ afin d'obtenir un carbaldéhyde ferrocénique phosphine disubstitué en position 1,1'. Pour ce faire, nous ajoutons un équivalent d'un sel de N-méthylpiperazine dans du THF, suivie d'une lithiation avec du Bu^tLi qui sera majoritairement (90%) dirigé vers la position 1 sur le deuxième cyclopentadiène à cause de la conformation bateau de la pipérazine, qui par sa taille, crée un encombrement stérique et force le lithium à se placé sur le cycle non substitué avec une haute régio sélectivité. En opérant comme pour le composé (R/S)-**III-2**, nous pourrons avoir notre carbaldéhyde ferrocénique **III-7** substitué en position 1 par la phosphine protégée.



1: THF, 2:T.a 2h, 3:Bu^tLi, 4:PPh₂Cl₂, 5:S₈

Schéma 9 : Synthèse du composé **III-7**

Ensuite, pour synthétiser l'hydrazone ferrocénique disubstituée en position 1,1' **III-8**, nous avons adapté en tout points la même procédure que celle utilisée pour la synthèse du composé (**R/S**)-**III-5(a)**,

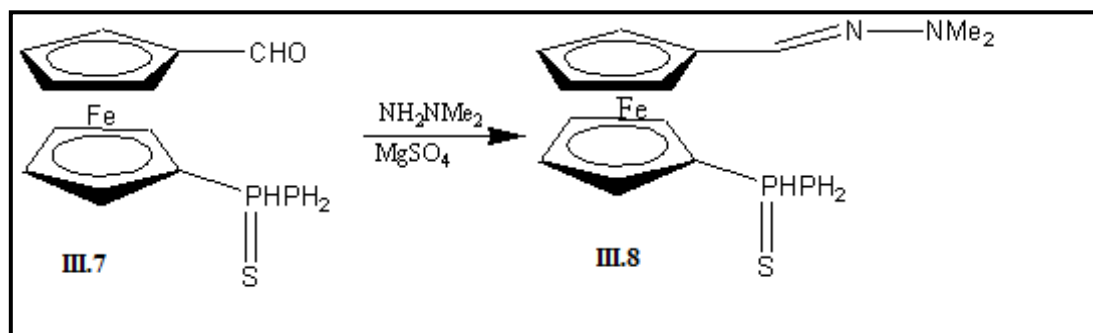


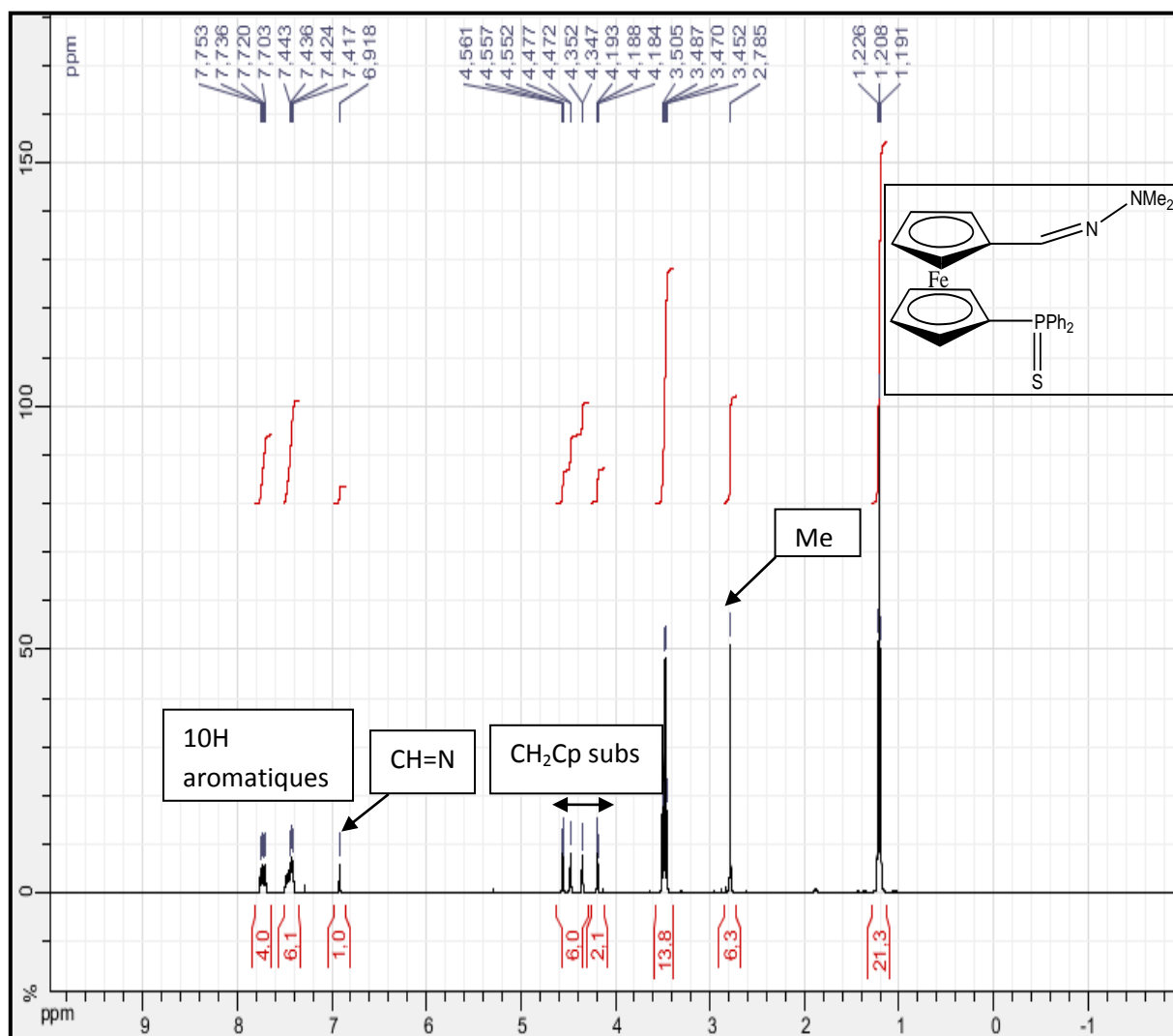
Schéma 10 : Synthèse du composé **III-8**

Cela nous a permis d'obtenir le composé **III-8** sous forme d'une poudre marron (Rdt=57%) qui est recristallisée par diffusion lente dans le pentane, pour obtenir après quelques jours, des cristaux bruns sous forme d'aiguilles, que nous avons pu caractériser par RMN ¹H et ³¹P. Sa structure a ensuite été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Caractérisation du composé III-8 :

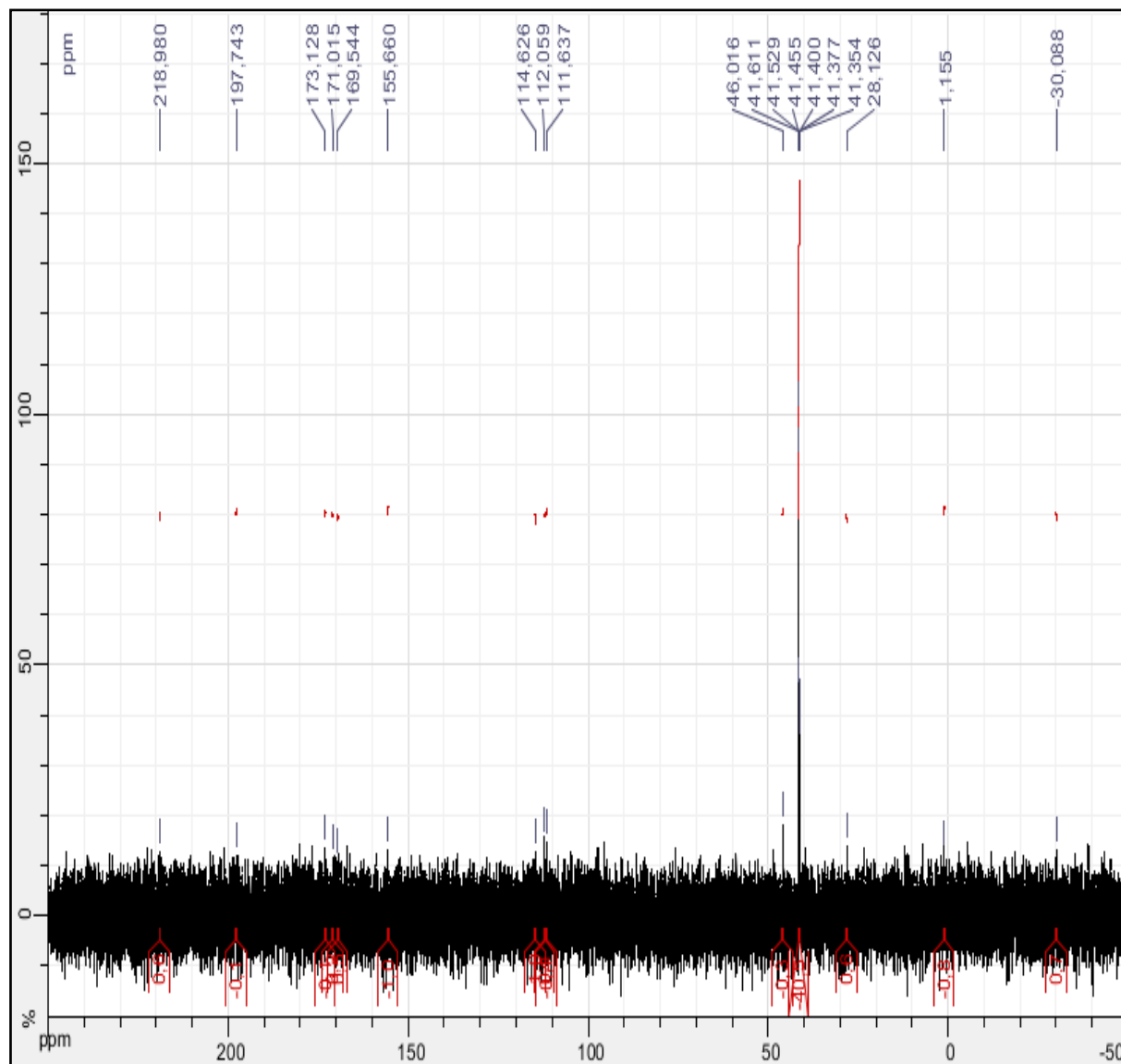
- RMN ^1H de III-8 :

Il n'y a pas d'écart notable entre les déplacements chimiques des différents protons du composé (R/S)-III-5(a) et du composé III-8, seul le proton HC=N se trouve déblindé de -1ppm à cause de son éloignement du substituant thiophosphine.



- RMN ^{31}P de III-8 :

Le signal du phosphore de la fonction phosphine apparait à $\delta=41.5\text{ppm}$, cet écart de -0.4 ppm par rapport au composé (R/S)-III-5(a), est du à sa position sur le deuxième Cp sans autre substituant à proximité.



• **Etude cristallographique du composé III-8 :**

Le cristal sélectionné est noyé dans une huile perfluorée et monté sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote froid sur le diffractomètre GEMINI EOS. Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

La structure est résolue grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Données cristallographiques du composé **III-8**

Composé	III-8
Diffractomètre	Agilent GEMINI EOS
Formule	$C_{25}H_{25}FeN_2PS$
Poid moléculaire	472,35
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	12,0684(5)
b, Å	13,9953(4)
c, Å	14,0634(5)
α , °	73,682(3)
β , °	86,600(3)
γ , °	88,884(3)
Volume, Å ³	2275,61(14)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,379
Absorption, mm ⁻¹	0,839
F(000)	984
Taille du crystal, mm ³	0,36 x 0,12 x 0,04
Domaine en θ , °	2,91 to 27,48
Réflexions mesurées	49518
Réflexions uniques (R_{int})	10325 (0,044)
"Completeness", %	98,9

Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	1,0 / 0,88194
Affinement	F ²
Données/parameters	10325 / 545
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,028
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0,0338, 0,0734
R1, wR2 (toutes les données)	0,0488, 0,0797
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,489 / -0,235

• **Description de la structure du composé III-8:**

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules indépendantes. Ces deux molécules sont identiques elles correspondent au dérivé ferrocénique substitué en 1,1' par la thiophosphine sur le cycle 1 et par l'hydrazone sur le cycle 2 (figure 10). Dans les deux molécules le phosphore de la phosphine est pratiquement coplanaire avec le Cp auquel il est attaché avec un écart par rapport au plan respectivement de -0,011(1) Å pour la molécule 1 et de -0,060(1) Å pour la molécule 2. Le soufre est endo par rapport à ce cycle avec respectivement une distance de -0,733(1)Å pour la molécule 1 et de 0,699(1)Å pour la molécule 2. Le plan contenant la diméthyle hydrazine (C16,C161, N1,N2 ou C26 ,C261, N3,N4) fait un angle dièdre de 14,5(2)° pour la molécule 1 et de 13,5(2)° pour la molécule 2. Les deux Cp sont légèrement décalés pour les deux molécules ($\tau=5,2(2)$) et ces cycles forment entre eux un angle dièdre de 1,46(12)° pour la première molécule et 1,84(12)° pour la deuxième molécule.

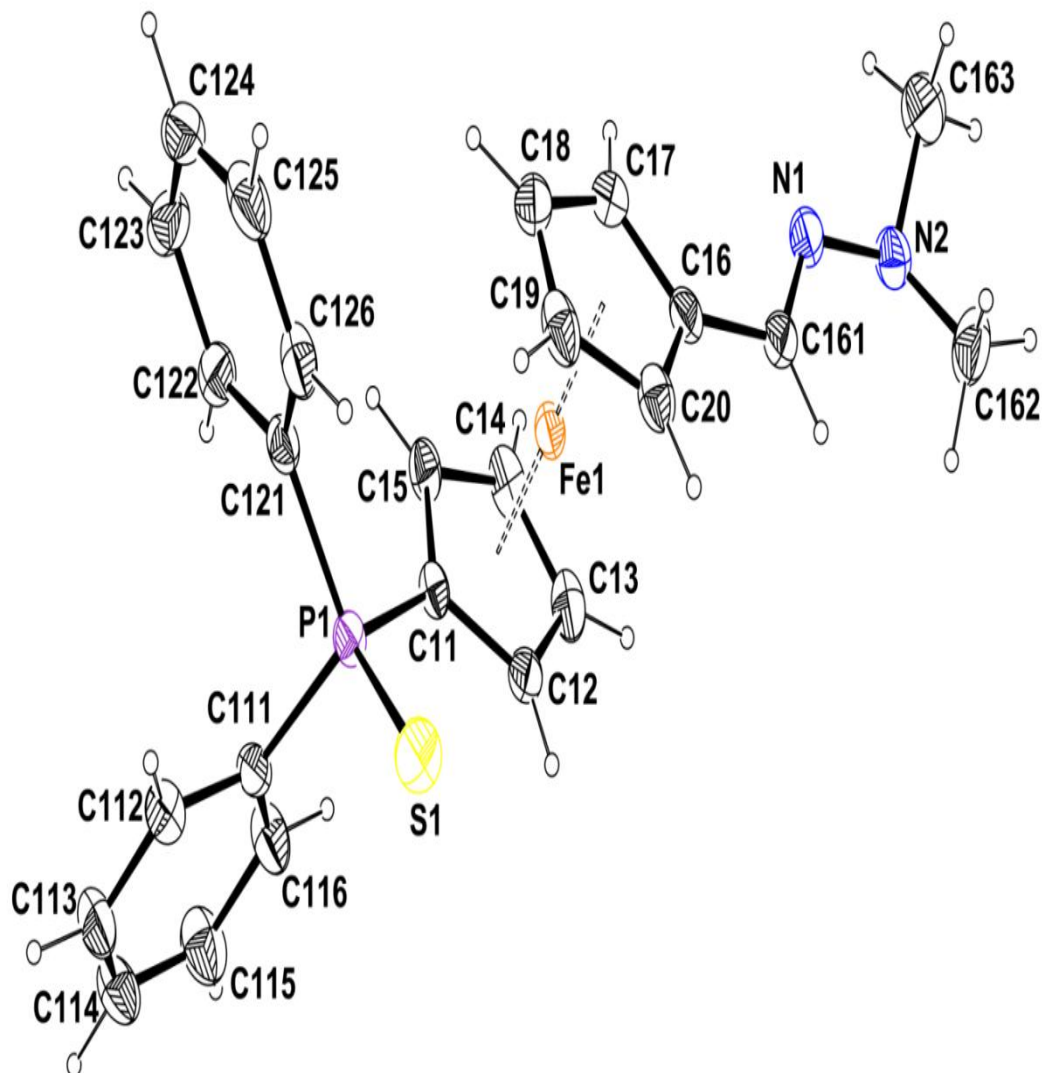


Figure 10: ORTEP montrant la molécule 1 du composé **III-8** avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. L'atome d'hydrogène est représenté par une petite sphère de rayon arbitraire.

La conformation des deux molécules est identique comme le montre l'égalité des angles de torsion P-Ct1-Ct2-C (sp²) qui sont de 150,31(4)° et de 150,73(4)° pour les molécules 1 et 2 respectivement. La comparaison des deux molécules à l'aide du programme 'molecular fitting' du programme PLATON, montre qu'elles sont absolument identiques.

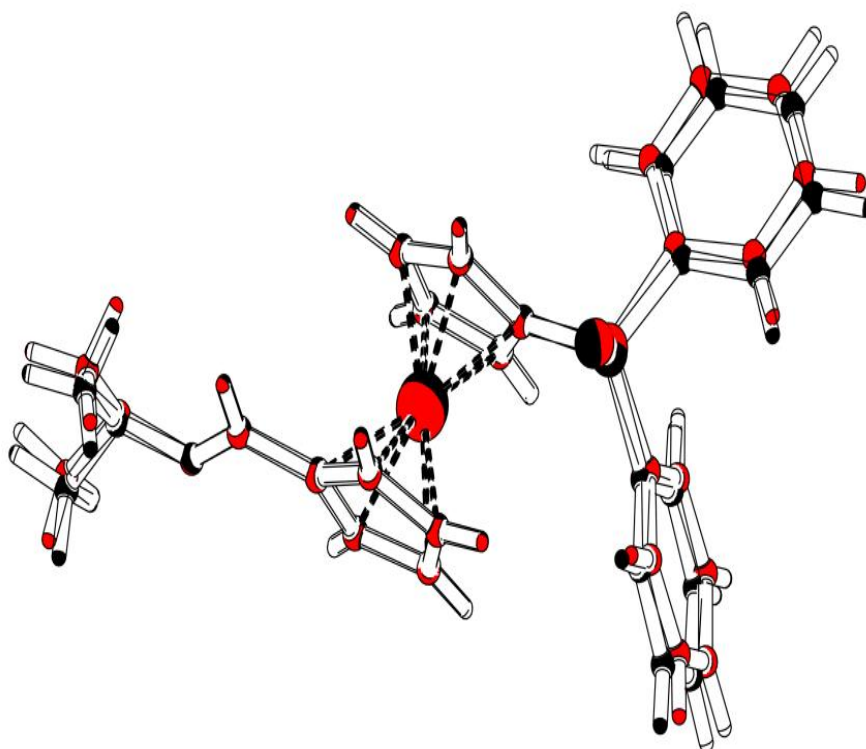


Figure 11: Superposition des deux molécules à l'aide du programme PLATON (molecular fitting)

D'autre part, aucune différence significative dans les distances interatomiques n'a été relevée, à part un léger allongement de la distance entre le phosphore et le carbone de l'un des cycles phényle suite à la levée des contraintes stériques en comparaison avec le composé **(R/S)-III-5-(a)**.

Les deux molécules dans l'unité asymétrique sont liées l'une à l'autre par une liaison hydrogène faible de type C-H ...N qui s'établit entre le carbone d'un cycle phényle d'une molécule et l'azote portant les deux méthyles de la deuxième molécule (tableau 10 et figure 12). D'autre part un ensemble de liaisons faibles de type C-H... π maintient la cohésion du cristal.

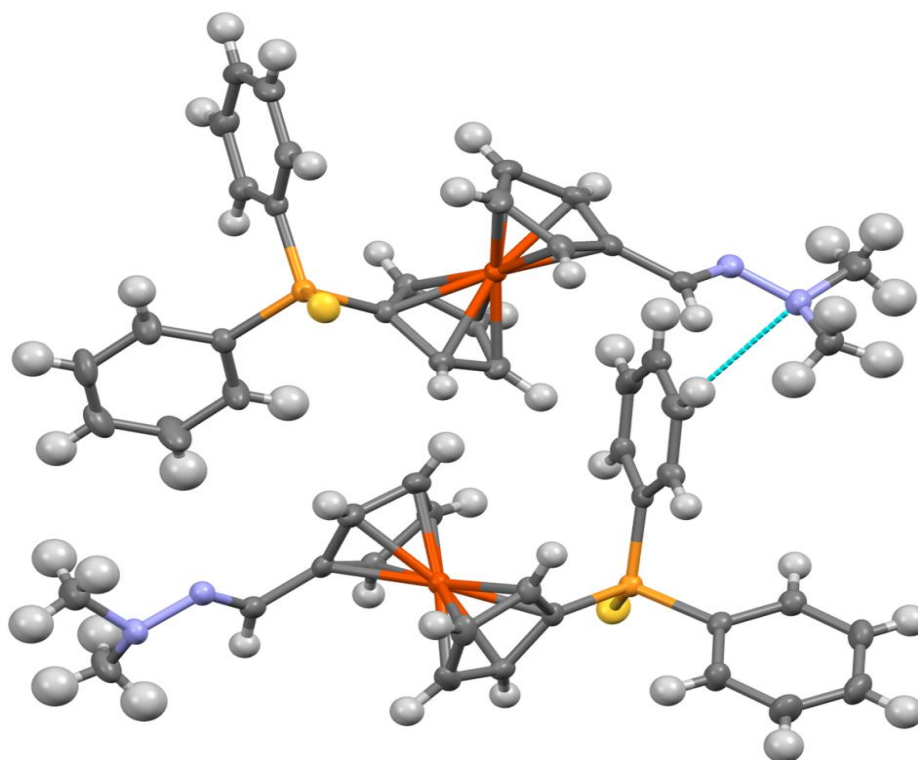


Figure 12: Vue MERCURY montrant la liaison hydrogène C-H...N reliant les deux molécules indépendantes.

Tableau 10 : Liaisons hydrogène

	C-H(Å)	H---X(Å)	C---X(Å)	C-H---X(°)
C(123)-H(123) ..N(4)	0,95	2,62	3,373(3)	136
C(226)-H(226) ..S(1) ⁱ	0,95	2,77	3,416(2)	126
C(162)-H(16C)---Cg(1) ⁱ	0,96	2,99	3,492(3)	113
C(262)-H(26A)---Cg(1) ⁱⁱ	0,96	2,91	3,878(3)	172
C(125)-H(125)---Cg(2) ⁱⁱⁱ	0,93	2,80	3,532(2)	135
C(223)-H(223)---Cg(3) ^{iv}	0,93	2,70	3,478(2)	139

Codes de symétrie: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, -y, 2-z; (iii) -x, 1-y, 1-z; (iv) -1-x, -y, 1-z

Cg(1) est le centroïde du cycle C(111)—C(116)

Cg(2) est le centroïde du cycle C(16)---C(20)

Cg(3) est le centroïde du cycle C(26)---C(30)

III-4-6-2- Synthèse d'un dérivé ferrocénique disubstitué en position 1,1' par une fonction hydrazone :

Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique, une grande partie des recherches s'est concentrée sur les ligands phosphinés et a déjà conduit à l'élaboration de systèmes très efficaces pour de nombreuses réactions⁴⁷, cependant, ces ligands requièrent une synthèse généralement élaborée et sont souvent sensibles à l'air. Ainsi la recherche s'est axée sur la synthèse de nouveaux ligands ne contenant pas de phosphines parmi lesquels, la famille des ligands azotés tient une place prépondérante⁴⁸. Suivant cette tendance, nous nous sommes intéressés à la synthèse de dihydrazones ferrocéniques disubstituées en position 1,1' en utilisant comme produit de départ un dicarbaldéhyde ferrocénique 1,1' **III-9**, obtenu d'après une procédure publiée⁴⁹, à partir d'un complexe ferrocène- triméthyléthylèndiamine (TMEDA) traité par du diméthyle formamide (DMF) (Rdt=70%).

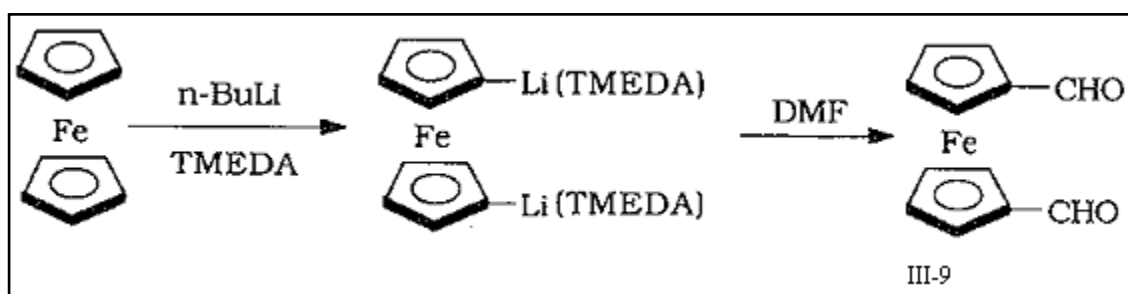


Schéma11: Synthèse du composé **III-9**

Nous avons pensé par la suite, à le soumettre aux mêmes conditions opératoires que le composé (**R/S**)-**III-4**, avec toutefois un double équivalent de réactifs ajoutés.

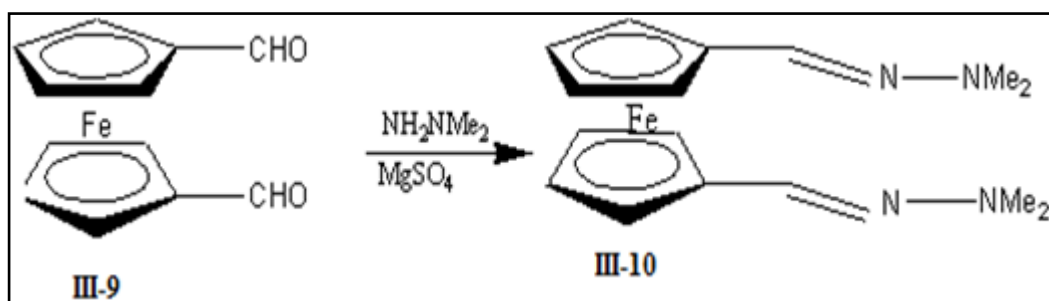


Schéma12: Synthèse du composé **III-10**

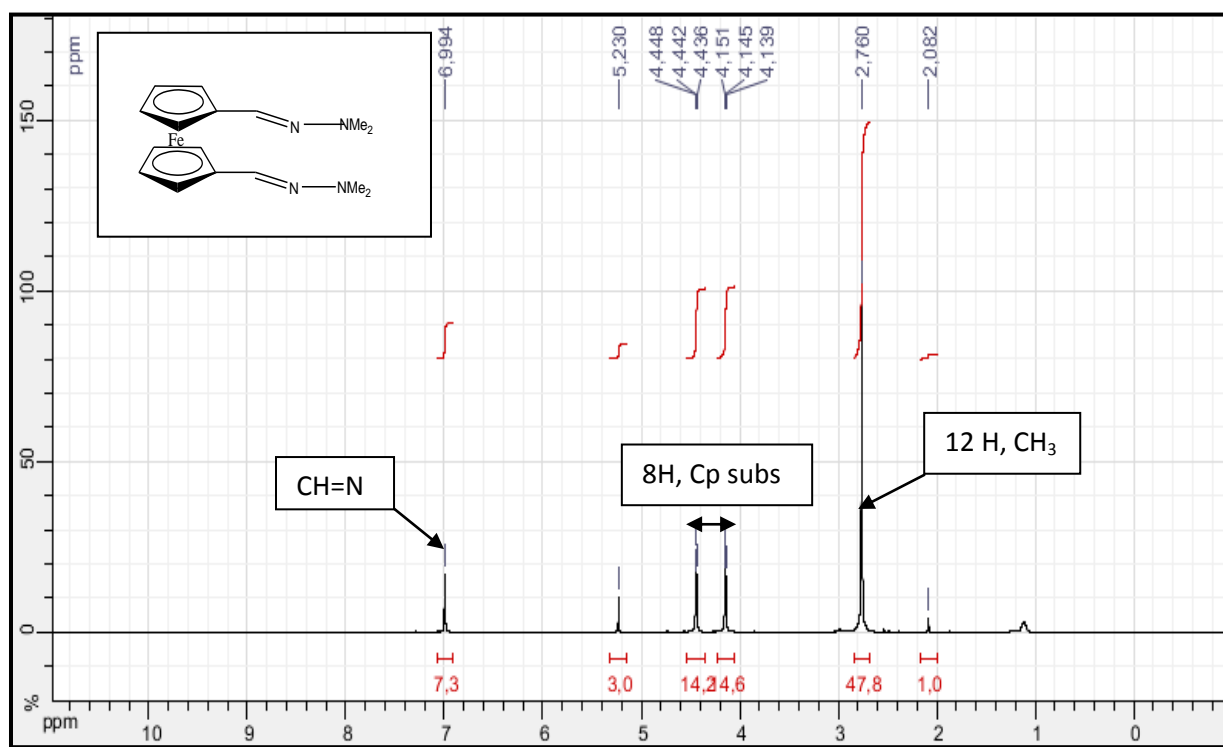
Nous obtenons ainsi, notre dihydrazone ferrocénique **III-10** sous forme d'une poudre marron, qui est recristallisée par diffusion lente dans les vapeurs d'hexane pour obtenir après quelques jours des cristaux bruns sous forme de longues tiges, que nous avons pu caractériser par RMN ^1H , ^{13}C , spectroscopie de masse à haute résolution ESI+, et confirmer sa structure par diffraction des rayons X sur monocristal.

Caractérisation du composé III-10 :

Comme la molécule est symétrique, ses spectres RMN sont d'autant plus faciles à dépouiller et donnent un signal double pour chaque constituant symétrique.

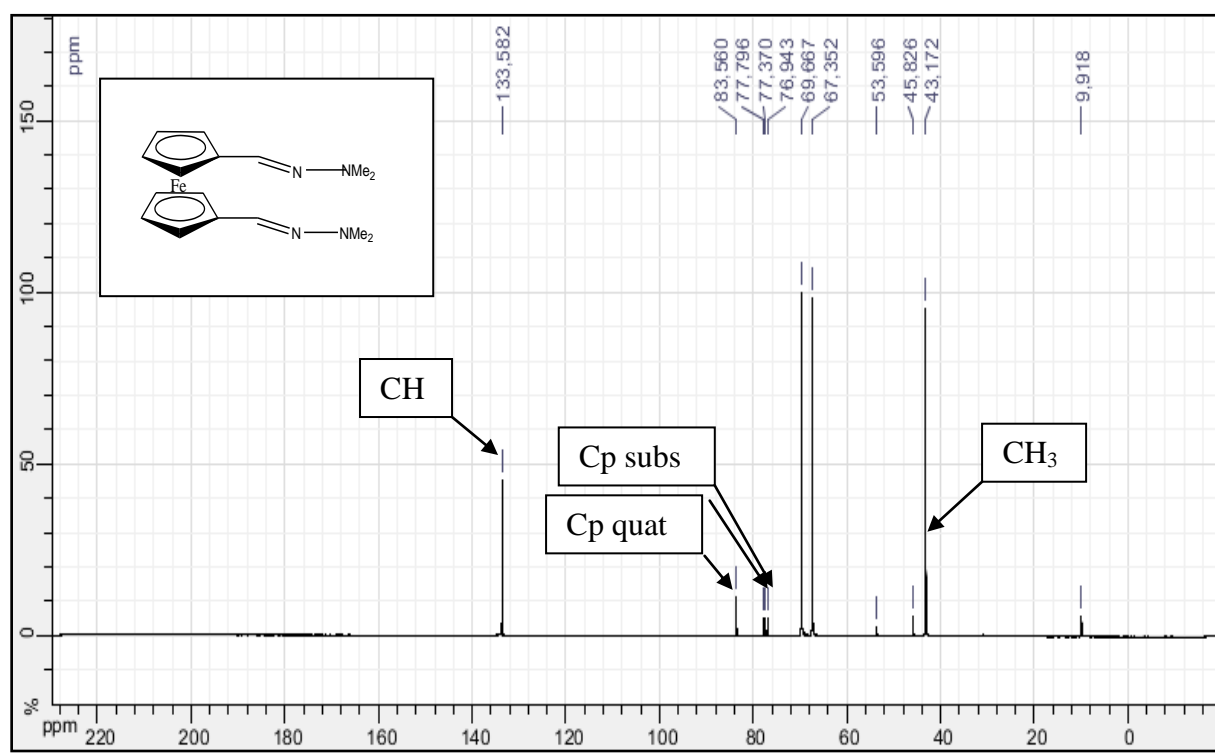
- RMN ^1H de III-10

Un signal sous forme d'un singulet intégrant deux protons CH apparaît à $\delta=7\text{ppm}$, et un autre singulet intégrant douze protons CH_3 à $\delta=2.81\text{ppm}$, et enfin deux triplets entre $\delta=4.44$ et 4.14ppm intégrant chacun quatre protons Cp. Nous ne manquerons pas de remarquer un déplacement de -1ppm pour le proton CH vers les champs faibles se trouvant déblindé avec la disparition de la deuxième fonction en ortho qui l'encombra.



• RMN ^{13}C du composé III-10

Pas de différence de déplacement notable pour les carbones CH et CH_3 en comparaison avec ceux du composé (R/S)-III-5(a), mais par contre, les signaux appartenant au carbone quaternaire du Cp et celui du Cp substitué, se simplifient en singulet apparaissant à $\delta=83.5\text{ppm}$ et entre $\delta=69.6$ et 67.3 ppm respectivement.



Spectroscopie de masse à haute résolution du composé III-10:

La spectroscopie de masse ESI+, a confirmé notre résultat en donnant un pic majoritaire de masse $M+1=327.13$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeN}_4$) correspondant au composé III-10.

Etude cristallographique du composé III-10 :

Le cristal sélectionné est noyé dans une huile perfluorée et monté sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote froid sur le diffractomètre Bruker APEX2. Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

La structure est résolue grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Données cristallographiques du composé **III-10**

Composé	III-10
Diffractomètre	Bruker APEX2
Formule	$C_{16} H_{22} Fe N_4$
Poid moléculaire	326,23
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	6,0720(2)
b, Å	15,7812(5)
c, Å	17,1640(5)
α , °	72,617(2).
β , °	83,947(1)
γ , °	87,403(1)
Volume, Å ³	1560,68(8)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,388
Absorption, mm ⁻¹	0,965
F(000)	688
Taille du cristal , mm ³	0,24 x 0,18 x 0,04
Domaine en θ , °	1,55 à 28,34°.
Réflexions mesurées	48899

Réflexions uniques (R_{int})	7765 (0,0342)
“Completeness”, %	99,8
Correction d’absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	0,6529 / 0,7457
Affinement	F ²
Données/paramètres	7765 / 0 / 387
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,065
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0530, 0,1274
R1, wR2 (toutes les données)	0,0682, 0,1360
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	2,958 / -0,684

Description de la structure du composé III-10 :

Comme le montre la Figure 11, la structure moléculaire correspond à un dérivé ferrocénique substitué en 1,1' par deux diméthyl hydrazone.

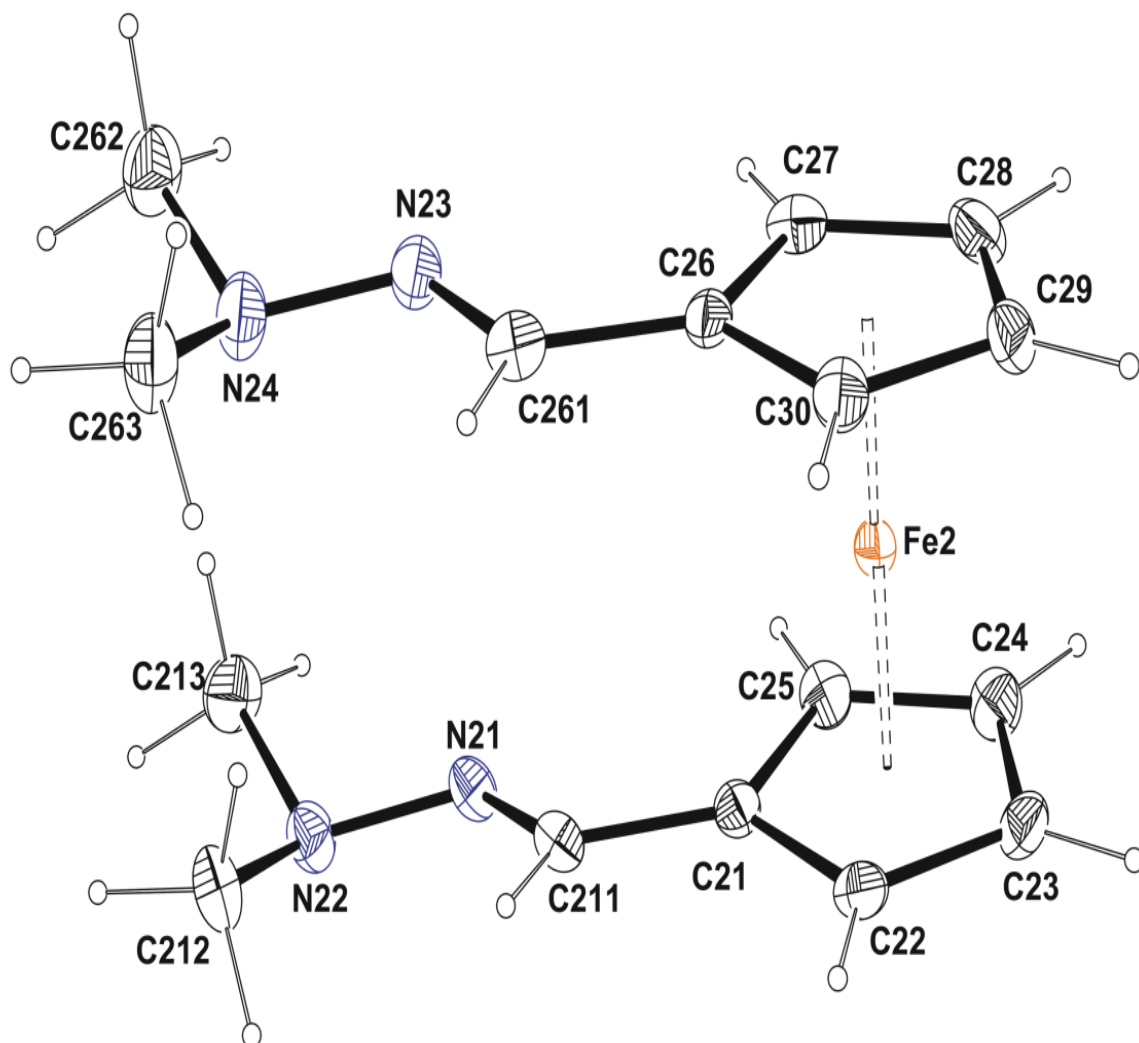


Figure 13: Vue de la molécule B du composé **III-10** montrant le label des atomes. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 30%. Les hydrogènes sont dessinés comme des petites sphères de rayon arbitraire.

L'unité asymétrique de ce composé contient deux molécules, qui se différencient par la conformation des chaînes hydrazone en position 1', comme le montre la superposition des deux molécules dans la Figure 13.

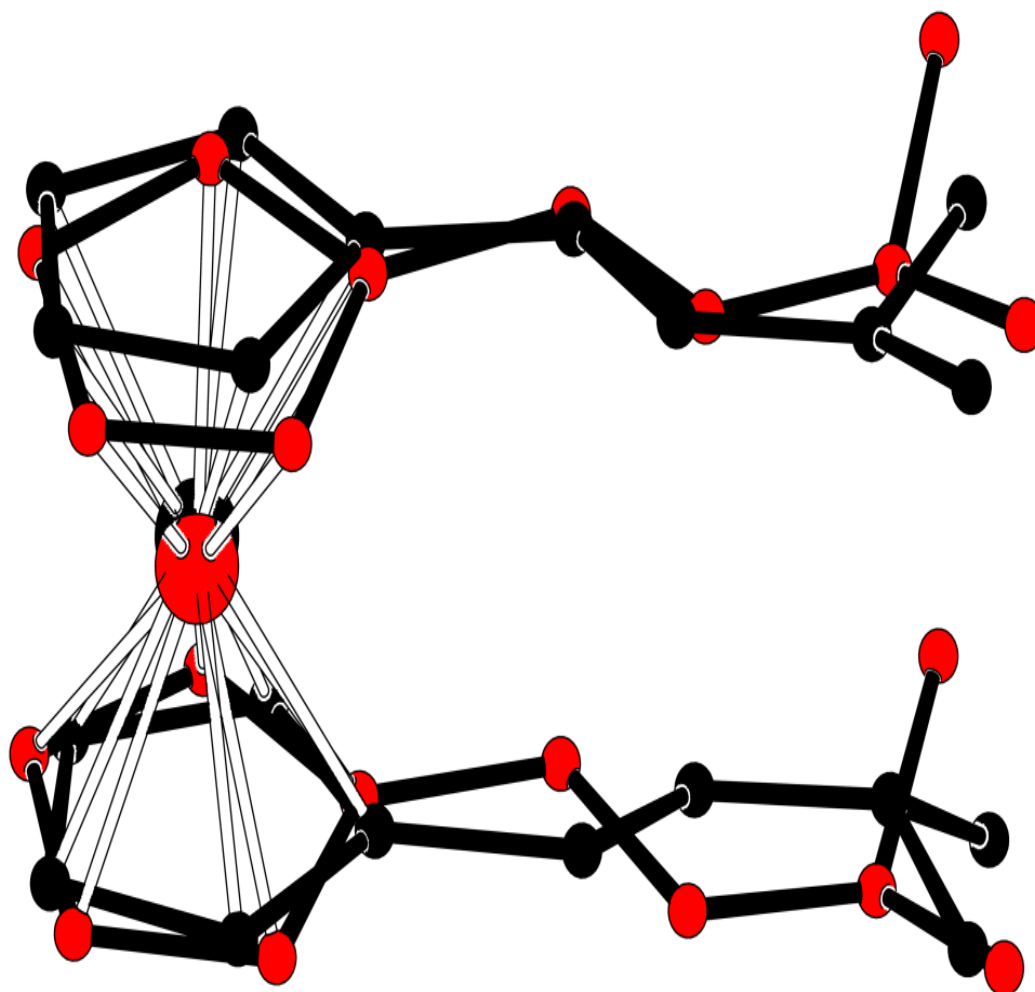


Figure 14: Superposition des deux molécules de l'unité asymétrique montrant la différence de conformation de la chaîne $\text{CNN}(\text{Me})_2$. Vue réalisée avec le programme PLATON (Spek, 2003).

En effet dans la molécule A (Fe1, rouge) les deux chaînes sont parallèles mais croisées alors que dans la molécule B (Fe2, noir), les deux chaînes sont parfaitement superposables, ceci est clairement montré par l'examen de la Figure 14.



Figure 15: Vue séparée des deux molécules A et B de l'unité asymétrique détaillant l'orientation différente des chaînes hydrazones.

Dans les deux molécules les chaînes diméthyle hydrazone adoptent une configuration cis par rapport au ferrocène. Dans la molécule A les deux cycles Cp sont légèrement décalés avec un angle de torsion de $7,3(2)^\circ$ alors que dans la molécule B, les deux cycles sont pratiquement éclipsés avec un angle de torsion de $1,41(2)^\circ$. Dans les deux molécules, les deux cycles Cp sont sensiblement parallèles. En effet, les deux cycles cyclopentadiényles sont légèrement pliés l'un par rapport à l'autre formant respectivement un angle dièdre de $2.0(2)^\circ$ et $2.4(2)^\circ$. Dans les deux molécules le plan défini par les atomes, C(Cp) CN2 fait un angle dièdre de $13.5(2)^\circ$ et de $12.5(2)^\circ$ pour la molécule A, légèrement plus prononcé que pour la molécule B dans laquelle les angles dièdres sont respectivement $8.1(3)^\circ$ et $9.1(3)^\circ$. Les valeurs des distances C-N et N-N rapportés dans le tableau ci-dessous montrent que la double liaison est certainement localisée entre l'atome de carbone et le premier atome d'azote de la chaîne, toutefois la distance N-N, relativement courte pour une simple liaison, suggère une délocalisation partielle le long de la chaîne.

Tableau 12 : Comparaison de certaines distances interatomiques (Å) dans les molécules A et B du composé **III-10**

Molécule A		Molécule B	
Fe(1)-Ct(1)	1,6488(15)	Fe(2)-Ct(3)	1,6567(15)
Fe(1)-Ct(2)	1,6499(15)	Fe(2)-Ct(4)	1,6526(15)
N(11)-C(111)	1,285(4)	N(21)-C(211)	1,278(4)
N(11)-N(12)	1,376(4)	N(21)-N(22)	1,375(4)
N(12)-C(113)	1,446(5)	N(22)-C(212)	1,443(4)
N(12)-C(112)	1,455(5)	N(22)-C(213)	1,449(5)
N(13)-C(161)	1,287(4)	N(23)-C(261)	1,270(4)
N(13)-N(14)	1,367(4)	N(23)-N(24)	1,381(4)
N(14)-C(163)	1,399(5)	N(24)-C(262)	1,440(5)
N(14)-C(162)	1,438(5)	N(24)-C(263)	1,440(5)

L'empilement cristallin est contrôlé par des liaisons hydrogène faibles intervenant entre l'hydrogène du carbone C(19) et le centroïde du cycle C(26)---C(30) et l'hydrogène H(26B) du méthyle C(262) et le centroïde du cycle C(16)---C(20) : Ces interactions construisent un réseau tridimensionnel comme montré dans la Figure 16.

Tableau 13 : Liaisons hydrogène.

	C-H (Å)	H---X (Å)	C---X (Å)	C-H---X (°)
C(19)-H(19)...Cg(4) ⁱ	0,95	2,95	3,651(4)	132
C(262)-H(H26B)...Cg(2) ⁱⁱ	0,95	2,84	3,725(5)	150

Codes de symétrie: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, -1+y, z$

Cg4 est le centroïde du cycle C(26)---C(30)

Cg2 est le centroïde du cycle C(16)---C(20)

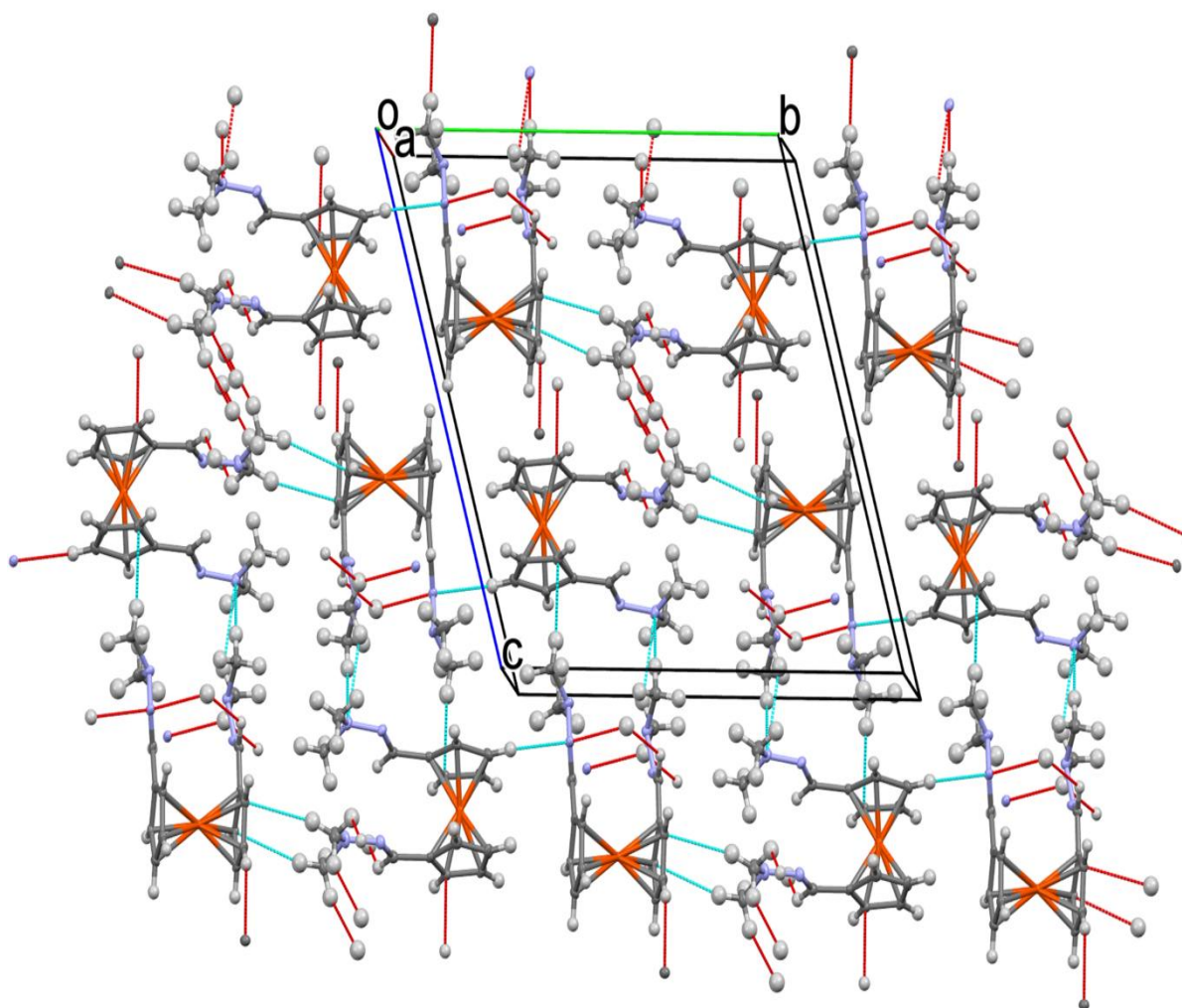


Figure 16: Vue de l'empilement montrant les interactions C-H ... π

III-5- Synthèse et caractérisation des composés thiophosphine dithionophosphino ferrocéniques:

Pour la synthèse de notre ligand, nous sommes passés par une voie non conventionnelle, mais qui s'avère être très prometteuse si nous arrivons à la valider.

III-5-1- Synthèse et caractérisation de l'intermédiaire (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocenyl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate (R/S)-III-11 :

Lors de la synthèse de notre alcool thiophosphino ferrocénique (R/S)-III-3, Nous avons pu isoler une fraction de sel comme produit intermédiaire, le (R/S)-III-11, sa formation est vraisemblablement à un excès de phosphine et de soufre en présence du composé (R/S)-III-2 sans purification, ce qui a conduit à un composé ionique sous forme d'une poudre verte.

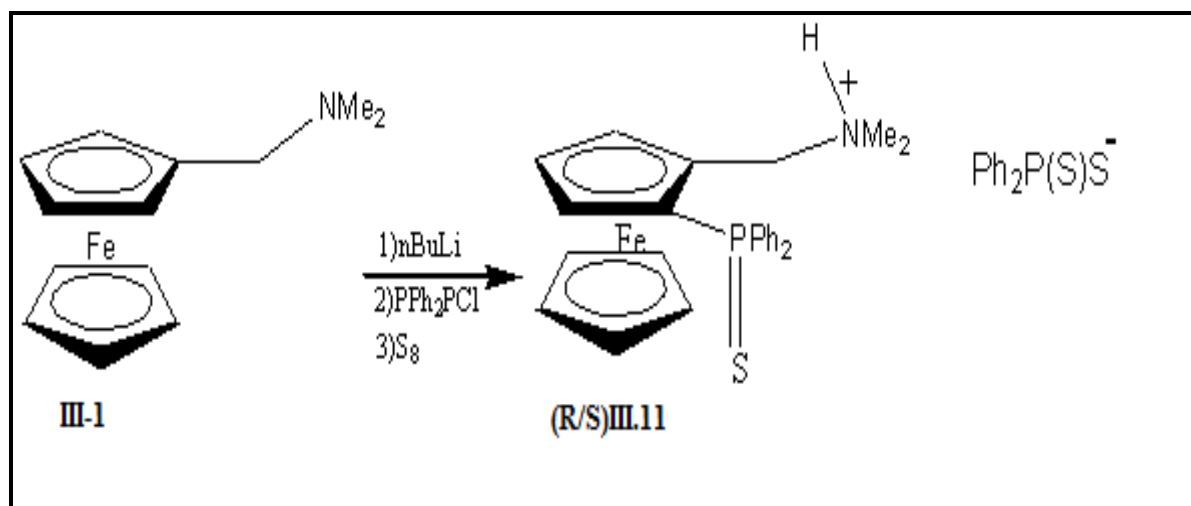


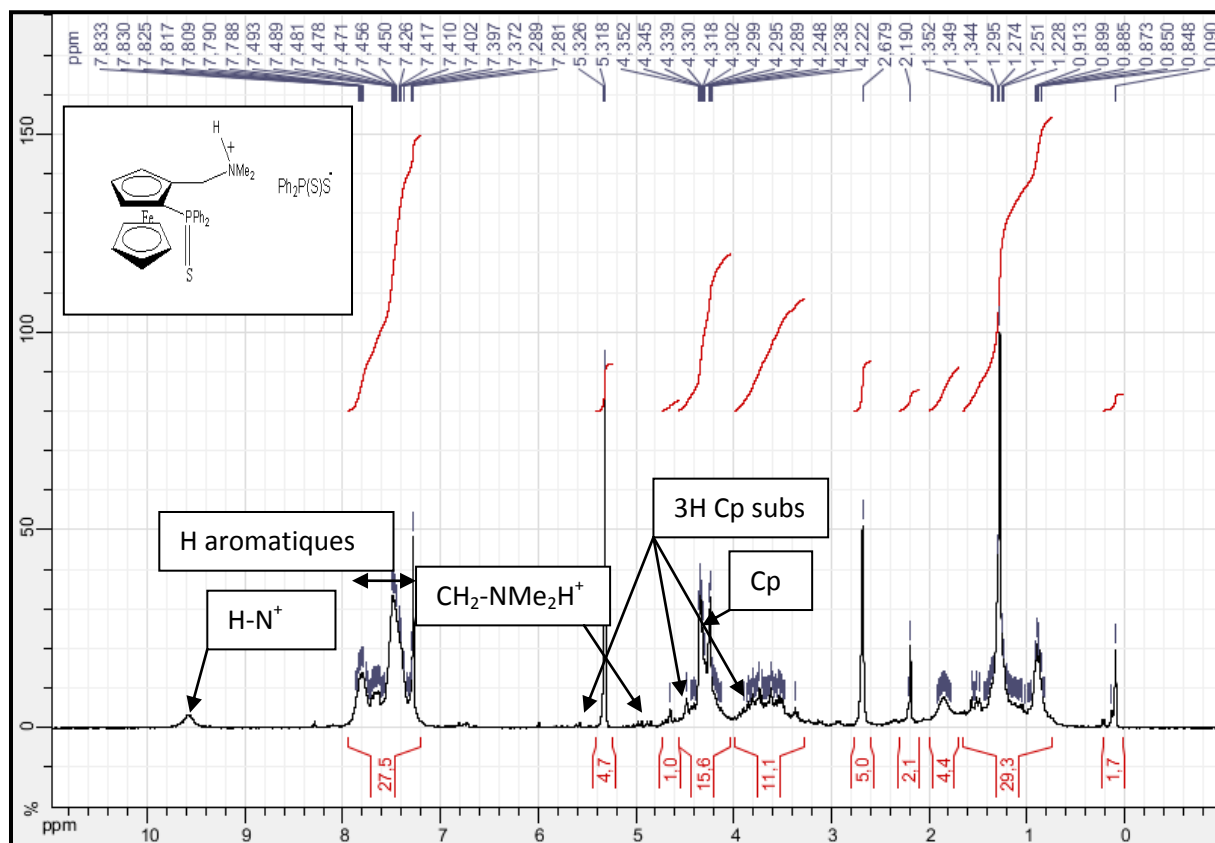
Schéma13: Synthèse du composé (R/S)-III-11

Nous avons pu purifier notre produit par chromatographie flash sur colonne et cristalliser par diffusion lente dans les vapeurs d'hexane pour obtenir après quelques jours des monocristaux sous forme d'aiguilles que nous avons caractérisé par RMN multinoyaux ¹H et ³¹P et par diffraction des rayons X sur monocristal.

III-5-1-1- Caractérisation du composé (R/S)-III-11:

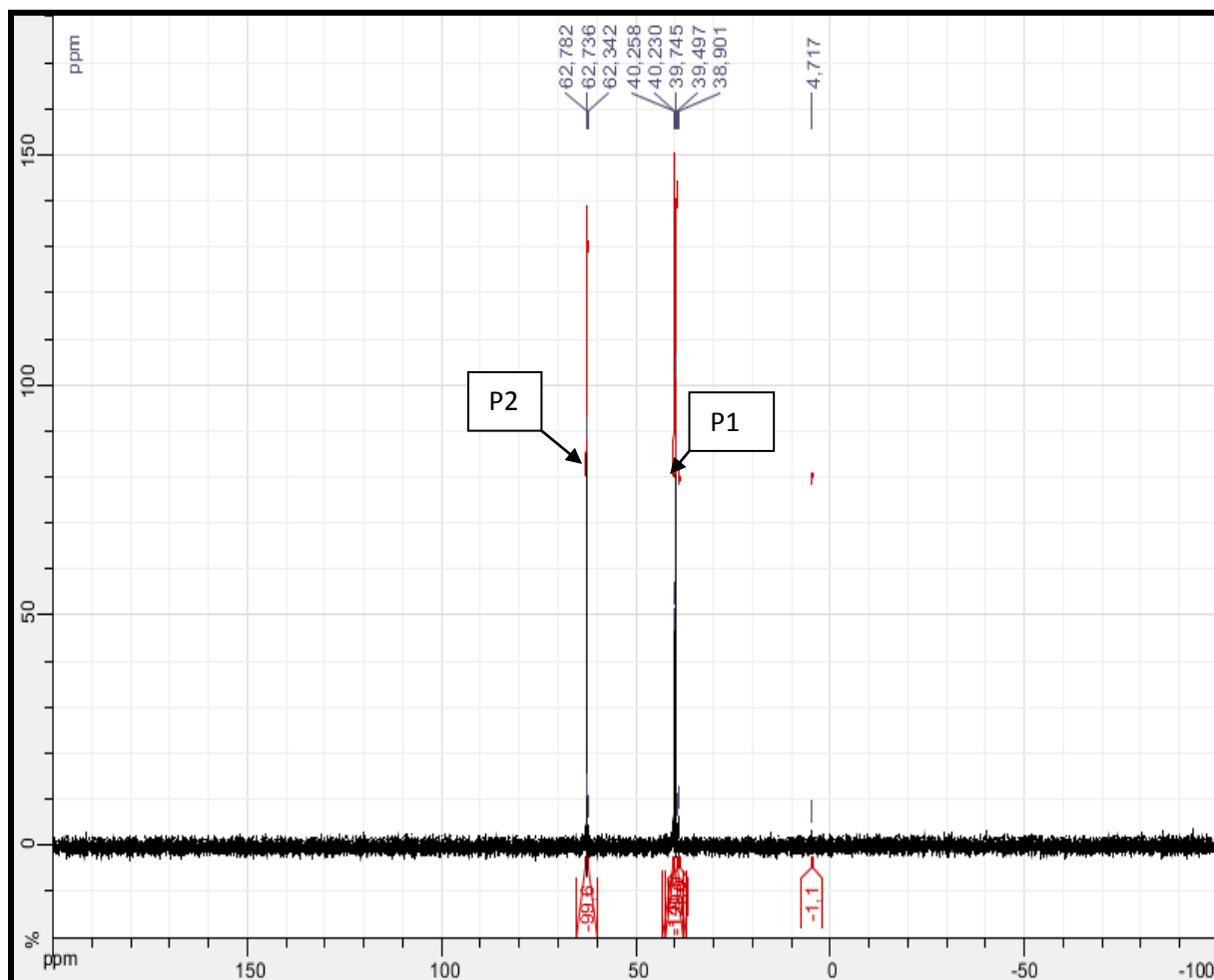
a) RMN ¹H de (R/S)-III-11 :

Le signal donnant un singlet à $\delta=9.6\text{ppm}$ caractérise le proton ammonium HN^+ , et un doublet apparaissant à $\delta=4.9\text{ppm}$ intègre deux protons CH_2 du carbone relié à l'ammonium.



b) RMN ^{31}P de (R/S)-III-11 :

Deux signaux correspondant aux deux phosphores, un appartenant à la fonction phosphine reliée au Cp du ferrocène donnant un singulet à $\delta=40.2\text{ppm}$, et l'autre plus blindé appartenant à l'ion diphenylphosphino dithionate donnant un singulet à $\delta=62.7\text{ ppm}$.



III-5-1-2- Etude cristallographique de (R/S)-III-11:

Le cristal sélectionné est noyé dans une huile perfluorée et monté sur une tête goniométrique qui est ensuite placée sous courant d'azote froid sur le diffractomètre GEMINI EOS. Les données sont enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

La structure est résolue grâce au programme SIR97 et l'affinement des atomes hors hydrogène est réalisé à l'aide du programme SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position calculés et n'ont pas été affinés mais traités en mode 'riding' sur l'atome de carbone auquel ils sont liés. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 14 :

Tableau 14: Données cristallographiques de (R/S)-III-11:

Composé	(R/S)-III-11
Diffractomètre	Agilent GEMINIEOS
Formule	$[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{FeNPS}]^+(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PS}_2)^-$
Poid moléculaire	709,65
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a, Å	14,7800(3)
b, Å	18,3770(3)
c, Å	13,6318(3)
α , °	90,0
β , °	112,557(2)
γ , °	90,0
Volume, Å ³	3419,31(12)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,379
Absorption, mm ⁻¹	0,746
F(000)	1480
Taille du cristal, mm ³	0,75 x 0,25 x 0,10
Domaine en θ , °	2,98 to 27,10
Réflexions mesurées	37299
Réflexions uniques (R_{int})	7498 (0,0315)
"Completeness", %	99,4
Correction d'absorption	Multi-scan

Transmission Max. / min.	1,0 / 0,81543
Affinement	F ²
Données/paramètres	7498 / 399
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,051
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0,0310, 0,0731
R1, wR2 (toutes les données)	0,0400, 0,0788
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,493 / -0,275

• **Description de la structure de (R/S)-III-11 :**

L'unité asymétrique de notre composé est formée d'une partie cationique le (2-(diphénylphosphino)ferrocényl)méthyl)diméthylammonium, et d'une partie anionique le diphénylphosphino dithionate, qui sont liées l'une à l'autre par des liaisons hydrogène fortes de type N—H...S (Fig. 17; Table 15).

Dans la partie cationique, les deux cycles Cp sont pratiquement éclipsés avec un angle de torsion τ de 20.6 (2)°. L'angle dièdre entre les deux Cp est de 4.72 (12)°. Comme observé dans le 2-(diphénylthio-phosphino)-diméthylaminométhylferrocène⁴³, l'atome de soufre est déplacé endo par rapport à l'atome de Fe à une distance de 1.149 (4) Å du cycle Cp. Le plan C2—C21—N1 forme un angle de 58.9 (1)° avec le cycle Cp avec lequel il est lié. Cette valeur est différente de celle observée pour le composé **Ref**⁴³, qui présentait une valeur de 79°. La distance C21—N1 qui est de 1.502 (2) Å est similaire à celle observée 1.526 (2) Å dans le cation ferrocénylammonium : [FeCp₂PPh₂(CH₂NMe₂CH₂Ph)]⁺⁵⁰

La géométrie de la partie anionique est comparable en tous points aux structures citées en références et qui contiennent le même anion⁵¹.

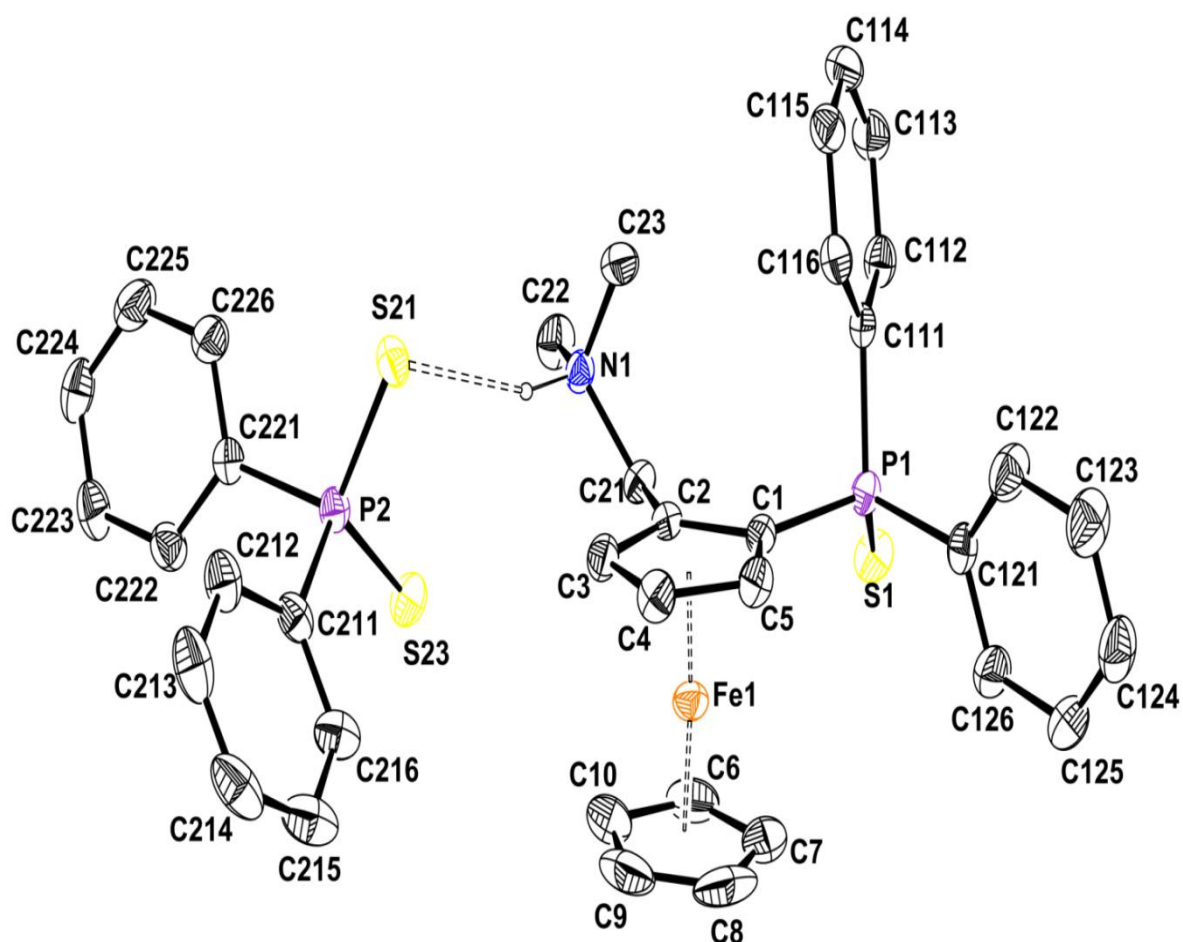


Figure 17: Vue du composé **(R/S)-III-11** avec le label des atomes. Les ellipsoïdes sont représentés avec une probabilité de 30%. Pour la clarté du dessin, seul l'hydrogène de l'azote engagé dans une liaison hydrogène N-H...S est représenté comme une petite sphère de rayon arbitraire.

Comme le montre la projection sur le plan (a,c) (Figure 18), l'empilement cristallin est constitué par une alternance de couches cationiques entourées de couches anioniques. Ces couches sont parallèles au plan (1 0 0).

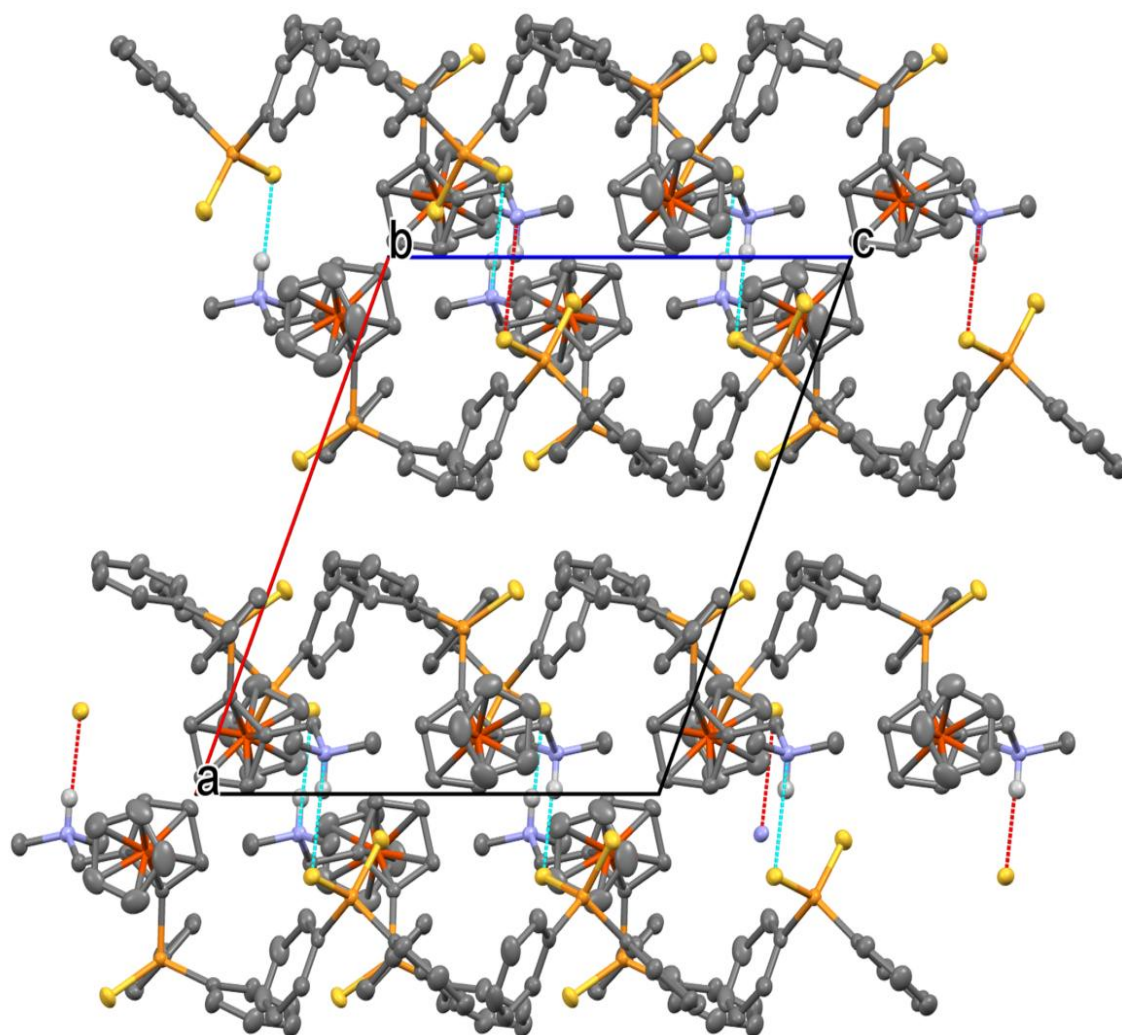


Figure 18: Projection de l'empilement sur le plan (a ,c)

Une autre vue de l'empilement en projection le long de l'axe c met à nouveau en évidence l'alternance de couches cationiques et anioniques.

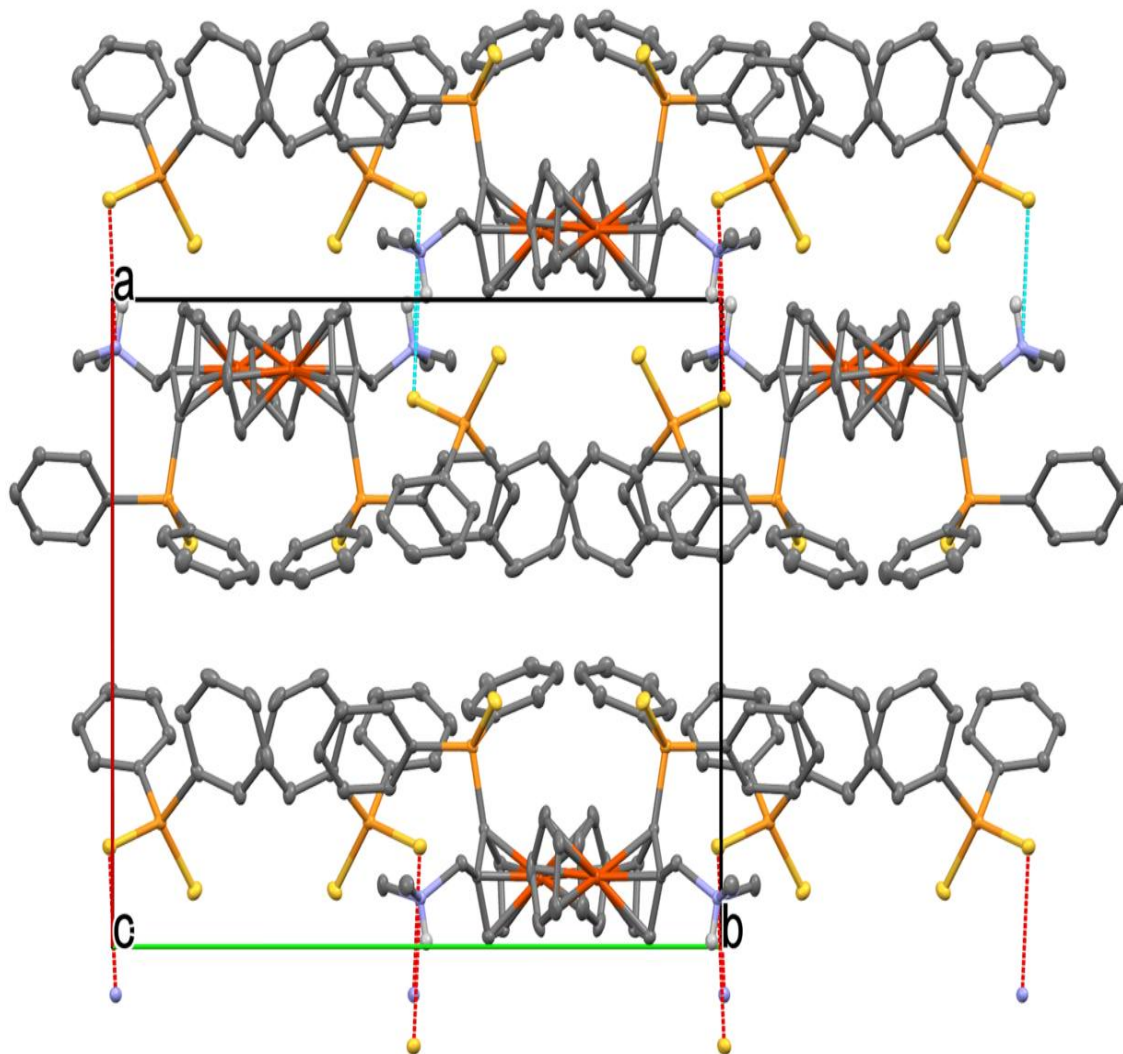


Figure 19: Empilement cristallin vu en projection sur le plan (a,b).

Il existe aussi d'autres liaisons hydrogène plus ou moins faibles du type C—H...S (intramoléculaires) et C—H... π . Les paires de cations et d'anions sont liées deux par deux via des interactions intermoléculaires C—H... π (Fig. 20; Tableau 15).

Tableau 15 : Liaisons hydrogène.

	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
N1—H1...S21	0,85 (2)	2,34 (2)	3,1516 (15)	160,3 (19)
C21—H21B...S1	0,99	2,87	3,664 (2)	137
C22—H22C...Cg2 ⁱ	0,99	2,75	3,621(3)	149
C23—H23A...Cg1	0,99	2,75	3,483(2)	132

Code de symétrie: (i) $-x + 2, -y + 1, -z + 2$.

Cg1 et Cg2 sont respectivement les centroïdes des deux cycles phényles C111–C116 et C221–C226.

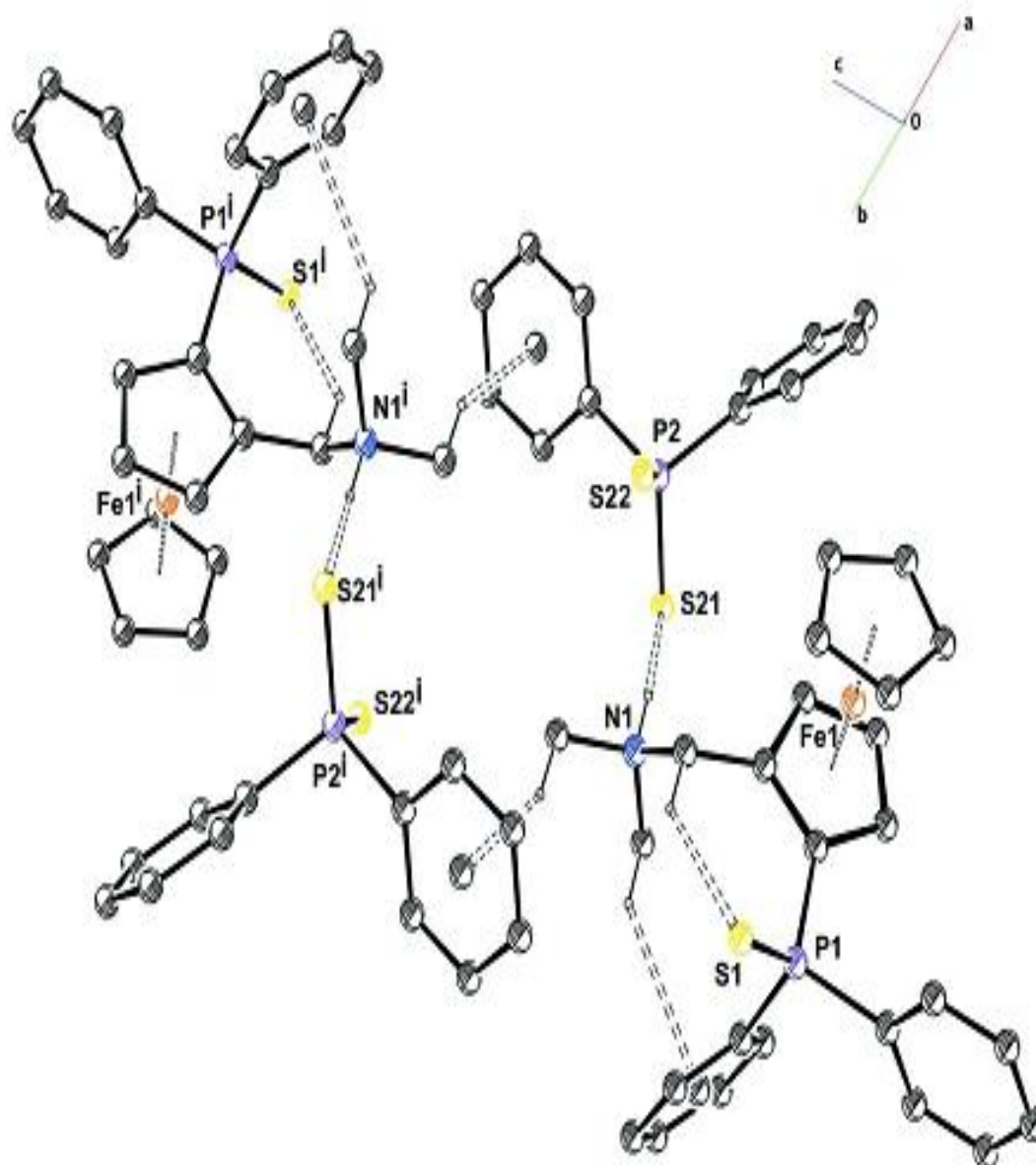


Figure 20: Vue laissant apparaître la formation d'un pseudo dimer résultant des interactions C—H... π . L'atome d'hydrogène est représenté par une petite sphère de rayon arbitraire. Les liaisons hydrogène sont représentées par des point-tillés. Les atomes d'hydrogène qui n'assurent pas de liaisons hydrogène ont été omis pour plus de clarté. [Cg1 et Cg2 sont respectivement les centroides des carbones C111 à C116 et C221 à C226 des cycles phényles]. [code de symétrie: (i) $-x + 2, -y + 1, -z + 2$]

III-5-2- Synthèse et caractérisation du ligand thiophosphine dithionophosphino ferrocène:

En réalité, nous avons obtenu en même temps deux composés (**R/S**)-III-11 et un autre ligand ferrocénique bidenté (**R/S**)-III-12, ou le fragment amonium du composé (**R/S**)-III-11 à été substitué par une fonction S(S)PPh₂. Pour démontrer que (**R/S**)-III-11, est bien un produit intermédiaire qui s'est formé à partir du (**R/S**)-III-2 et s'est transformé pour donner le composé (**R/S**)-III-12, nous avons mis une quantité de (**R/S**)-III-11 au reflux de toluène pendant une nuit et nous avons ainsi pu avoir le composé (**R/S**)-III-12 sous forme d'une poudre marron et les résultats de la RMN ¹H étaient identiques à ceux de la première fraction de (**R/S**)-III-12 déjà obtenu, ce qui confirme notre hypothèse.

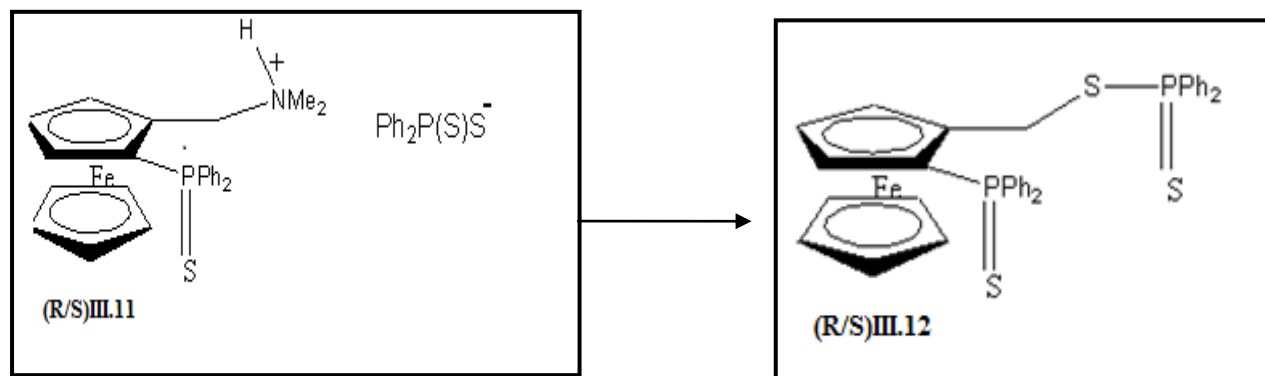


Schéma14: Synthèse du composé (**R/S**)-III-12

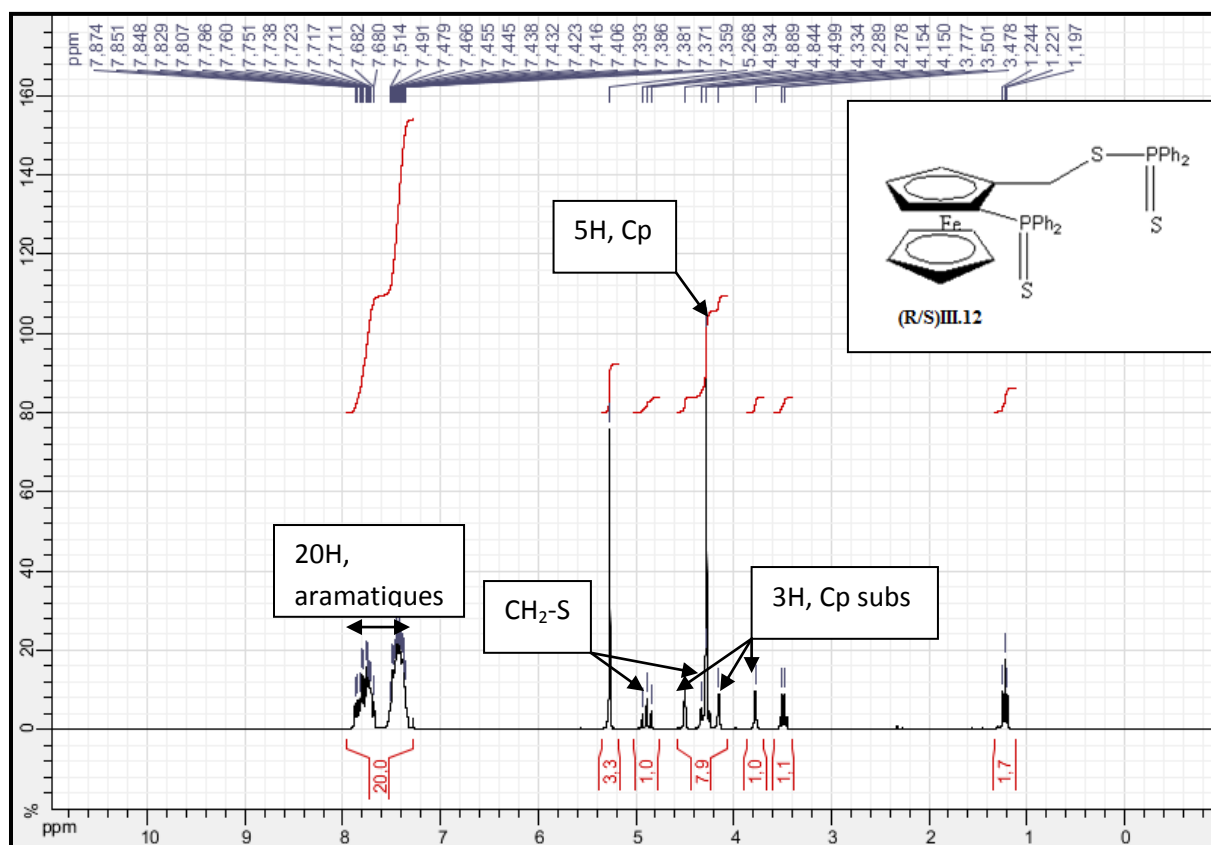
Le produit pur, a pu être cristallisé par diffusion lente dans l'hexane, pour obtenir après quelques jours des monocristaux sous forme de plaquettes marrons et que nous avons caractérisé par RMN multinoyaux ¹H, ³¹P, ¹³C, spectroscopie de masse à haute résolution et par diffraction des rayons X sur monocristal.

• III-5-3- Caractérisation du composé (R/S)-III-12 :

III-5-3-1- RMN multi noyaux de (R/S)-III-12:

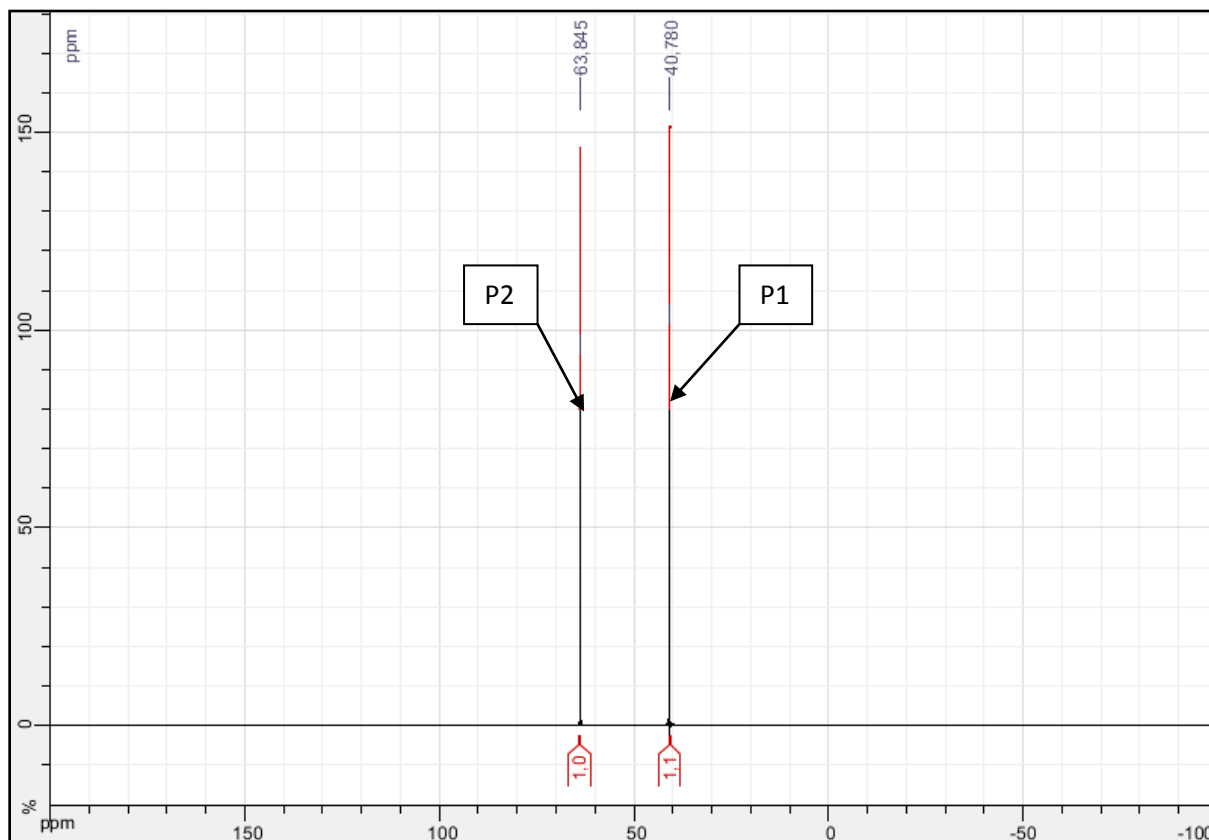
a) RMN ^1H de (R/S)-III-12

On observe des multiplets entre $\delta=7.8$ et 7.4 ppm qui intègrent vingt protons aromatiques et un doublet de doublet apparaissant à $\delta=4.87$ ppm pour les protons $\text{CH}_2\text{-S}$ conjugués à la fois entre eux et avec le phosphore de la phosphine dithioïque.



b) RMN ^{31}P de (R/S)-III-12:

Les signaux des deux phosphores se sont légèrement déplacés vers les champs forts (+1 ppm pour P2 et +0.5ppm pour P1) par rapport au composé (R/S)-III-11 suite à l'élimination de l'ion ammonium et sa substitution par l'ion dithiophosphinate.



III-5-3-2- Spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ du composé (R/S)-III-12 :

Le spectre de fragmentation donne un pic majoritaire pour une masse $M=664.033$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_3\text{Fe}$) correspondant au composé (R/S)-III-12.

III-5-3-3- Etude cristallographique du composé (R/S)-III-12 :

Le cristal sélectionné a été monté sur une tête goniométrique à l'extrémité d'une plume et placé sous le courant d'azote froid du diffractomètre Oxford Diffraction XCALIBUR. L'enregistrement complet de la sphère a été réalisé en utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène.

La structure a été résolue avec le programme SIR97 et affinée à l'aide du programme SHELXL-97. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 16.

Tableau 16: Données cristallographiques du composé (R/S)-III-12 :

Composé	(R/S)-III-12
Diffractomètre	XCALIBUR Sapphire 1
Formule	$C_{35}H_{30}FeP_2S_3$
Poid moléculaire	664,56
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
a, Å	10,7284(4)
b, Å	23,9422(11)
c, Å	12,0949(6)
α , °	90,0
β , °	97,311(4)
γ , °	90,0
Volume, Å ³	3081,5(2)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,432
Absorption, mm ⁻¹	0,821
F(000)	1376
Taille du crystal, mm ³	0,75 x 0,62 x 0,50
Domaine en θ , °	3,07 to 27,1
Réflexions mesurées	32489
Réflexions uniques (R_{int})	6763 (0,0371)
“Completeness”, %	99,4
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	1,0 / 0,68593
Affinement	F^2

Données/paramètres	6763 / 370
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,034
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0299, 0,0720
R1, wR2 (toutes les données)	0,0380, 0,0750
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,346 / -0,397

Description de la structure de (R/S)-III-12 :

Une vue de la molécule est présentée dans la figure 21. L'un des cyclopentadiènes est substitué par une diphénylphosphine protégée par le soufre et un fragment méthylthiodiphénylphosphine sulfide : CH₂SPSPPh₂.

Les deux Cp du ferrocène sont pratiquement éclipsés avec un angle $\tau = 2.6(2)^\circ$ et sont légèrement pliés l'un par rapport à l'autre formant un angle dièdre de $2,30(11)^\circ$. Le soufre S1 est légèrement endo par rapport au cyclopentadiène avec une distance au plan de $-0.986(4)\text{Å}$ alors que le soufre S2 est exo avec une distance au plan de $1.751(3)\text{Å}$. Le phosphore P1 est dans le plan avec un écart de $0.006(3)\text{Å}$. Le phosphore P2 et le soufre S3 sont exo par rapport au Cp dont ils sont éloignés respectivement par $2,271(3)\text{Å}$ et $0.850(4)\text{Å}$.

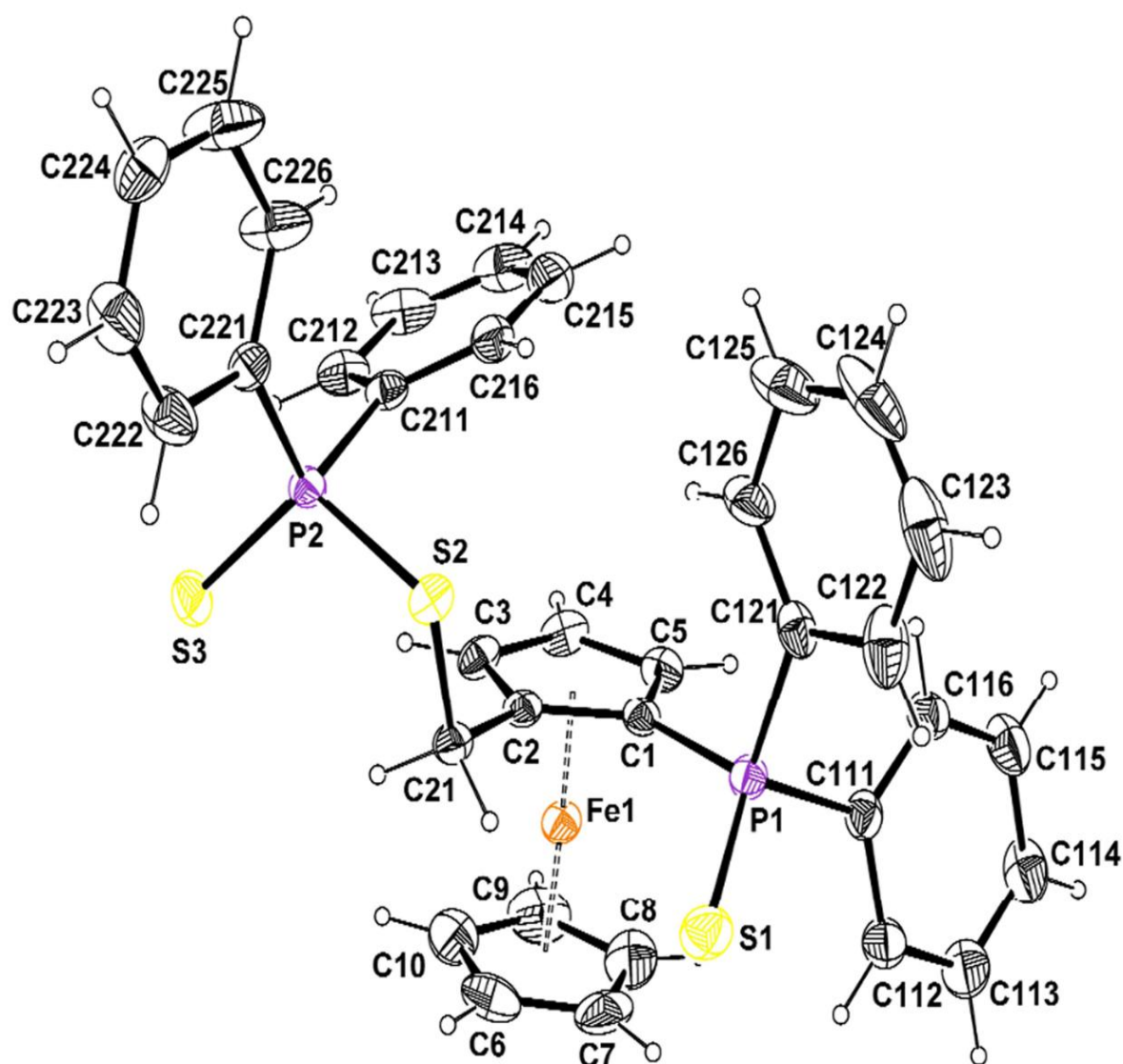


Figure 21: ORTEP de l'unité asymétrique du (R/S)-III-12 avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. L'atome d'hydrogène est représenté par une petite sphère de rayon arbitraire.

La projection de l'empilement suivant la direction $[0,0,1]$, montre une alternance de plans parallèles au plan $(0\ 0\ 1)$ contenant le fragment ferrocénique à $b=0$ et $b=1/2$, et les substituants dans les plans $b=1/4$ et $b=3/4$.

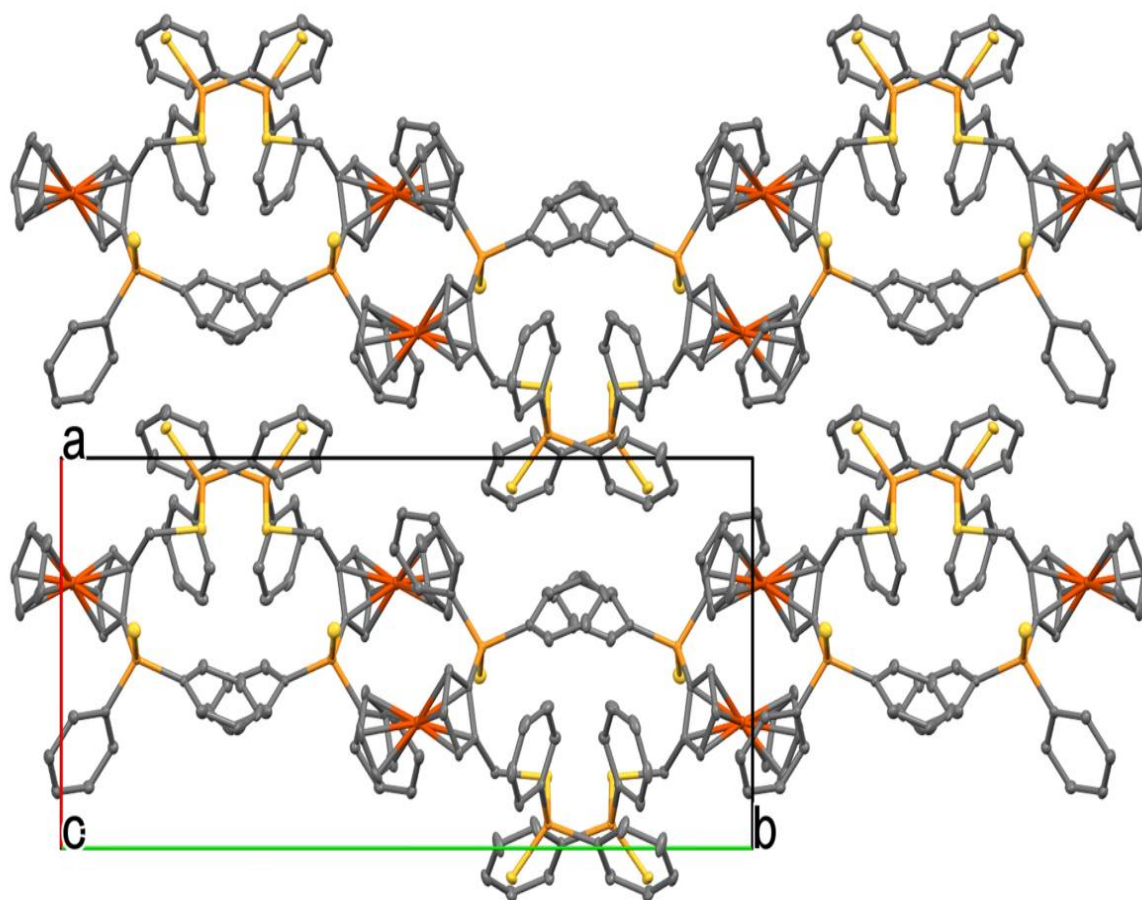


Figure 22: Vue de l'empilement suivant le plan (a ,b)

Il existe des liaisons intramoléculaires de type C-H...S et des liaisons intermoléculaires C-H...S et C-H... π qui assurent la cohésion du cristal. On peut observer aussi une interaction de type S--- π entre le doublet du soufre S2 et le cycle phényle C211—>C216 avec une distance S---centroïde de 3,360(1)Å. Ces différentes interactions conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Tableau 17: Liaisons hydrogène

	C-H(Å)	H...X(Å)	C---X(Å)	C-H...X(°)
C21-H21A ..S1	0,99	2,74	3,5647(17)	141
C21-H21B ..S3	0,99	2,84	3,4757(17)	123
C212-H212 ..S3	0,95	2,87	3,343(2)	112
C226-H226 ..S2 ⁱ	0,95	2,86	3,700(2)	148
C213-H213---Cg1 ⁱ	0,95	2,87	3,490(2)	124
C215-H215---Cg2 ⁱ	0,95	2,72	3,526(2)	142

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, 1/2+z

Cg1 est le centroïde du cycle phényle C121---C126

Cg2 est le centroïde du cycle phényle C221---C226

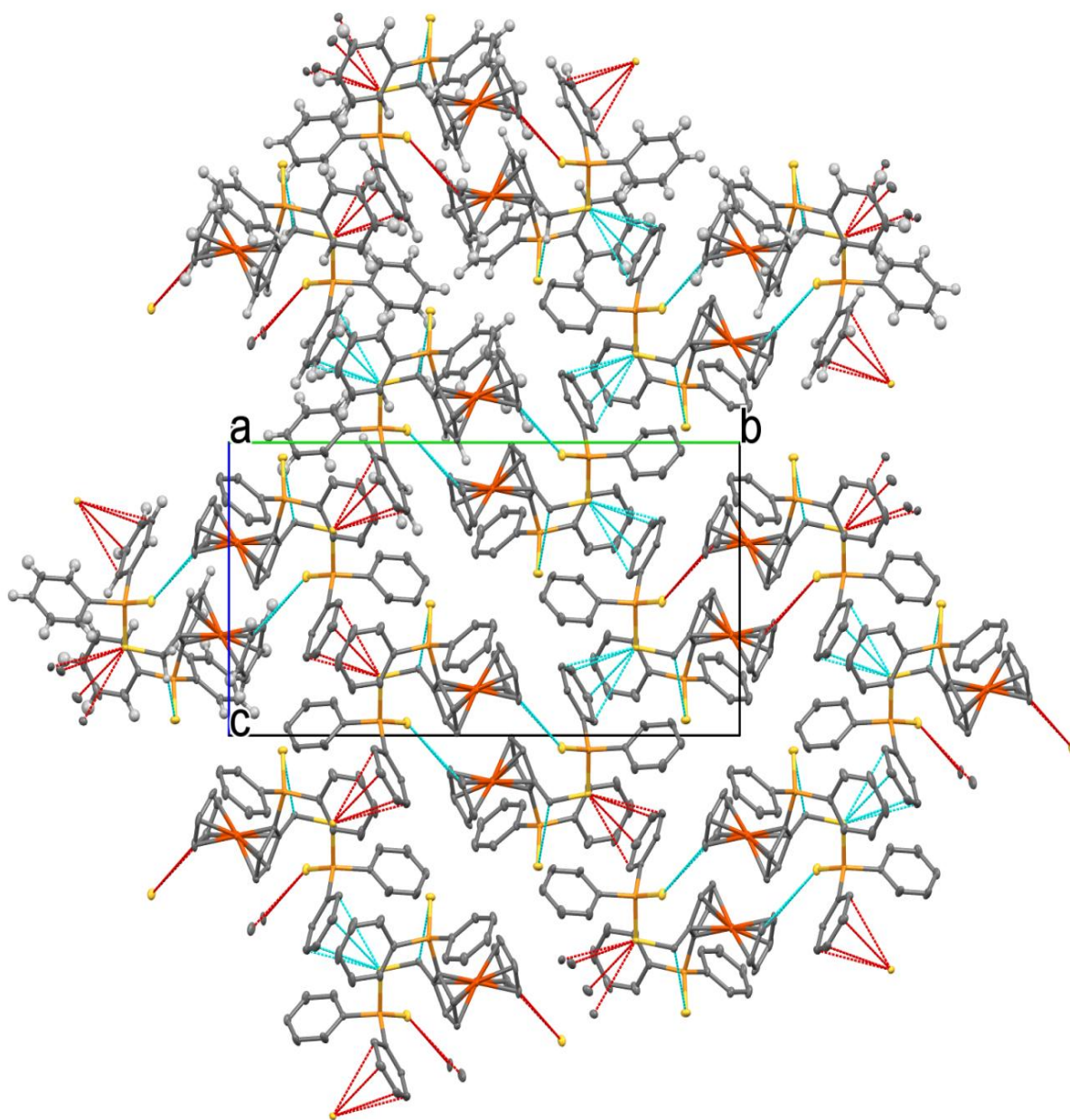


Figure 23: Vue de l'empilement montrant les interactions suivant le plan (b, c)

III-5-3- Conclusion :

En conclusion à ce chapitre, nous avons décrit la mise au point de la synthèse de deux nouveaux ligands thiophosphine ferrocéniques hydrazones de chiralité planaire du type P,N substitué en position 1,2 (R/S)-III-5(a) et (R/S)-III-5(b) au travers d'une procédure générale. Ils ont été obtenus avec de bons rendements dans des conditions douces à partir d'un carbaldéhyde ferrocénique racémique (R/S)-III-4. Ce qui nous a amené à adapter cette méthode à d'autres ligands substitué en position 1,1' du type P,N (III-8) et du type N,N (III-10) mais en utilisant comme produits de départ le III-7 et III-9 respectivement , ce qui pourrait nous ouvrir d'autres perspectives de synthèse notamment en changeant ou introduisant d'autres motifs.

Un cinquième ligand dithionophosphine thiophosphine ferrocénique de chiralité planaire (R/S)-III-12 du type P, S, P à été synthétisé à partir d'un produit intermédiaire (R/S)-III-11, d'après une voie qui n'a jamais été décrite jusqu'à présent dans la littérature ce qui nous a donné l'idée d'essayer de reproduire ce schéma et de le valider.

Tous les ligands et produits intermédiaires décrits dans ce chapitre à savoir :

- ✓ **(R/S)-III-2:** (R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthyl amine
- ✓ **(R/S)-III-5(a):** (R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine
- ✓ **(R/S)-III-5(b):** (R/S)- 2,2- benzyl phényl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine
- ✓ **III-8:** 1',2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine
- ✓ **III-10:** 1,1'-bis(2- diméthyl méthylène hydrazine) ferrocène
- ✓ **(R/S)-III-11:** (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocenyl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate
- ✓ **R/S)-III-12:**(R/S)-1,2-diphénylthiophosphino, 2-(2-diphényldithiophosphinatométhyl) ferrocène

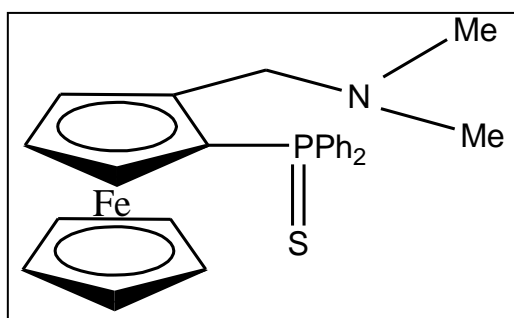
Ont été structurellement caractérisés par : RMN multinoyaux : ^1H , ^{13}C , ^{31}P , spectroscopie de masse à haute résolution ESI+, et diffraction des rayons X sur monocristal.

III-6- Partie expérimentale du chapitre III:

(R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthyl amine



(R/S)-III-2



Dans un Shlenk, sous argon, sont introduits 13,5g (55,6mmol) de N,N diméthylaminométhyl ferrocène **III-1** dans 80ml d'éther distillé la solution est refroidie à - 85°C puis 42ml(1,6M) d'une solution de n-buthyllinium dans l'hexane est ajoutée lentement, laisser sous agitation pendant 3h à RT . La solution est de nouveau refroidie à - 85°C et 27ml (97,2mmol) de chlorures de diphénylphosphine distillée sont ajoutés. La phase organique est extraite, séchée et filtrée. Au solide obtenu, 1,7gr (53mmol) de soufre dans 100ml de dichlorométhane sont ajoutés et la solution est alors portée au reflux du dichlorométhane pendant 2h sous argon. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie flash (Rdt=98%).

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$:7.77-7.28 (m,10H, PPh_2),4.57- 4.2 (m, 8H, Cp et subst. Cp), 3.52 (d, $J=12,5$,2H, CH_2),1.24 (s, 6H, CH_3).

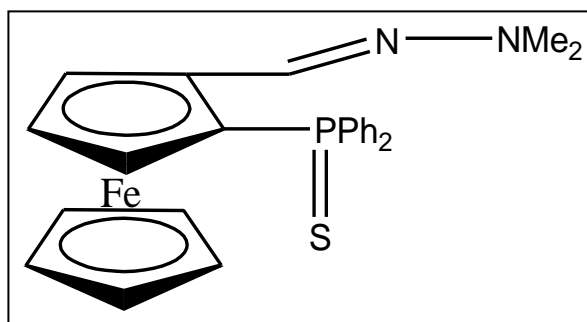
RMN ^{31}P (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$:41.89 (PPh_2).

(R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine



(R/S)-III-5(a)



Dans un Shlenk, sous argon, sont introduits 180 mg (0,417 mmol) de (2-diphénylthiophosphino)-ferrocénecarboxaldéhyde **(R/S)-III-4** et 250mg (2,08mmol) de sulfate de magnésium MgSO_4 dissout dans 5ml de dichlorométhane anhydre, puis 1,50 μl de diméthylhydrazine sont ajoutés, le mélange réactionnel est ainsi laissé sous agitation à RT toute la nuit. Le produit brut est alors filtré et purifié par chromatographie flash.

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 7.97 (s, 1H, CH), 7.84 (m, 2H, PPh_2), 7.65-7.35 (m, 8H, PPh_2), 5.14 (m, 1H, subst. Cp), 4.42 (m, 1H, subst. Cp), 4.34 (s, 5H, Cp), 3.82 (m, 1H, subst. Cp), 2.76 (s, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3):

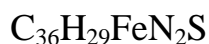
$\delta(\text{ppm})$: 135.1 (d, $J_{\text{Cp}}=87.2\text{Hz}$, quat. PPh_2), 133.5 (d, $J_{\text{Cp}}=85\text{Hz}$, quat. PPh_2), 132.8 (s, CH), 132.1 (d, $J_{\text{Cp}}=10.8\text{Hz}$, PPh_2), 131.9 (d, $J_{\text{Cp}}=10.7\text{Hz}$, PPh_2), 131.4 (d, $J_{\text{Cp}}=2.9\text{Hz}$, PPh_2), 131.1 (d, $J_{\text{Cp}}=2.9\text{Hz}$, PPh_2), 128.3 (d, $J_{\text{Cp}}=12.5\text{Hz}$, PPh_2), 128.1 (d, $J_{\text{Cp}}=12.4\text{Hz}$, PPh_2), 87.6 (d, $J_{\text{Cp}}=10.5\text{Hz}$, quat. Cp), 75.1 (d, $J_{\text{Cp}}=12.1\text{Hz}$, subst. Cp), 73.7 (d, $J_{\text{Cp}}=94.2\text{Hz}$, quat. Cp), 71.2 (s, Cp), 70.1 (d, $J_{\text{Cp}}=10.4\text{Hz}$, subst. Cp), 69.0 (d, $J_{\text{Cp}}=8.9\text{Hz}$, subst. Cp), 43.2 (s, CH_3).

RMN ^{31}P (300MHz, CDCl_3):

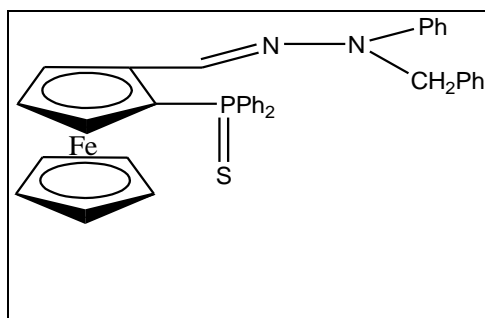
$\delta(\text{ppm})$: 41.9 (PPh_2).

HR MS (ESI+): 473.0897 (100%, 473.0904 for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{PS}$: M+H).

**(R/S)- 2,2- benzyl phényl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène)
méthylène hydrazine**



(R/S)-III-5(b)



Dans un Shlenk, sous argon, sont introduits 150 mg (0,35 mmol) de (2-diphénylthiophosphino)-ferrocénecarboxaldéhyde **(R/S)-III-4**, 500mg (4,15 mmol) de sulfate de magnésium MgSO_4 dissout dans 5ml de dichlorométhane anhydre et 4ml de triméthyl triamide, puis 200mg de chlorhydrate de benzylphénylhydrazine sont ajoutés, le mélange réactionnel est ainsi laissé sous agitation à RT toute la nuit. Le produit brut est alors filtré et purifié par chromatographie flash.

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 8.22 (s, 1H, CH), 7.80 (m, 2H, Ph), 7.65-7.35 (m, 17H, Ph), 6.63 (m, 1H, Ph), 5.28 (m, 1H, subst. Cp), 5.12 (d, AB system, $J=17.7\text{Hz}$, 1H, CH_2), 4.44 (m, 1H, subst. Cp), 4.13 (s, 5H, Cp), 3.82(m, 1H, subst. Cp).

RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 148.0 (s, quat. Ph), 135.7 (s, quat. Ph), 135.1 (d, $J_{\text{Cp}}=87\text{Hz}$, quat. PPh_2), 133.3 (d, $J_{\text{Cp}}=85.9\text{Hz}$, quat. PPh_2), 132.4 (s, CH), 132.1 (d, $J_{\text{Cp}}=10.8\text{Hz}$, PPh_2), 131.7 (d, $J_{\text{Cp}}=10.7\text{Hz}$,

Chapitre III. Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés

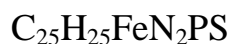
PPh₂), 131.3 (d, J_{Cp}=2.9Hz, PPh₂), 131.1(d, J_{Cp}=2.9Hz, PPh₂), 129.2(s, Ph), 128.5(s, Ph),128.3 (d, J_{Cp}=12.5Hz, PPh₂),128.0 (d, J_{Cp}=12.4Hz, PPh₂), 127.2(s, Ph), 126.9(s, Ph), 120.0(s, Ph), 114.3(s, Ph), 86.8 (d, J_{Cp}=10.5Hz, quat. Cp),75.2 (d, J_{Cp}=11.9Hz, subst. Cp),73.9 (d, J_{Cp}=94.0Hz, quat. Cp),71.2 (s, Cp), 70.4 (d, J_{Cp}=10.3Hz, subst. Cp), 69.4 (d, J_{Cp}=8.8Hz, subst. Cp),49.7 (s, CH₂).

RMN ³¹P (300MHz, CDCl₃):

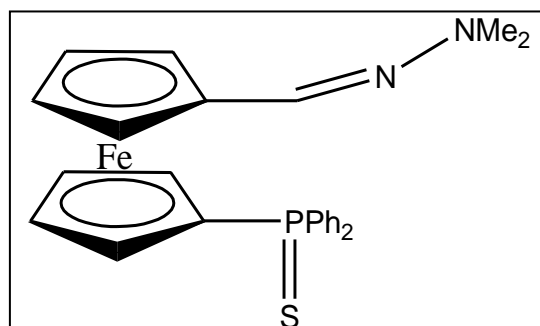
δ(ppm):41.4 (PPh₂).

HR MS (ESI+): 611.1370 (100%, 611.1373 for C₃₆H₃₂N₂P SFe: M+H).

1', 2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine



III-8



Dans un Shlenk, sous argon, sont introduits 66 mg (0,153 mmol) de (1'-diphénylthiophosphino)-ferrocénecarboxaldéhyde **III-7** et 200mg (1,66mmol) de sulfate de magnésium MgSO_4 dissout dans 5ml de dichlorométhane anhydre, puis 100 μl de diméthylhydrazine sont ajoutés, le mélange réactionnel est ainsi laissé sous agitation à RT toute la nuit. Le produit brut est alors filtré et purifié par chromatographie flash, notre isomère est élué dans la deuxième fraction.

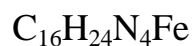
RMN ^1H (400MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 6.93 (s, 1H, CH), 7.77-7.71 (m, 2H, PPh_2), 7.49-7.41 (m, 8H, PPh_2), 4.57 (m, 1H, subst. Cp), 4.49 (m, 1H, subst. Cp), 4.36 (s, 5H, Cp), 4.2 (m, 1H, subst. Cp), 2.79 (s, 6H, CH_3).

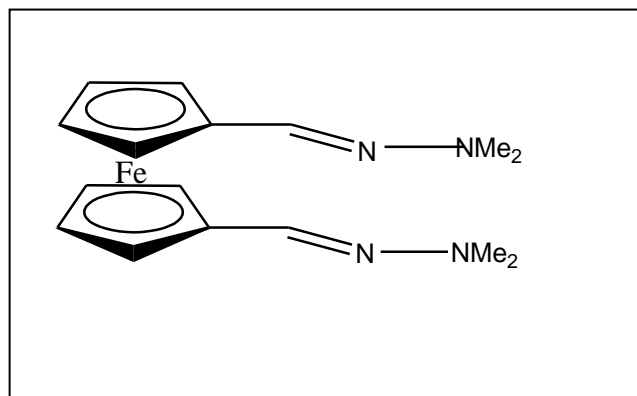
RMN ^{31}P (400MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 41.6 (PPh_2).

1,1'-bis (2- diméthyl méthylène hydrazine) ferrocène



III-10



Dans un Shlenk, sous argon, sont introduits 115 mg (0,35 mmol) de 1,1'-dicarboxaldéhyde ferrocène **III-9** et 625 mg (5,19 mmol) de sulfate de magnésium MgSO_4 dissout dans 10 ml de dichlorométhane anhydre, puis 375 μl (2 équivalents) de diméthylhydrazine sont ensuite ajoutés, le mélange réactionnel est ainsi laissé sous agitation à RT toute la nuit. Le produit brut est alors filtré et purifié par chromatographie flash.

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 7.00 (s, 2H, CH), 4.44 (t, $J=1.8\text{Hz}$, 4H, Cp), 4.14 (t, $J=1.8\text{Hz}$, 4H, Cp), 2.81 (s, 12H, CH_3).

RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3):

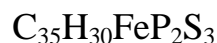
$\delta(\text{ppm})$: 133.6 (s, CH), 83.5 (s, quat. Cp), 69.6 (s, subst. Cp), 67.3 (s, subst. Cp), 43.2 (s, CH_3).

HR MS (ESI+): 327.1266 (100%, calc. 327.1272 for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Fe}$: M+H).

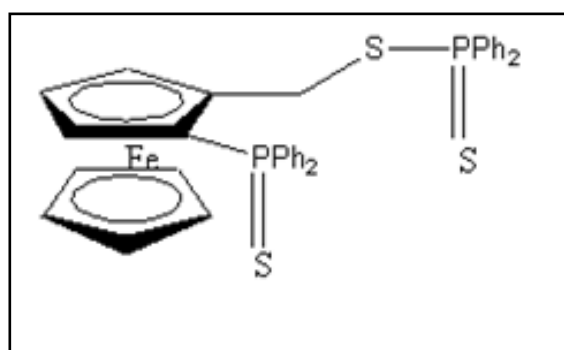
Résolution structurale:

L'atome d'azote N(14) de la molécule A montre un ellipsoïde de vibration thermique très allongé suggérant l'existence d'un désordre. En dédoublant cet atome d'azote sur deux positions on obtient un meilleur affinement et des ellipsoïdes pour l'azote de taille raisonnable. L'occupation des deux sites est dans le rapport 2/3. L'affinement de ce désordre a été conduit en utilisant les outils disponibles dans le programme SHELXL-97.

**(R/S)-1, 2-diphénylthiophosphino – 2(2-diphényldithiophosphinatométhyl)
ferrocène**



(R/S)-III-12



Dans un Shlenk, sous argon, est introduit le (R/S)(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocenyl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate [$Fe(C_5H_5)(C_{20}H_{22}NPS)$]/($C_{12}H_{10}PS_2$) **(R/S)-III-12** dissout dans 5 ml de Toluène, la solution obtenue, est portée au reflux sous agitation toute la nuit.

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃)

δ(ppm): 7.8-7.7 (m, 8H, Ph), 7.5-7.4 (m, 12H, Ph), 4.87 (dd, $J_{HH} = 13.2\text{Hz}$, $J_{HP} = 14.0\text{Hz}$, CH₂), 4.52 (m, 1H, subst. Cp), 4.290 (s, 5H, Cp), 4.289 (d, $J_{HH} = 13.2\text{Hz}$, CH₂), 4.16 (m, 1H, subst. Cp), 3.78 (m, 1H, subst. Cp).

RMN¹³C (500 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 134.7 (d, $J_{CP} = 87.0\text{Hz}$, quat. PPh₂), 134.5 (d, $J_{CP} = 85.1\text{Hz}$, quat. PPh₂), 134.4 (d, $J_{CP} = 84.0\text{Hz}$, quat. PPh₂), 133.4 (d, $J_{CP} = 82.7\text{Hz}$, quat. PPh₂), 132.3 (d, $J_{CP} = 10.6\text{Hz}$, PPh₂), 132.0 (d, $J_{CP} = 10.8\text{Hz}$, PPh₂), 131.7 (d, $J_{CP} = 3\text{Hz}$, PPh₂), 131.65 (d, $J_{CP} = 11\text{Hz}$, PPh₂), 131.6 (d, $J_{CP} = 3\text{Hz}$, PPh₂), 131.39 (d, $J_{CP} = 3\text{Hz}$, PPh₂), 131.37 (d, $J_{CP} = 11\text{Hz}$, PPh₂), 131.34 (d, $J_{CP} = 3\text{Hz}$, PPh₂), 128.6 (d, $J_{CP} = 13.3\text{Hz}$, PPh₂), 128.21 (d, $J_{CP} = 13.4\text{Hz}$, PPh₂), 128.19 (d, $J_{CP} = 12\text{Hz}$,

Chapitre III. Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés

PPh₂), 128.1 (d, J_{CP} =12.4Hz, PPh₂), 88.6 (dd, J_{CP} =12.0 and 5.4 Hz, quat. Cp), 74.6(d, J_{CP} =11.7 Hz, 2 C subst. Cp), 73.9(d, J_{CP} =97Hz, quat. Cp), 71.0(s, Cp), 69.4 (d, J_{CP} =10.3Hz, subst. Cp), 30.6 (s, CH₂).

RMN ³¹P (500 MHz, CDCl₃):

δ(ppm):63.9 (SP(S)Ph₂), 40.8 (FcP(S)Ph₂).

HR MS (ESI+): 664.1286 (100%, 664.033 for C₃₅H₃₀P₂S₃Fe: M).

III-7- Références:

- [1] a) Togni, A., Hayashi, T., *Ferrocenes*, VCH: Weinheim, **1995**.
- b) Colacot, T., *J.Chem Rev.* **2003**, 103, 3101-3118
- c) Atkinson, R.C.J., Gibson, V.C., Long, N.J., *Chem Soc. Rev.* **2004**, 33, 313-328.
- [2] Brégeault, J.M., *Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition* Masson, Paris p. 1992.
- [3]. a) Rollas, S., Kucukguzel, S. G., *Molecules.* **2007**, 12, 1910.
- b) Chimenti, F., Maccioni, E., Secci, D., Bolasco, A., Chimenti, P., Granese, A., Befani, O., Turini, P., Alcaro, S., Ortuso, F., Cardia, M. C., Distinto, S. J., *Med. Chem.* **2007**, 50, 707.
- c) Mao, J., Wang, Y., Wan, B., Kozikowski, A. P., Franzblau, S. G., *Chem. Med. Chem.* **2007**, 2, 1624.
- d) Andreani, A., Burnelli, S., Granaiola, M., Leoni, A., Locatelli, A., Morigi, R., Rambaldi, M., Varoli, L., Calonghi, N., Cappadone, C., Farruggia, G., Zini, M., Stefanelli, C., Masotti, L., Radin, N.S., Shoemaker, R. H., *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 809.
- e) Noulisri, E., Richardson, R., Lerdwana, S., Fucharoen, S., Yamagishi, T., Kalinowski, D. S., Pattanapanyasat, K., *Am. J.Hematology* **2009**, 84, 170.
- f) Vicini, P., Incerti, M., Doytchinova, I. A., Colla, P., Busonera, B., Loddo, R., *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, 41, 624.
- [4]. a) Barbazan, P., Carballo, R., Covelo, B., Lodeiro C., Lima, J. C., Vazquez-Lopez, E. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2713.
- b) Banerjee, S., Mondal, S., Chakraborty, W., Sen, S., Gachhui, R., Butcher, R. J., Slawin, A. M. Z., Mandal, C., Mitra, S., *Polyhedron.* **2009**, 28, 2785.
- c) Ghavtadze, N., Frohlich, R., Wurthwein, E.-U., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3656.
- d) Inamoto, K., Katsuno, M., Yoshino, T., Arai, Y., Hiroya, K., Sakamoto, T., *Tetrahedron.* **2007**, 63, 2695.
- e) Dang, T. T., Dang, T. T., Langer, P., *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3591.

f) Sridharan, V., Perumal, P. T., Avendano, C., Menendez, J. C., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1351.

g) Colotta, V.; Catarzi, D.; Varano, F.; Capelli, F.; Lenzi, O.; Filacchioni, G.; Martini, C.; Trincavelli, L.; Ciampi, O.; Pugliese, A. M.; Pedata, F.; Schiesaro, A.; Morizzo, E.; Moro, S. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 4061.

h) Filak, L.; Rokob, T. A.; Vasko, G. A.; Egyed, O.; Gomory, A.; Riedl, Z.; Hajos, G. J. *Org. Chem.* **2008**, *73*, 3900.

i) El-Gendy, A.A.; Said, M. M.; Ghareb, N.; Mostafa, Y. M.; El-Ashry, E. S. H. *Arch. Pharm. Chem. Life.Sci.* **2008**, *341*, 294.

j) Huang, K. H.; Veal, J. M.; Fadden, R. P.; Rice, J. W.; Eaves, J.; Strachan, J.-P.; Barabasz, A. F.; Foley B. E.; Barta, T. E.; Ma, W.; Silinski, M. A.; Hu, M.; Partridge, J. M.; Scott, A.; DuBois, L. G.; Freed, T.; Steed, P. M.; Ommen, A. J.; Smith, E.D.; Hughes, P. F.; Woodward, A. R.; Hanson, G. J.; McCall, W. S.; Markworth, C. J.; Hinkley, L.; Jenks, M.; Geng, L.; Lewis, M.; Otto, J.; Pronk, B.; Verleysen, K.; Hall, S. E. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 4288.

[5] Belskaya, Nataliya. P., Dehaen, Wim., Bakulev, Vasilii. A., *Revue ARKIVOC.* **2010**, (i) 275-332

[6] Hadrot, S., Développements méthodologiques dans la chimie des hydrazones et des isonitriles, thèse de doctorat école polytechnique, **2010**, p 2- 3.

[7] Job, A. ; Janeck, C. F. ; Bettray, W. ; Peters, R. ; Enders, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2253.

[8] a) Denmark, S. E. ; Weber, T. ; Piotrowski, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2224.

b) Enders, D. ; Tiebes, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *2*, 173.

c) Enders, D. ; Chelain, E. ; Raabe, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 299.

[9] Cook, G. R. ; Maity, B. C. ; Kargbo, R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1741.

[10] Cook, G. R. ; Kargbo, R. ; Maity B. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2767.

[11] Kobayashi, S. ; Ogawa, C. ; Konishi, H. ; Sugiura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6610 ; Fernandez, I. ; Valdivia, V. ; Gori, B. ; Alcudia, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1307.

[12] Nakamura, M. ; Hatakeyama, T. ; Hara, K. ; Fukudome, H. ; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14344.

[13] Keith, J. M. ; Jacobsen, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 153.

[14] a) El Khadem, H. ; El-Shafei, Z. M. ; Mohammed-Ali, M. M. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1565 ; Sharma, S. D. ;

b) Pandhi, S. B. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2196.

- [15] Kaiser, E. M. ; Henoch, F. E. ; Hauser, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7287.
- [16] Dang, T. T. ; Albrecht, U. ; Gerwien, K. ; Siebert, M. ; Langer, P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2293.
- [17] Ried, W. ; Keil, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *616*, 108.
- [18] Brehme, R., *Tetrahedron* **1976**, *32*, 731.
- [19] Brehme, R., *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1131.
- [20] Brehme, R., *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1159.
- [21] Kamitori, Y. ; Hojo, M. ; Masuda, R. ; Fujitani, T. ; Ohara, S. ; Yokoyama, T., *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 129.
- [22] Enders, D. ; Fey, P. ; Kipphardt, H. *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173.
- [23] a) Lassaletta, J. M. ; Fernandez, R. ; Martin-Zemora, E. ; Diez, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7002 ;
b) Lassaletta, J. M. ; Fernandez, R. ; Martin-Zemora, E. ; Diez, E. ; Gasch, C ; Llera, J. M. ; Vazquez, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5144.
- [24] Enders, D. ; Lassaletta, J. M. ; Fernandez, R. ; Vazquez, J. ; Prieto, A. *Chem. Commun.* **2002**, 498.
- [25] Fernandez, R. ; Gasch, C. ; Lassaletta, J. M. ; Llera, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 471.
- [26] Lassaletta, J. M. ; Fernandez, R. ; Martin-Zemora, E. ; Pareje, C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5201.
- [27] Enders, D. ; Lassaletta, J. M. ; Fernandez, R. ; Martin-Zemora, E. ; Diez, E. ; Munoz, J. M. ; Pappalardo, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6329.
- [28] Wu, Anna M.; Senter, Peter D., *Nature Biotechnology* (Nature Publishing Group). **2005**, *23* (9): 1137–1146.
- [29] Lazny, R.; Nodzewska, A. *Chemical reviews*, **2010**, *110* (3): 1386–1434.
- [30] a) Corey, E.; Enders, D., *Tetrahedron Letters*, **1976**, *17* (1): 3–3.
b) Corey, E. J.; Enders, D., *Chemische Berichte*, **1978**, *111*: 1337.
- [31] a) Enders, D.; Eichenauer, H., *Tetrahedron Letters*, **1977**, *18* (23): 191–194.
b) Enders, D.; Fey, P.; Kipphardt, H., *Org. Synth.* **1987**, *65*: 173, *Coll. Vol.8*: 26
c) Enders, D.; Kipphardt, H.; Fey, P., *Org. Synth.* **1987**, *65*: 183, *Coll. Vol.8*: 403

[31] Almasi, L., Les composés thiophosphororganiques. Masson Paris. **1976**, p (6-7,38-39, 299-330).

[32] Shrader. Die Entwicklung Neuer Insektizider Phosphorsare-Ester. Verla chemie. Weinheim. **1963**.

[33] Newallis, Peter, E., Chupp, John P., Leo C.D. Groenweghe Thionophosphine Sulfides.I, preparation and use in the Friedel-Crafts reaction, **1962**, V27, p 3829-3831

[34] a) Malatesta, L., Pissotti, R., Gazz. Chim.ital., **1946**. 76, 167.

b) Malatesta, L., Gazz. Chim.ital., **1947**,77,509.

[35] a) Hofman, W., Mahla, F., Ber., **1892**, 25, 2436.

b) Malatesta, L., Gazz. Chim.ital., **1947**, 77, 509.

[36] Mastryukova, T. A., Shipov, A. E., Kabachnik, M. I., Gen, J., Chem. URSS, **1961**, 31, 507.

[37] Higgins, W. A. , Vogel, P.W., Craig, W.G., J.Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 1864.

[38] Gobley. Compt. Rend. **1845**, 21-718

[39] Grayson, Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry. 4-Interscience Publ. New York, London, Sydney, **1967**, p. 23.

[40] Mata, Hernandez, Michales (1969). Science. **166**-122

[41] a) Polonovski. Colloques Nationaux du CNRS ; Composés organiques du Phosphore, Ed. CNRS **1966**, p. 23.

b) Khorana. Some Recent Development in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest. John Wiley Ltd. London. **1961**.

c) Cheymol. Colloques Nationaux du CNRS ; Composés organiques du Phosphore, Ed. CNRS , **1970**, p. 367.

- [42] Hayashi, T., Mise, T., Fukushima, M., Kagotani, M., Nagashima, N., Hamada, Y., Matsumoto, A., Kawakami, S., Konishi, M., Yamamoto, K., Kumada, M., Bull Chem Soc Jpn, **1980**, 53:1138-1151
- [43] Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C., Manoury, E. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2297-2310.
- [44] Sharpless, K.B., Akashi, K., Oshima, K., Tetrahedron Lett, **1976**, 29:2503-2506
- [45] Petrovski, R. J., Synth. Commun., **2006**, 36, 1727-1734.
- [46] Iftime, G., Moreau-Bossuet, C., Manoury, E., Balavoine, G.A., Chem. Commun., **1996**, 527-528.
- [47] a) Ojima, I., (Ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- b) Tang, W., Zhang, X., *Chem.Rev.* **2003**, 103, 3029.
- c) Van Leeuwen, P. W. N. M., Kamer, P. C. J., Reek, J. N. H., Dierkes, P., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.
- [48] a) Togni, A., Venanzi, L. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 497.
- b) Fache, F., Schulz, E., Lorraine-Tommasino, M., Lemaire, M., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2159.
- [49] Balavoine, G.G.A., Dorsneau, G., Fillebeen-Khan, T., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 412, 381-382.
- [50] Štěpnička, P., Císařová, J., *Organometallics*, **2003**, 22, 1728-1740.
- [51] a) Alison, J. M. C., Stephenson, T. A. & Gould, R. O., *J. Chem. Soc.* **1971**, A, pp. 3690-3696.
- b) Fackler, J. P. Jr., Thompson, L. D., Lin, I. J. B., Stephenson, T. A., Gould, R. O., Alison, J. M. C. & Fraser, A. J. F., *Inorg.Chem.* **1982**, 21, 2397-2403.
- c) Silvestru, A., Haiduc, I., Toscano, R. A. & Breunig, H. J., *Polyhedron*, **1995**, 14, 2047-2033.

Chapitre IV
Étude de la coordination
de ligands ferrocéniques
à chiralité planaire
sur du palladium(II)

IV- Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II):

IV-1- Généralités :

Plusieurs complexes de palladium et de dérivés de diphénylphosphino ferrocènes fonctionnalisés, ont déjà été synthétisés par l'équipe Toulousaine et utilisés essentiellement comme catalyseurs chiraux¹, comme nous l'avons vu précédemment dans la revue bibliographique en :

- Substitution allylique asymétrique : des ligands ferrocéniques du type P.S² (ee>93%), type P.P³ (ee>65%), type P.O⁴(ee>77%).
- Méthoxycarbonylation asymétrique : des ligands ferrocéniques du type P.S⁵ (d.e>98%, ee>17%).
- Couplage de Suzuki Miyaura version asymétrique : des ligands ferrocéniques du type P.NHC⁶ (ee>42%).

Ces complexes sont générés *in situ* par addition rapide à température ambiante du ligand approprié sous forme racémique ou énantiomériquement pure au précurseur de palladium(II) approprié. Nous nous inspirant de leurs schémas de synthèse déjà testés et validés nous avons essayé de synthétiser de nouveaux complexes de palladium(II), ces complexes une fois obtenus, seront cristallisés, caractérisés par RMN multi noyaux et diffraction des RX sur monocristal.

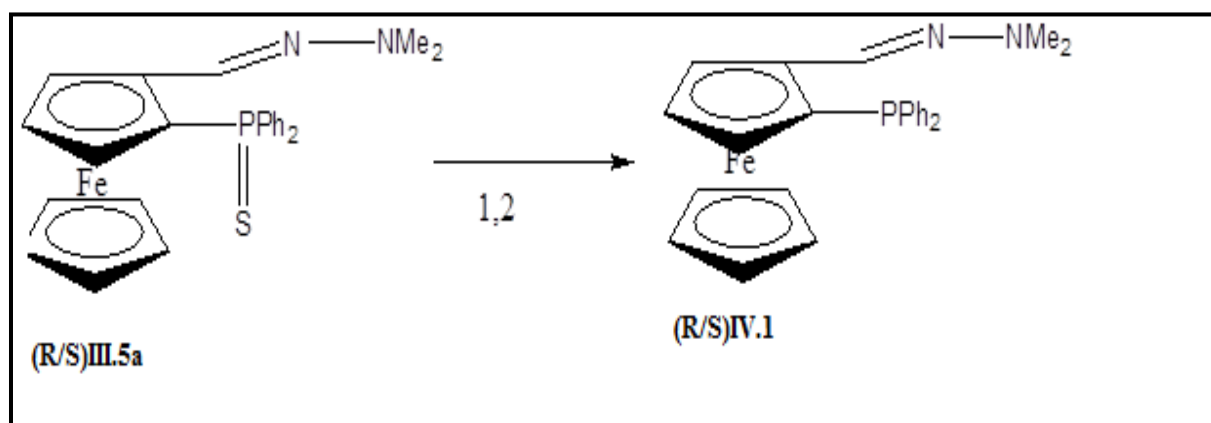
IV-2- Complexation du ligand ferrocénique phosphine hydrazone sur du palladium(II) :

Les ligands type PIII, N (Sp² ou Sp³) ont attiré beaucoup d'attention⁷ en formant des chélates cinétiquement stables particulièrement en substitution allylique cette stabilité augmente avec le remplacement d'un azote Sp³ par un autre Sp² donneur et autre modificateur chiral plus loin du site de coordination⁸

Ainsi, Les hydrazones ont été largement utilisés comme groupements fonctionnels pour catalyser et protéger les composés carbonyles, en effet les ligands chiraux à base d'azote et de phosphine introduisent un haut excès énantiomérique dans la réaction asymétrique de substitution allylique catalysée par le palladium ($ee > 95\%^8$, $ee > 98\%^9$, $ee > 92\%^{10}$), de même pour des ligands hydrazones ferrocènes ($ee > 84\%^{11}$, $ee > 92\%^{12}$).

IV-2-1- Déprotection du ligand (R/S)-III-5(a):

Nous avons essayé de désoufrer notre ligand (R/S)-III-5(a), suivant une procédure générale de désulfuration décrite dans la littérature⁴, mais que nous avons amélioré en le soumettant à des conditions plus dures, avec un excès de hexaméthylphosphinotriamide à 120°C toute la nuit. Nous avons pu ainsi obtenir notre proligand (R/S)-IV-1 après purification par chromatographie flash sous argon sous forme d'une poudre jaune.



1) hexaméthylphosphinotriamide, 2) 120°C.

Schéma 1 : Synthèse du pro ligand (R/S)-IV-1

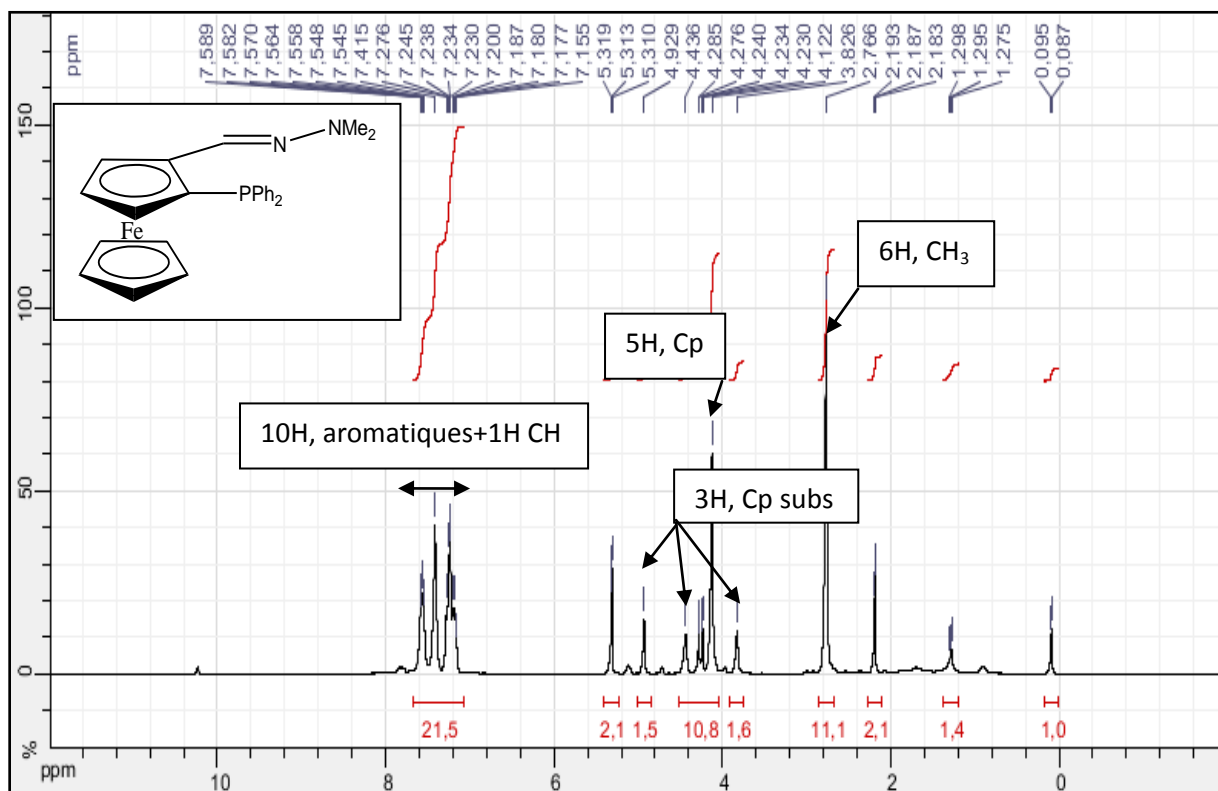
Bien que très sensible à l'air, nous avons pu isoler des monocristaux de cette structure et nous les avons caractérisé par RMN ¹H, ³¹P et diffraction des rayons X sur monocristal.

IV-2-2- Caractérisation du composé (R/S)-IV-1:

IV-2-2-1- RMN multi noyaux de (R/S)-IV-1:

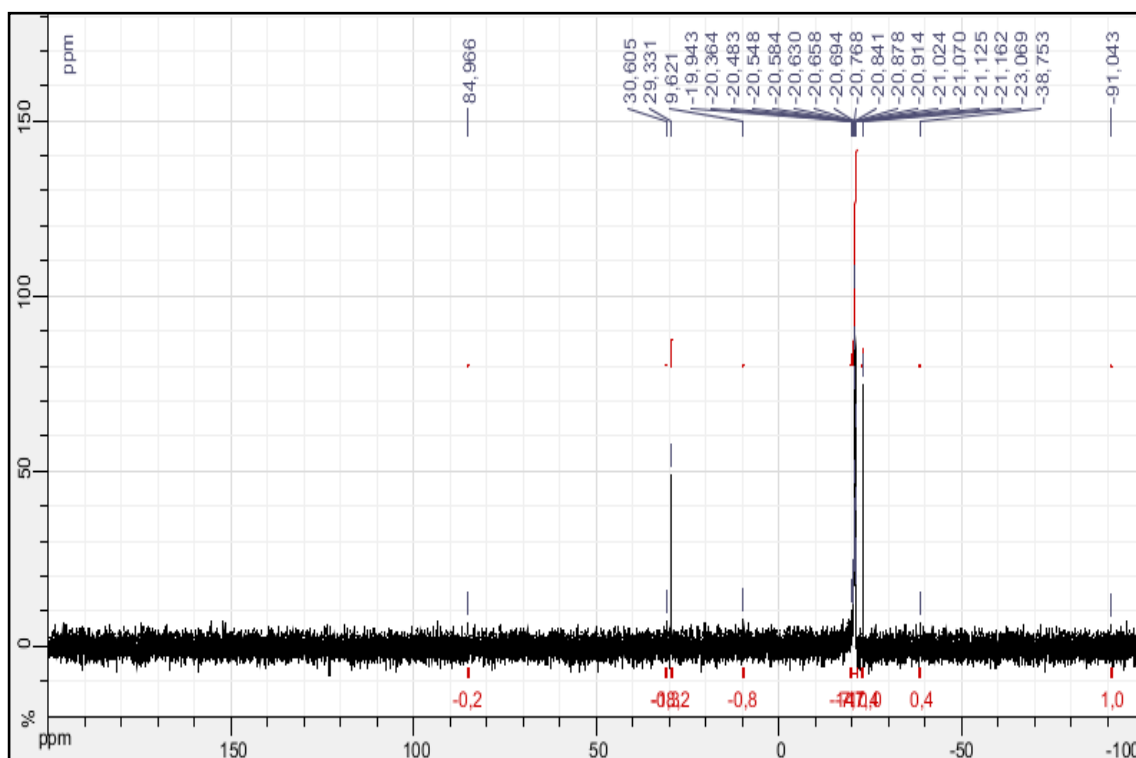
a) RMN ^1H de (R/S)-IV-1:

Les signaux donnés par le spectre, n'indiquent pas une grande différence dans le déplacement chimique des différents protons, il est toutefois à noter un léger déplacement d'environ -0.5ppm pour le proton HC-N en comparaison avec celui du composé (R/S)-III-5(a).



b) RMN ^{31}P de (R/S)-IV-1 :

Un grand déplacement chimique du signal de phosphore en comparaison avec le composé (R/S)-III-5(a), de $\delta=41.9\text{ppm}$ à $\delta= -21.4\text{ppm}$ vers les champs faibles, est à noter, indiquant le passage du phosphore de l'état pentavalent à l'état trivalent et confirmant ainsi sa désulfuration.



IV-2-2-2- Etude cristallographique du composé (R/S)-IV-1 :

Le cristal du composé (R/S)-IV-1, a été sélectionné et noyé dans une huile perfluorée pour le protéger de l'oxydation. Il est ensuite monté sur une plume et placé sous courant d'azote froid sur le diffractomètre Bruker APEXII.

La structure a été résolue à l'aide du programme SIR97 et affinée avec le programme SHELXL-97.

Tableau 1 : Données cristallographiques du composé (R/S)-IV-1:

Composé	(R/S)-IV-1
Diffractomètre	Bruker APEX2
Formule	C ₅₀ H ₅₀ Fe ₂ N ₄ P ₂
Poid moléculaire	880,58
Température, K	173(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, Å	11,065(5)
b, Å	11,256(5)
c, Å	17,790(5)
α , °	84,560(5)
β , °	88,966(5)
γ , °	79,133(5)
Volume, Å ³	2166,2(15)
Z	2
Densité (calc), Mg/m ³	1,350
Absorption, mm ⁻¹	0,783
F(000)	920
Taille du crystal, mm ³	0,38 x 0,25 x 0,11
Domaine en θ , °	1,15 à 27,4
Réflexions mesurées	76169
Réflexions uniques (R _{int})	9955 (0,0412)
“Completeness”, %	100,0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	0,7465 / 0,6214
Affinement	F ²
Données/paramètres	9955 / 0 / 527
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,041
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0,0404, 0,1018
R1, wR2 (toutes les données)	0,0540, 0,1153
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	1,525 / -0,613

Comme le montre la Figure 1, l'unité asymétrique contient deux molécules reliées par une liaison hydrogène faible C-H...N.

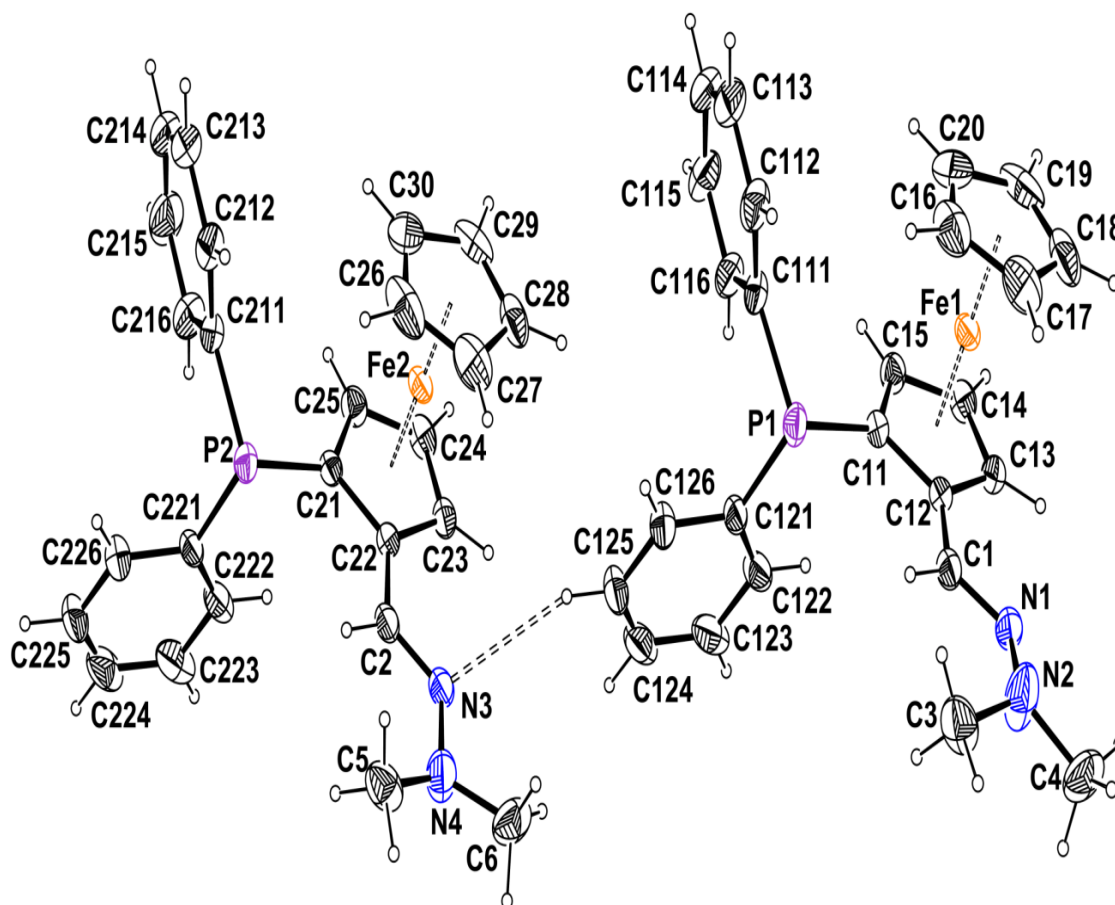


Figure 1: Vue de l'unité asymétrique faisant apparaître l'interaction entre les deux molécules avec le label des atomes. Les ellipsoïdes sont dessinés avec une probabilité de présence de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayons arbitraires.

Les deux molécules ont la même conformation et sont identiques comme le révèle la superposition représentée dans la Figure 2.

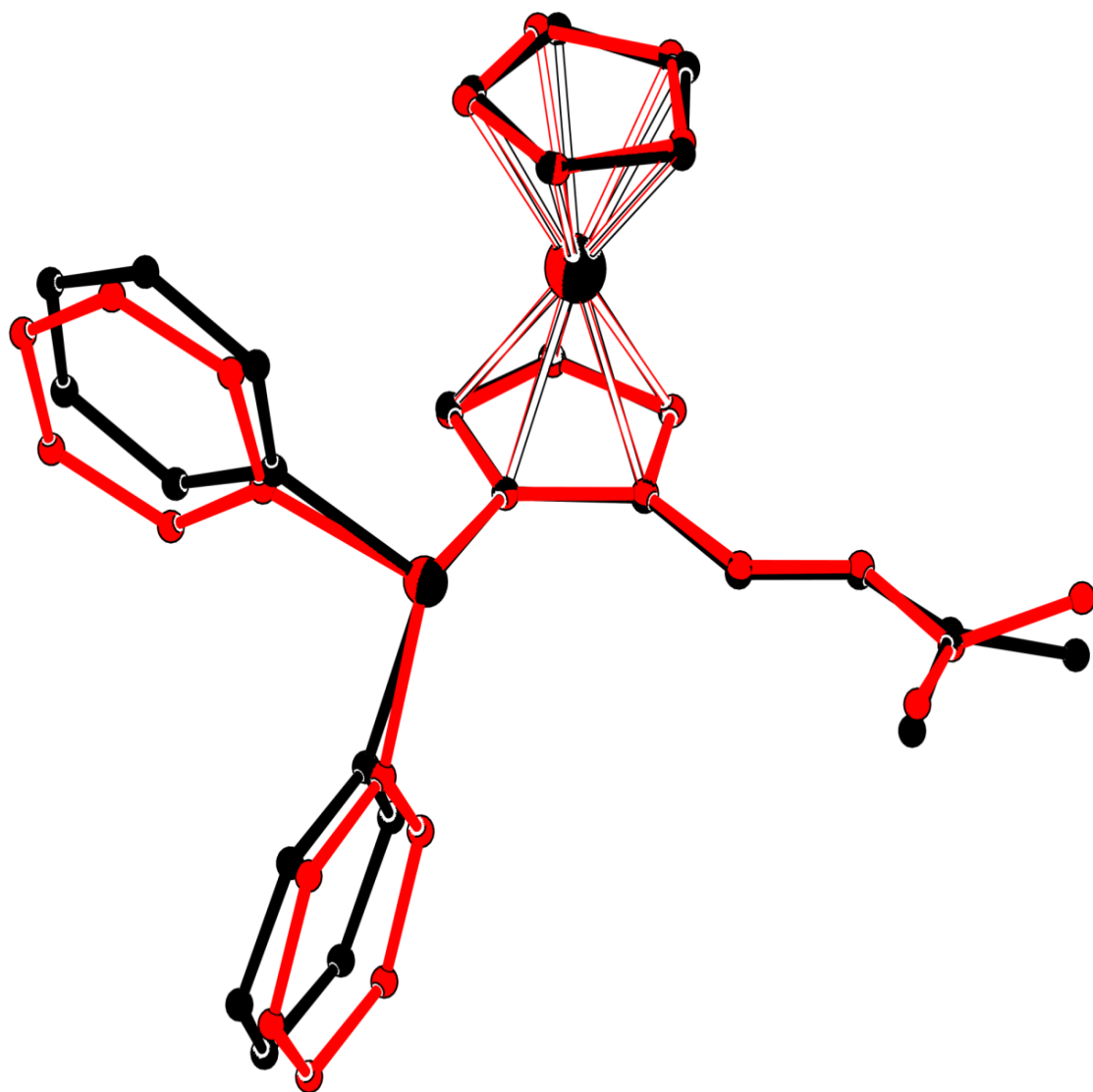


Figure 2 : Vue montrant la superposition des deux molécules (rouge et noire).

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

La désulfuration n'a pas vraiment modifié la géométrie de la molécule. Le tableau 2 suivant, regroupe une sélection de distances et d'angles dans les deux composés soufré et non soufré. On ne note pas de différence marquée, seules les valeurs des angles autour du phosphore sont significativement plus grandes pour le composé soufré que pour le composé désoufré.

Tableau 2 : Comparaison entre certaines distances (Å) et angles (°) des composés (R/S)-IV-1 et (R/S)-III-5(a)

	(R/S)-IV-1		(R/S)-III-5(a)
	Molécule A	Molécule B	
Fe(1)-Cg(1)	1,6432(12)	1,6454(12)	1,638(1)
Fe(1)-Cg(2)	1,6547(13)	1,6574(13)	1,653(1)
P(1)-C(1)	1,814(2)	1,813(2)	1,785(2)
P(1)-C(121)	1,835(2)	1,832(2)	1,808(2)
P(1)-C(111)	1,838(2)	1,838(2)	1,815(2)
N(1)-C(1)	1,283(3)	1,286(3)	1,267(3)
N(1)-N(2)	1,365(3)	1,359(3)	1,382(3)
N(2)-C(4)	1,427(3)	1,418(3)	1,435(3)
N(2)-C(3)	1,432(3)	1,457(3)	1,446(3)

Cg(1)-Fe(1)-Cg(2)	179,48(6)	179,56(6)	177,62(6)
C(1)-P(1)-C(12)	101,13(10)	101,17(10)	104,65(10)
C(1)-P(1)-C(11)	101,60(9)	101,15(10)	103,75(10)
C(12)-P(1)-C(11)	99,48(10)	99,12(10)	104,84(10)

C(1)-N(1)-N(2)	119,8(2)	121,35(19)	119,2(2)
N(1)-N(2)-C(4)	113,9(2)	114,8(2)	118,51(19)
N(1)-N(2)-C(3)	121,1(2)	119,6(2)	110,2(2)
C(4)-N(2)-C(3)	119,1(2)	118,1(2)	114,2(2)

Il est intéressant de regarder l'empilement des molécules suivant les axes cristallographiques. La projection le long de l'axe c sur le plan (a,b), fait ressortir que les entités ferrocéniques ainsi que le ligand phosphine se localisent dans des couches parallèles au plan (0 0 1). Ces couches coupent l'axe (b) en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. et prennent en sandwich les entités hydrazones qui se localisent dans des couches coupant l'axe (b) en 0 et 1 (Figure 3).

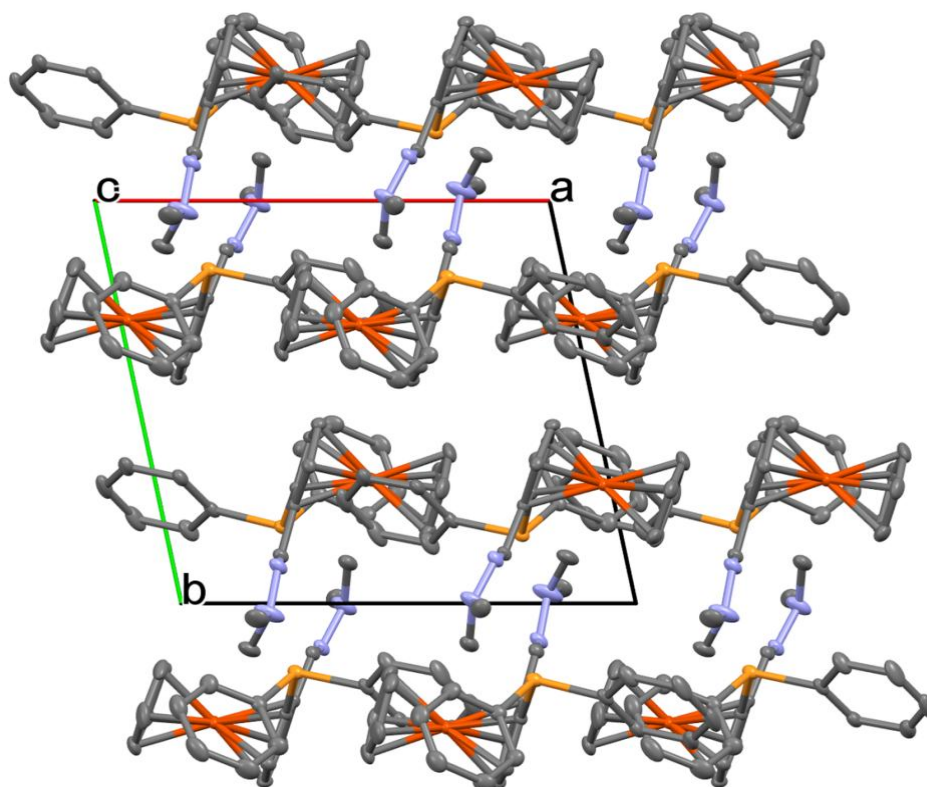


Figure 3 : Vue de l'empilement en projection sur le plan (a, b)

La vue de l'empilement en projection suivant l'axe (a) sur le plan (b,c), confirme bien les couches formées par les entités phosphine ferrocéniques qui coupent l'axe b en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Les ligands hydrazones étant pris en sandwich entre ces couches en $b=0$ et $b=1$.

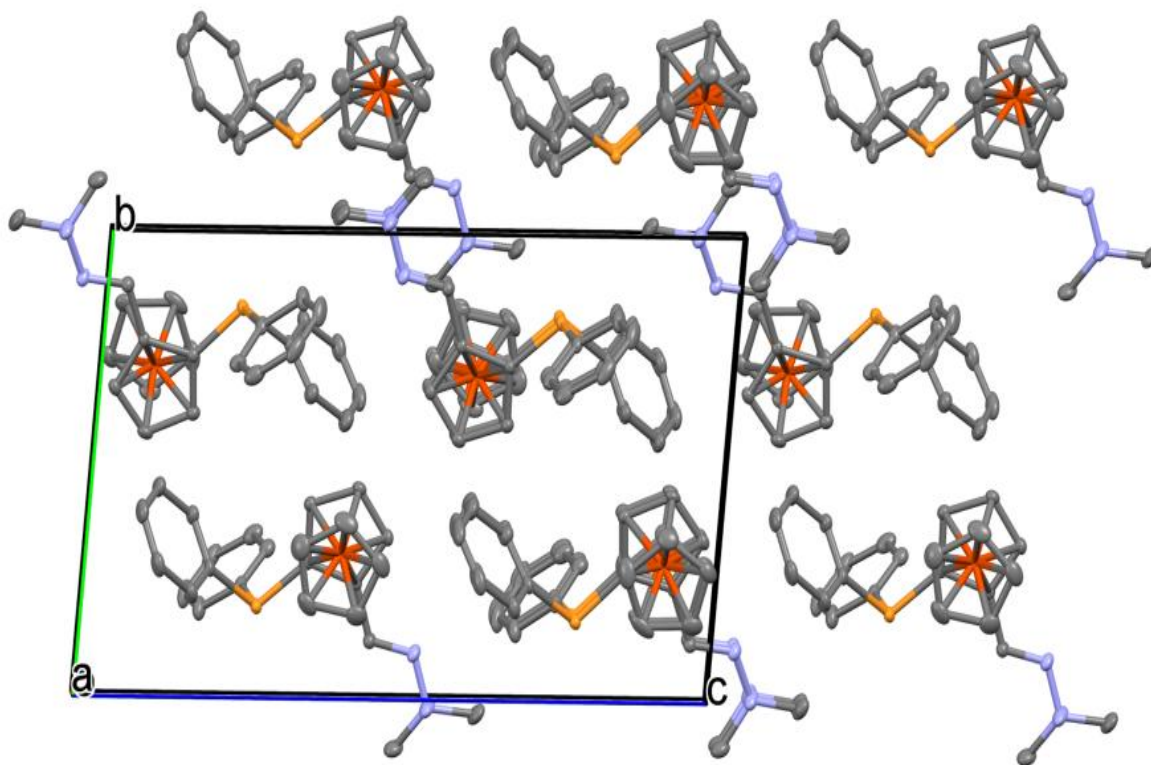


Figure 4: Vue en projection sur le plan (b ,c)

Les molécules se lient entre elles au travers de liaisons C-H...N qui engagent un carbone d'un cycle phényle et l'atome d'azote du groupement hydrazone de chaque molécule (Figure 5). La répétition de ces motifs, conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel qui se développe parallèlement au plan (0 1 0). (Tableau 3 ; figure 6).

Tableau 3 : Liaisons hydrogène C-H...N

	C-H(Å)	H...X(Å)	C...X(Å)	C-H...X(°)
C125—H125...N3	0,95	2,57	3,457 (3)	155
C113—H113...N3i	0,95	2,52	3,446 (3)	164
C213—H213...N1ii	0,95	2,56	3,439 (4)	153
C225—H225...N1iii	0,95	2,61	3,444 (3)	147

Codes de symétrie: (i) x-1, y, z; (ii) x, y, z-1; (iii) x+1, y, z-1

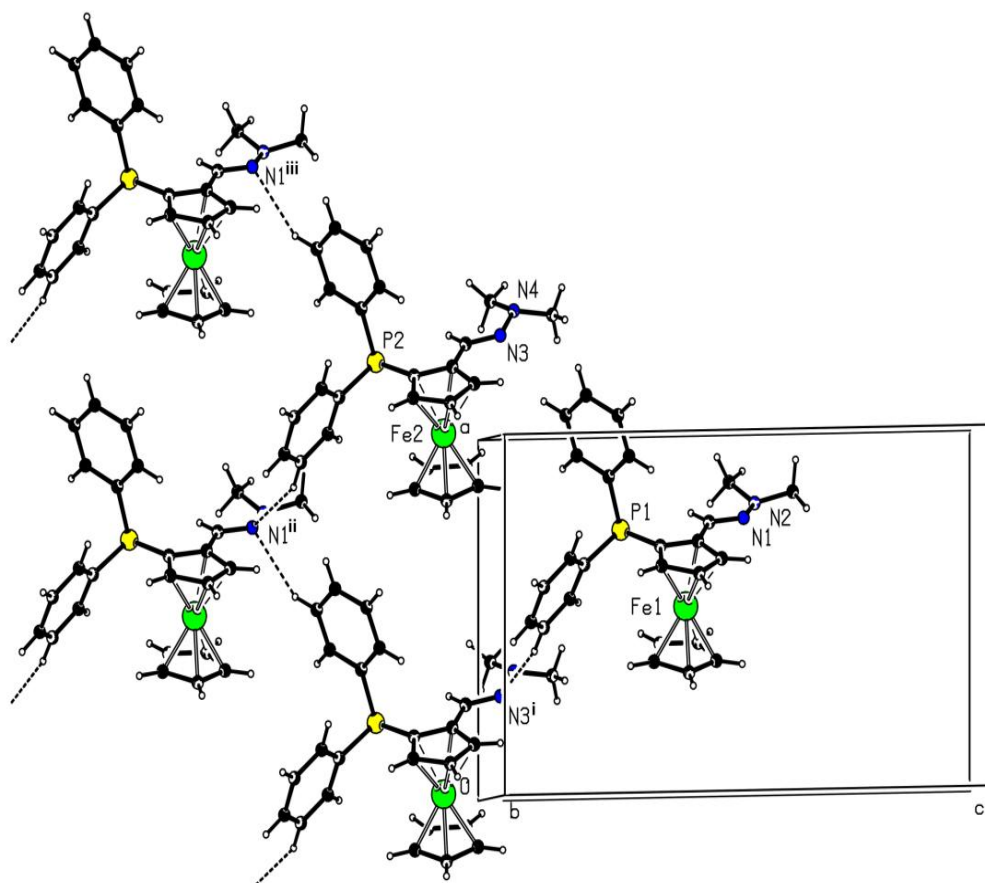


Figure 5 : Vue partielle montrant l'arrangement des liaisons hydrogènes C-H...N reliant les molécules du cristal

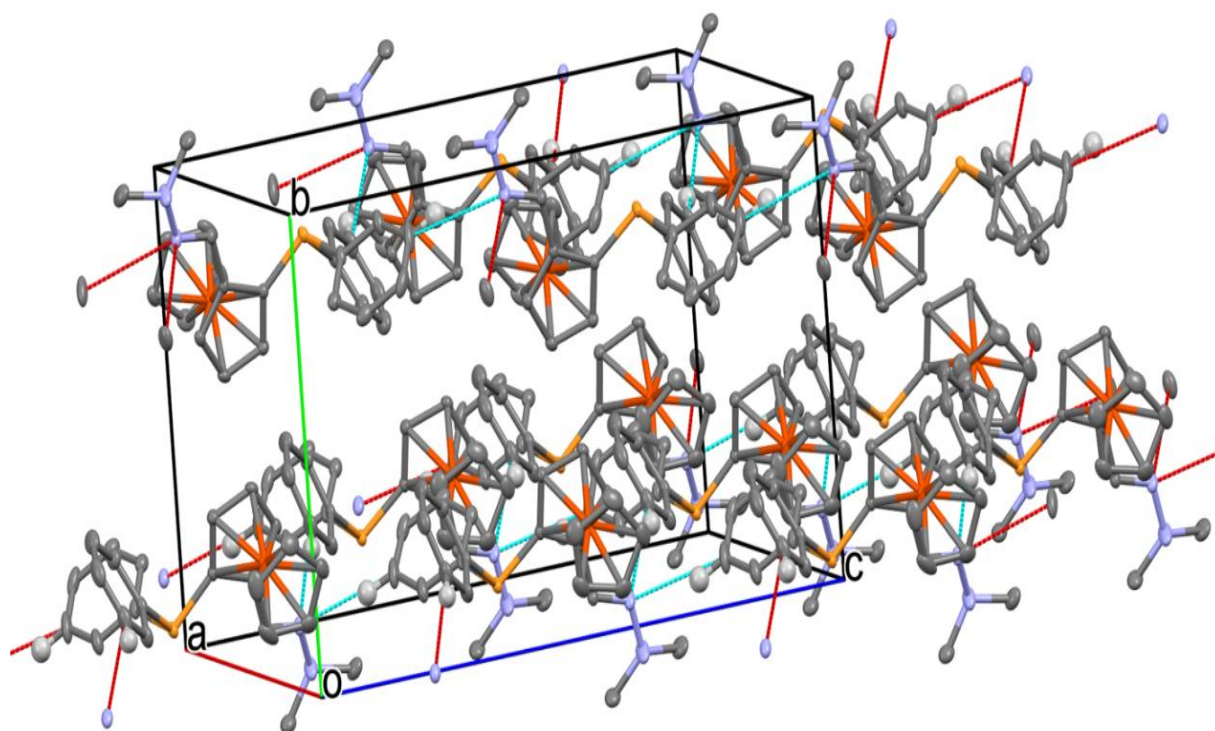
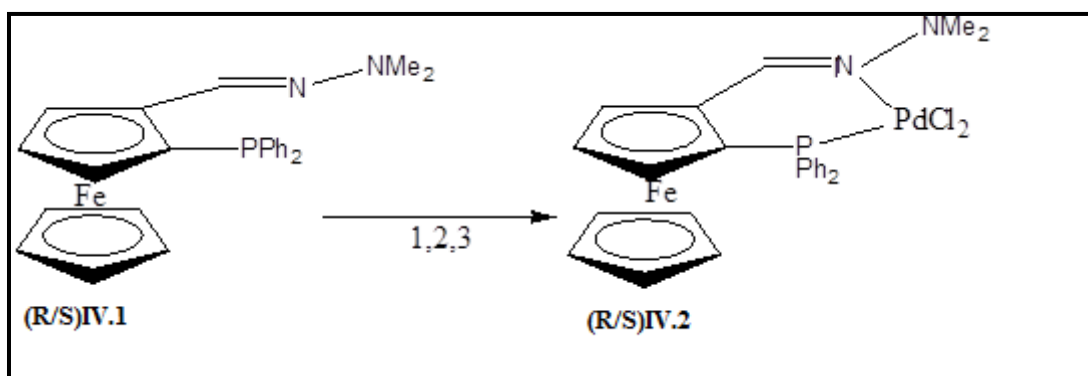


Figure 6 : Vue montrant la formation du réseau bidimensionnel.

IV-2-3- Synthèse et caractérisation du complexe (R/S)-IV-2 :

Ce complexe est obtenu par ajout rapide du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ à notre pro ligand purifié (R/S)-IV-1 dans les proportions 1 : 2 à 0°C , et laissé sous agitation pendant une demi-heure. Le complexe de palladium(II) (R/S)-IV-2 est alors obtenu sous forme d'une poudre rouge.



1 = $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 2 = CH_2Cl_2 , 3 = 0°C

Schéma 2 : Synthèse du complexe (R/S)-IV-2

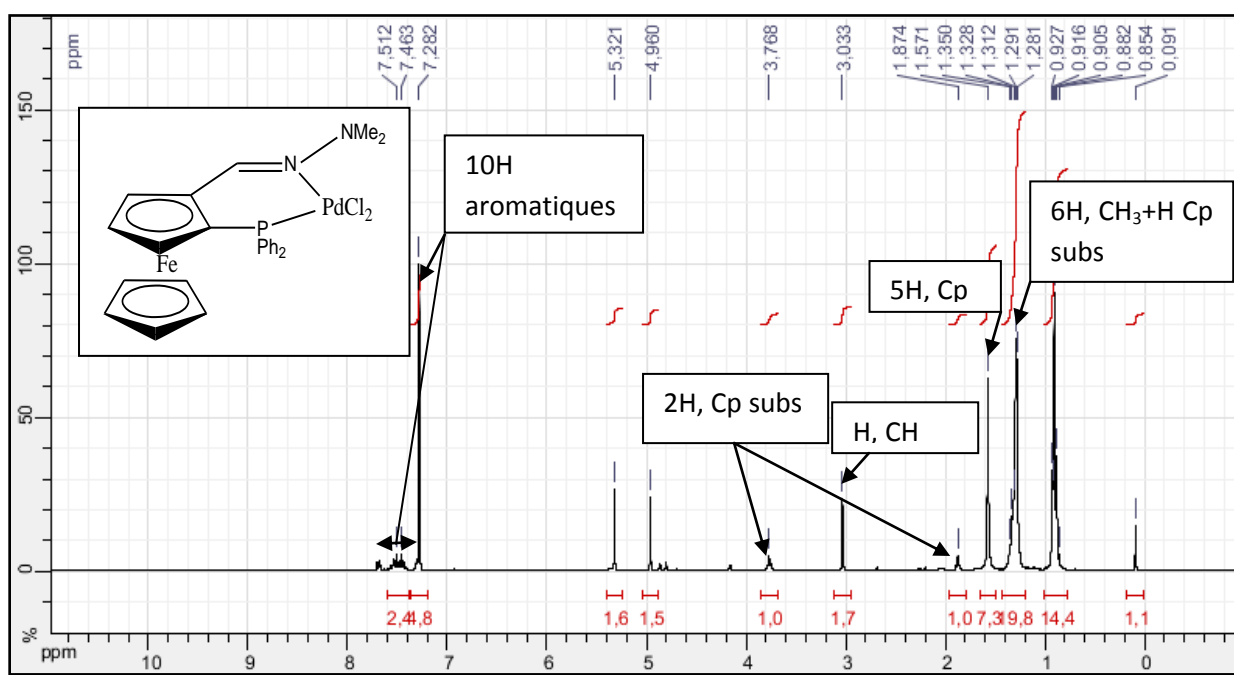
Le complexe (R/S)-IV-2 a été cristallisé par diffusion lente dans de l'héxane pour donner après quelques jours, des monocristaux sous forme d'aiguilles plutôt stables à l'air et que nous avons pu caractériser par RMN ^1H , ^{31}P multi noyaux et diffraction des rayons X sur monocristal.

IV-2-4- Caractérisation du complexe (R/S)-IV-2:

IV-2-4-1- RMN multi noyaux de (R/S)-IV-2:

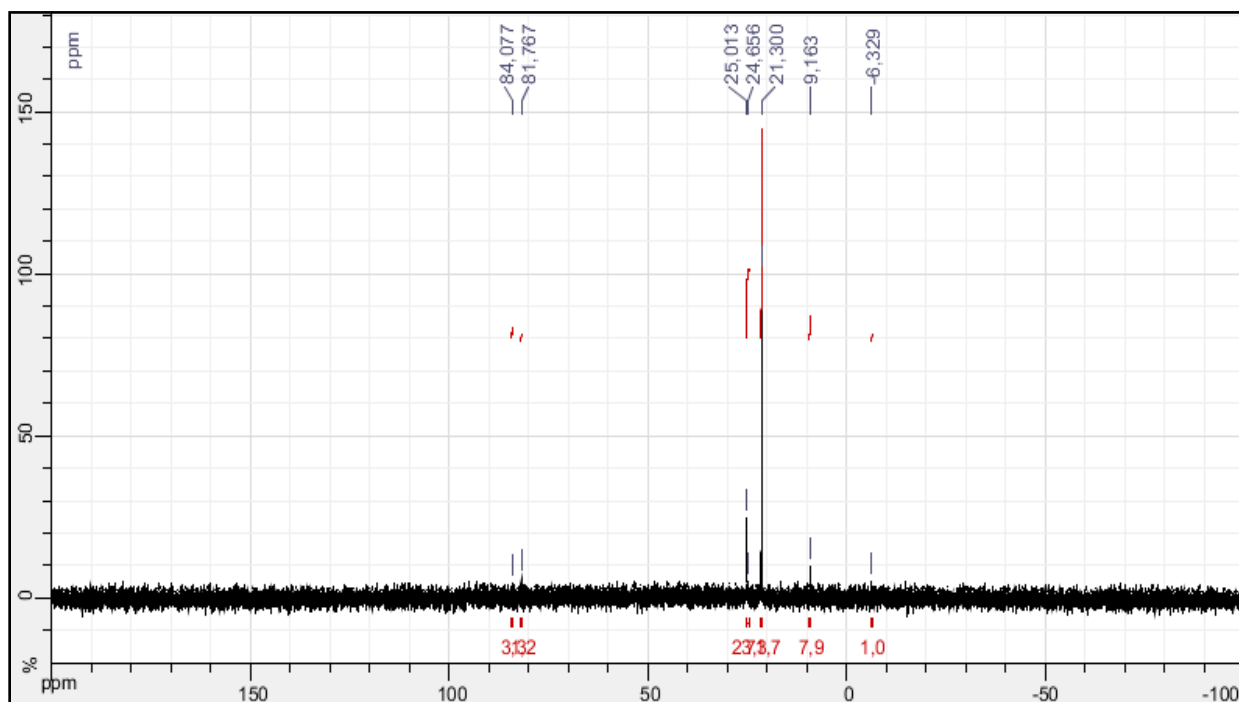
a) RMN ^1H de (R/S)-IV-2 :

Il semblerait que la coordination du ligand sur le palladium, ait eu un effet déblindant sur certains protons plutôt que d'autres, ces variations confirment la formation du complexe métallique.



b) RMN ^{31}P de (R/S)-IV-2 :

Le déplacement chimique du phosphore est passé de $\delta = -21.4\text{ppm}$ à $\delta = 21.30\text{ppm}$ vers les champs forts, ce qui confirme la coordination de la fonction phosphine et la formation d'un complexe bidenté.



IV-2-4-2- Etude cristallographique du complexe (R/S)-IV-2 :

Le cristal du complexe (R/S)-IV-2, a été sélectionné et noyé dans une huile perfluorée pour le protéger de l'oxydation. Il est ensuite monté sur une plume et placé sous courant d'azote froid sur le diffractomètre Bruker APEXII.

La structure a été résolue à l'aide du programme SIR97 et affinée avec le programme SHELXL-97.

Tableau 4 : Données cristallographiques du composé (R/S)-IV-2:

Composé	(R/S)-IV-2
Diffractomètre	Bruker APEXII
Formule	C ₂₅ H ₂₅ Cl ₂ FeN ₂ PPd
Poid moléculaire	617,59
Température, K	173(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a, Å	9,6629(2)

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

b, Å	15,1164(3)
c, Å	16,1191(4)
α , °	90,0
β , °	99,9850(10)
γ , °	90,0
Volume, Å ³	2318,83(9)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,769
Absorption, mm ⁻¹	1,718
F(000)	1240
Taille du cristal, mm ³	0,25 x 0,20 x 0,08
Domaine en θ , °	1,86 to 30,96°.
Réflexions mesurées	40156
Réflexions uniques (R _{int})	7235 (0,0258)
“Completeness”, %	98,4
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	0,8748 / 0,6734
Affinement	F ²
Données/paramètres	7235 / 291
“Goodness-of-fit” sur F ²	1,097
R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0,0218, 0,0517
R1, wR2 (toutes les données)	0,0279, 0,0607
Densité résiduelle, e.Å ⁻³	0,732 / -0,615

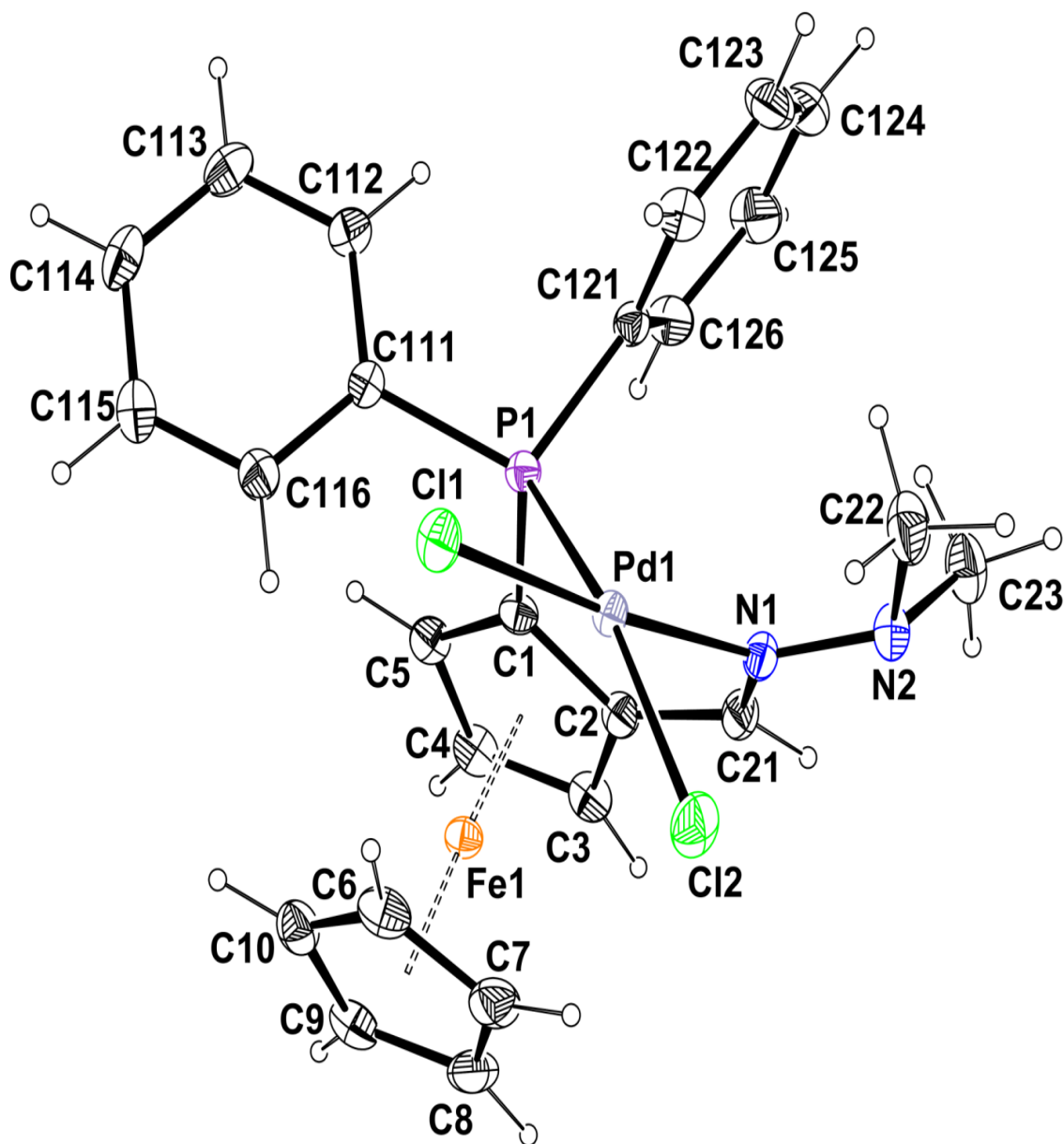


Figure 7 : Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé (R/S)-IV-2 avec le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 50% de probabilité. L'atome d'hydrogène est représenté par une petite sphère de rayon arbitraire.

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe qui apparaît dans la figure 6. Il s'agit d'un complexe mononucléaire plan carré du Pd qui est environné par deux atomes de chlore en position cis et par le phosphore et l'azote du ligand ferrocénique en trans des atomes de chlore. La chélation du ligand conduit à un métallacycle à six cotés présentant grossièrement une conformation enveloppe comme l'indiquent les paramètres de pliure¹³: $Q=0.8778(9) \text{ \AA}$; $\theta= 59,75(10)^\circ$; $\varphi= 18,49(11)^\circ$, mais aussi l'angle dièdre entre le plan carré et le plan moyen défini par les atomes C(1)-P(1)-C(2)-C(21)-N(1) qui vaut $57,59(3)^\circ$. Le plan carré est légèrement distordu puisque l'angle dièdre entre les plans PdCl₂ et PdPN vaut $11.57(3)^\circ$. Les deux cycles Cp sont pliés l'un par rapport à l'autre formant un angle dièdre de $5,78(11)^\circ$. Ils sont en position éclipsés avec un angle de torsion $\tau= 0.4(1)^\circ$.

L'empilement dans le cristal est assuré par des interactions faibles C-H...Cl et C-H... π (Tableau 5). Les liaisons C-H...Cl conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel comme le montre la Figure 8.

Tableau 5 : Liaisons hydrogène

	C-H(Å)	H---X(Å)	C---X(Å)	C-H---X(°)
C(3)-H(3) ...Cl(1)i	0,95	2,79	3,7257(19)	167
C(10)-H(10)...Cl(1)ii	0,95	2,73	3,3832(19)	127
C(22)-H(22C)...Cl(2)	0,98	2,59	3,426(2)	143
C(7)-H(7)...Cg(1)iii	0,95	2,98	3,573(2)	121

Codes de symétrie: (i) $x-1/2, 1/2-y, z-1/2$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $x-1, y, z$

Cg(1) est le centroïde du cycle C(121)---C(126)

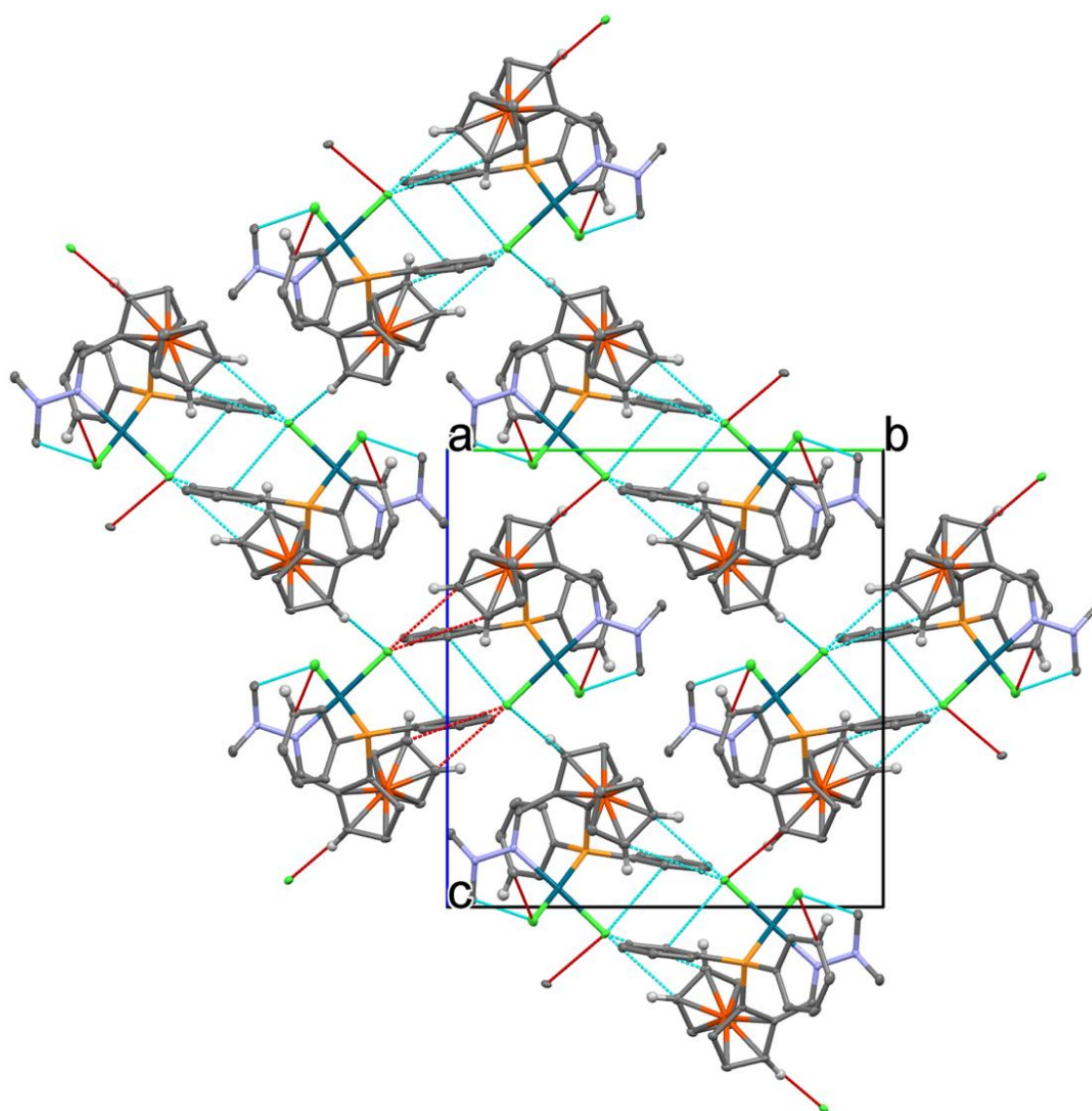
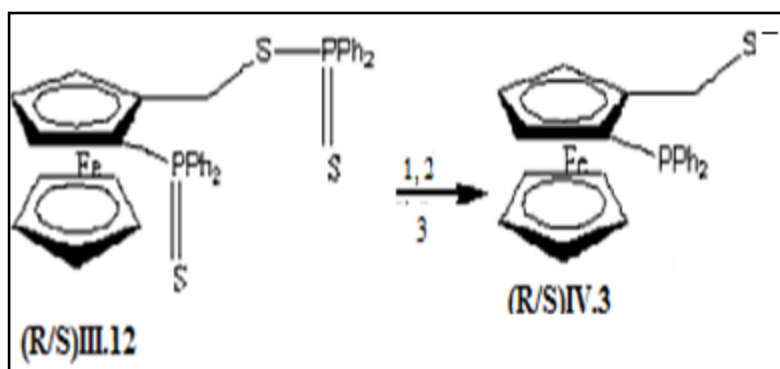


Figure 8 : Vue en projection sur le plan (b,c) de l'empilement tridimensionnel montrant les interactions C-H ...Cl. Pour plus de clarté de la figure, seuls sont représentés les hydrogènes engagés dans des liaisons C-H ...Cl.

IV-3- Complexation du pro ligand phosphine dithionophosphine méthyl ferrocène sur du palladium(II) :

IV-3-1- Déprotection du ligand (R/S)-III-12 :

Nous avons suivie à cette fin, la méthode générale de désulfuration des thiophosphine décrite dans la littérature⁴, ou le ligand (R/S)-III-12, subi une désulfuration de la fonction phosphine en présence d'un équivalent d'hexaméthylphosphinetriamide et au reflux de toluène toute la nuit. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie flash sous argon. Notre pro-ligand (R/S)-IV-3 est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de (rdt=67%).



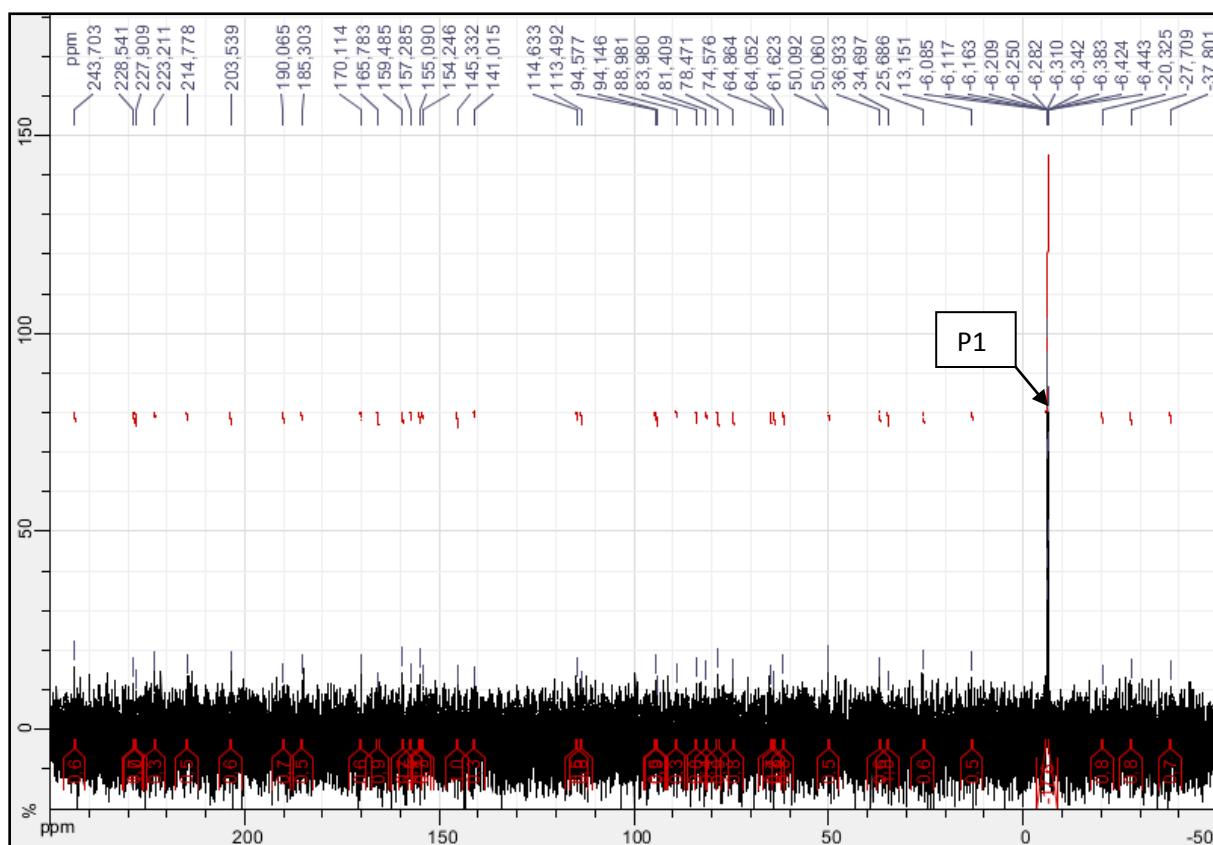
1) hexaméthylphosphinetriamide, 2)Toluène, 3)120°C.

Schéma 3 :Synthèse du pro ligand (R/S)-IV-3

IV-3-2- Caractérisation du composé (R/S)-IV-3 :

a) RMN ^{31}P de (R/S)-IV-3:

Il apparaît, un seul pic de phosphore à $\delta = -6.31\text{ppm}$, laissant présager la perte de la deuxième fonction phosphine liée à l'atome de soufre, ce grand déplacement du signal vers les champs faibles, était prévisible suite à la déprotection du phosphore de la première fonction phosphine.



IV-3-3- Synthèse et caractérisation du complexe (R/S)-IV-4 :

IV-3-3-1- Synthèse du complexe de Pd(II):

En utilisant la même méthode de synthèse que pour l'obtention du complexe (R/S)-IV-2, nous avons pu synthétiser un nouveau complexe de palladium(II) par ajout rapide du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ à notre pro ligand (R/S)-IV-3, avec toutefois une modification des proportions 1,1 : 1 à 0°C et en laissant sous agitation pendant une demi heure, le complexe est alors obtenu sous forme d'une poudre marron.

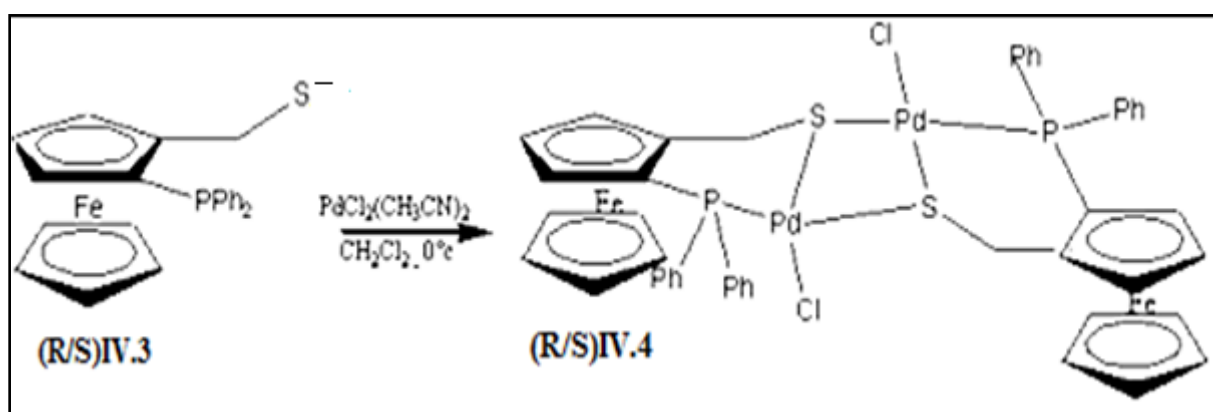


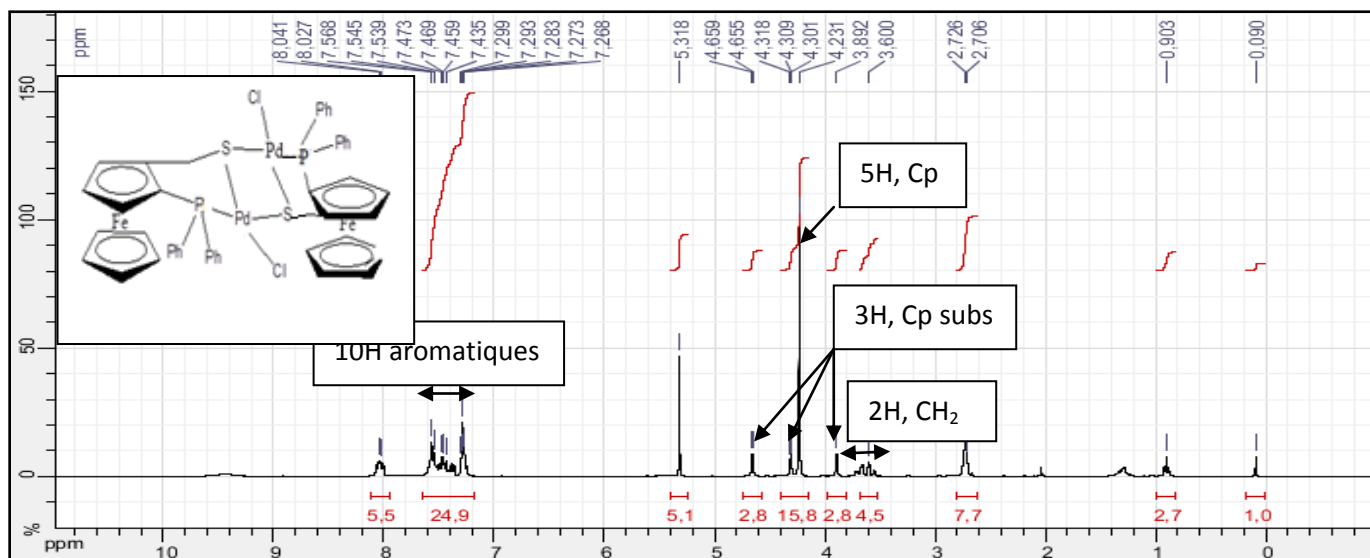
Schéma 4 : Synthèse du complexe (R/S)-IV-4

Le complexe de palladium(II) (R/S)-IV-4 ainsi obtenu, est cristallisé par diffusion lente dans le pentane, pour obtenir après quelques jours des cristaux bruns sous forme de plaquettes, assez stables à l'air libre et que nous avons pu caractériser par RMN multi noyaux ^1H , ^{13}C et ^{31}P et confirmer la structure par diffraction des rayons X sur monocristal.

IV-3-3-2- Caractérisation du complexe (R/S)-IV-4 :

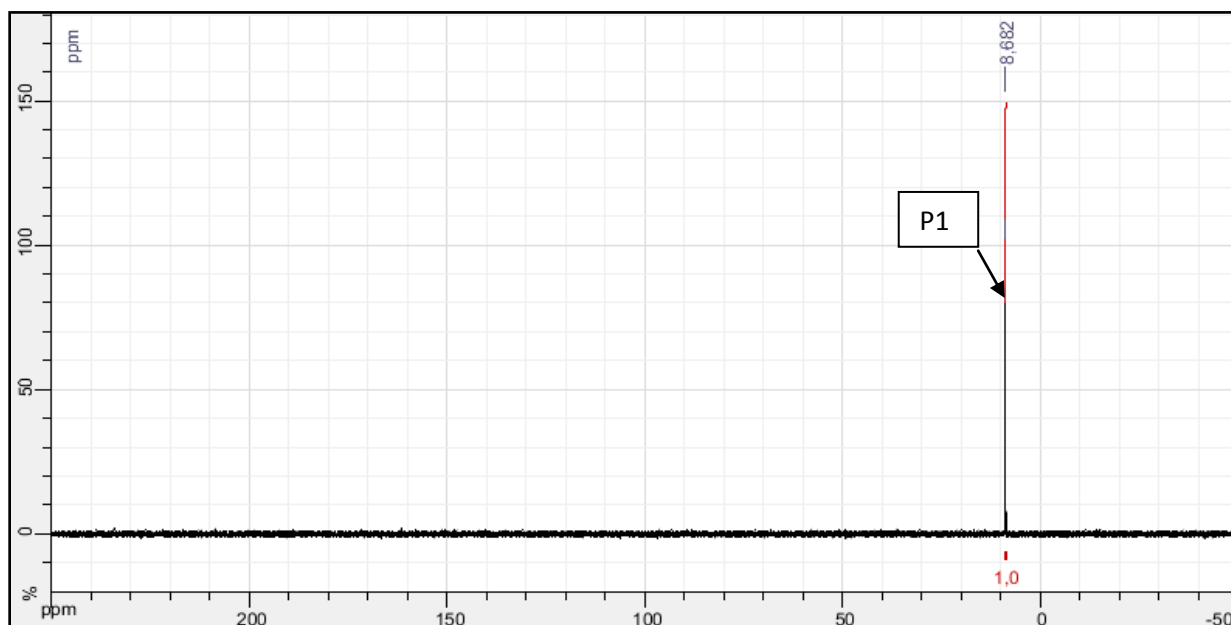
a) RMN ^1H de (R/S)-IV-4:

Nous noterons dans ce cas là, que seul le déplacement des protons portés par le carbone en α du soufre ait subi une variation de -1ppm vers les champs faibles .



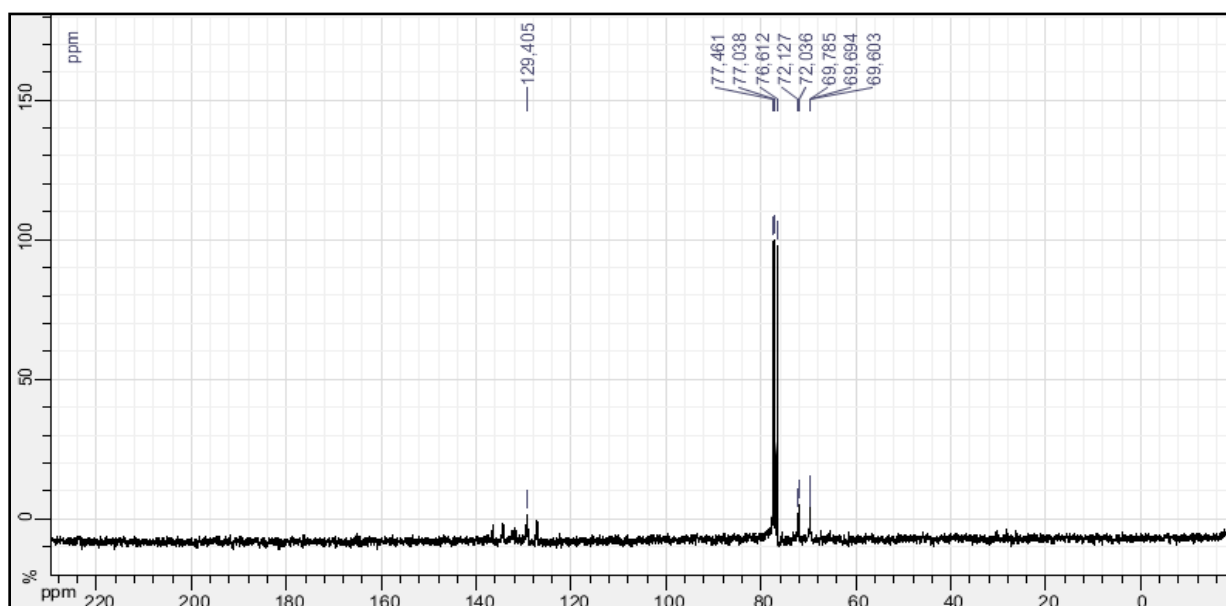
b) RMN ^{31}P de (R/S)-IV-4 :

L'apparition d'un seul signal de phosphore, indique que nous avons perdu une de nos deux fonctions phosphines et le déplacement du signal du phosphore réstant vers les champs forts confirme bien la formation d'un complexe métallique et de la coordination de la fonction phosphine sur le palladium.



c) RMN ^{13}C de (R/S)-IV-4 :

Comme pour les protons, il semblerait que la formation du complexe n'ait pas d'effet sur le déplacement des différents carbones sauf celui en α du soufre qui se trouve déplacé de $\delta = 30.6\text{ppm}$ dans le ligand libre, à $\delta = 69.60\text{ppm}$ dans le complexe.



Etude cristallographique du complexe (R/S)-IV-4 :

Les cristaux du complexe ont été sélectionnés et noyés dans une huile perfluorée pour les protéger de l'oxydation. Ils sont ensuite montés sur une plume et placés sous courant d'azote froid, sur le diffractomètre Bruker APEXII,

La structure a été résolue à l'aide du programme SIR97 et affinées avec le programme SHELXL-97. L'existence de molécules de solvants en désordre, nous a conduit à utiliser l'option SQUEEZE de PLATON pour se libérer de l'influence de ces solvants désordonnés. L'utilisation de SQUEEZE fait apparaître l'existence de deux trous d'environ 682 Å³ localisés autour des centres de symétrie ½ 0 0 et 0 ½ 0. Chaque trou contient environ 197 électrons, ce qui pourrait correspondre à un mélange de dichloromethane et de pentane en désordre. En effet ces solvants ont été utilisés pour la cristallisation. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6: Données cristallographiques du complexe (R/S)-IV-4 :

Composé	(R/S)-IV-4
Diffractomètre	Bruker ApexII CCD
Formule	[C ₂₃ H ₂₀ ClFePPdS] ₂
Poid moléculaire	1114,24
Température, K	180(2)
Longueur d'onde, Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a, Å	22,5734(4)
b, Å	11,0824(2)
c, Å	21,1091(4)
α, °	90,0
β, °	105,653(1)°.
γ, °	90,0
Volume, Å ³	5084,96(16)
Z	4
Densité (calc), Mg/m ³	1,455
Absorption, mm ⁻¹	1,533
F(000)	2224
Taille du crystal, mm ³	0,68 x 0,38 x 0,20
Domaine en θ, °	1,87 to 26,37

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

Réflexions mesurées	78869
Réflexions uniques (R_{int})	5210 (0,0255)
“Completeness”, %	100,0
Correction d’absorption	Multi-scan
Transmission Max. / min.	0,7471 / 0,5958
Affinement	F^2
Données/paramètres	5210 / 0 / 253
“Goodness-of-fit” sur F^2	1,111
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0228, 0,0489
R_1, wR_2 (toutes les données)	0,0260, 0,0508
Densité résiduelle, $e.\text{\AA}^{-3}$	0,600 / -0,319

Description de la structure du complexe (R/S)-IV-4 :

Notre complexe cristallise dans le système monoclinique et le groupe d’espace $C2/c$. La vue moléculaire du composé est présentée dans la Figure 9.

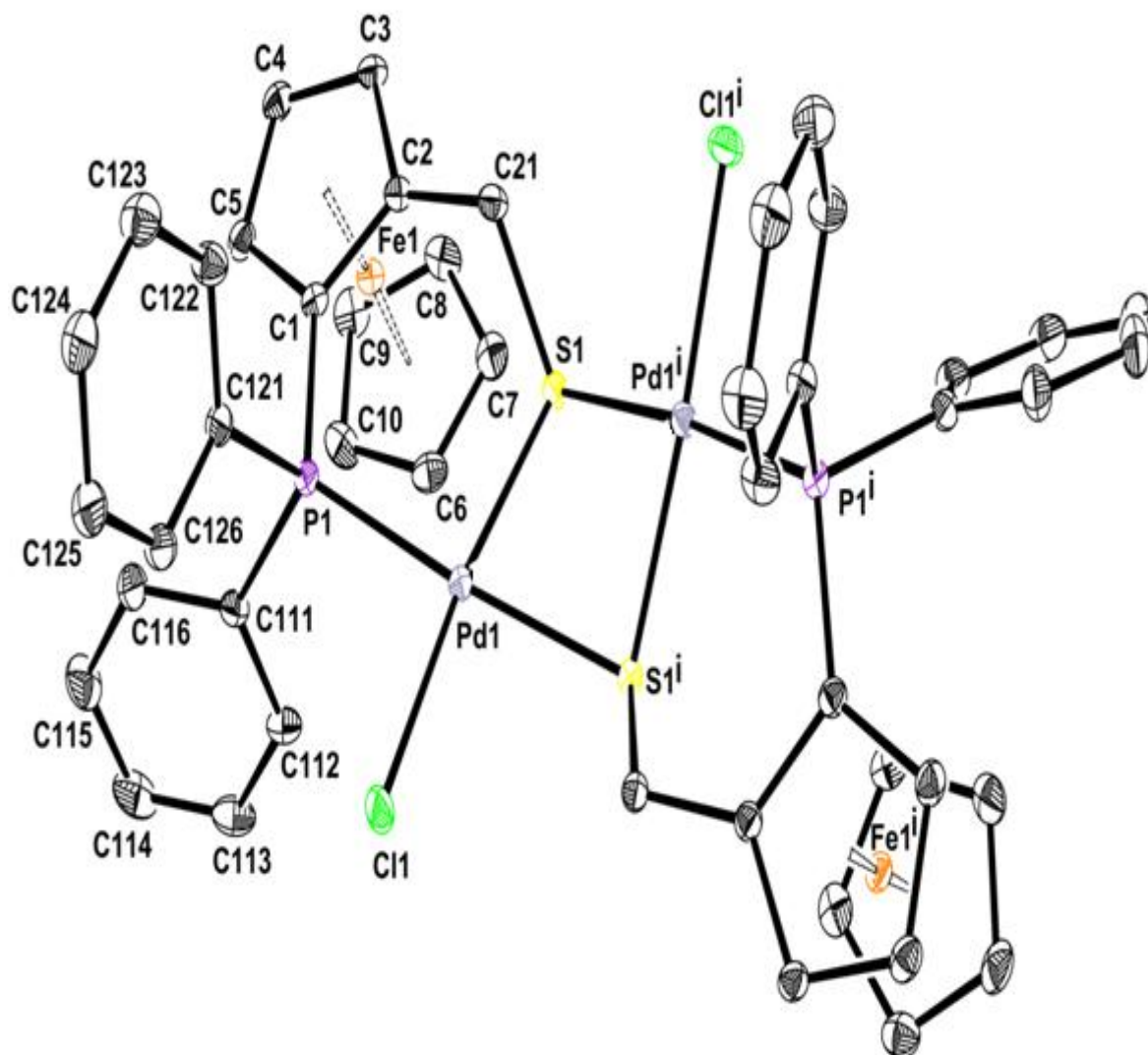


Figure 9 : Vue ORTEP du dimère (R/S)-[IV.4]₂ présentant le label des atomes. Le déplacement des ellipsoïdes est dessiné avec 30% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

Les deux atomes métalliques présentent une géométrie plan carré légèrement distordue. Il s'agit d'un complexe dinucléaire avec les métaux pontés par l'atome de soufre du ligand. Le phosphore du ligand et un atome de chlore complètent la coordination plan carré autour du métal. La figure 10, montre le cycle Pd₂-S₂ qui se présente sous la forme d'un papillon, la charnière étant l'axe métal-métal et l'angle dièdre entre les deux ailes Pd₂S est de 54,66(2)°. D'autre part les deux fragments C-CH₂S présentent une orientation *syn*.

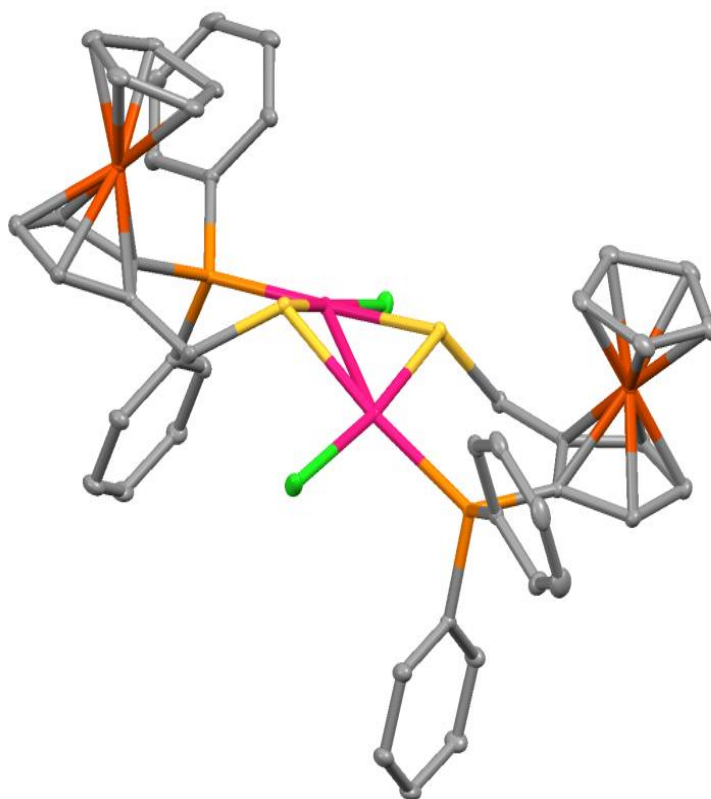


Figure 10 : Vue MERCURY du dimère montrant la position *syn* des soufres par rapport à la structure papillon du fragment Pd₂S₂.

L'empilement cristallin est assuré par des liaisons de type van der Waals. La vue en projection suivant (b) montre que les dimères s'alignent parallèlement à l'axe (b) comme le montre la Figure 11.

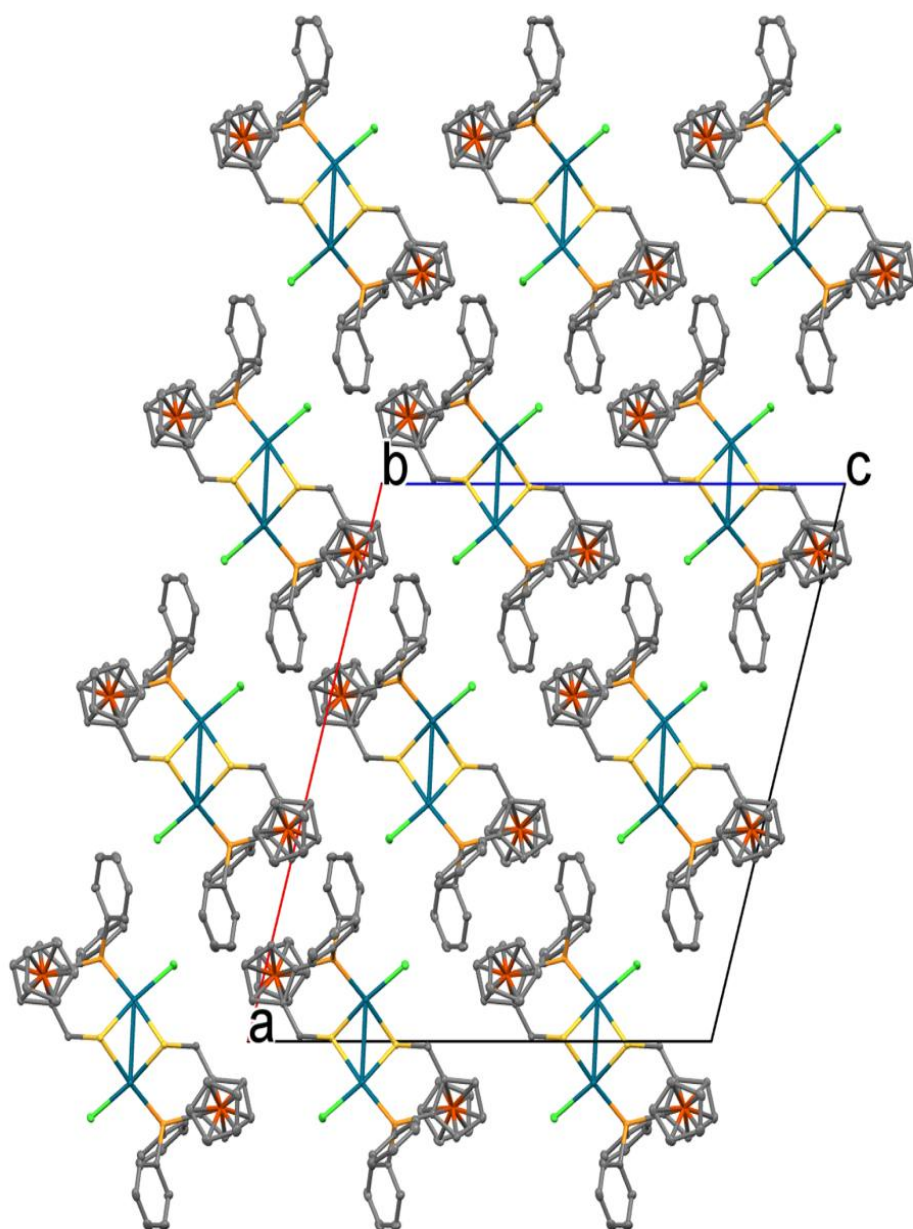


Figure 11: vue de l'empilement en projection sur le plan (a ,c).

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

Cette structure est très voisine du complexe dinucléaire [bis- μ -(R)-l-(S)-(diphénylphosphino)ferrocenyl-ethylthiolato-P,S-dichloro-dipalladium(II)], publiée par Albinati et ses collaborateurs en 1996¹⁴. La seule différence est l'existence d'un méthyle à la place d'un hydrogène sur le carbone CH₂ liant le carbone du cyclopentadiène au soufre. Ceci rend le carbone chiral, et les auteurs rapportent la structure du complexe énantiomériquement pur et ne présentant donc pas de centre de symétrie dans le pont Pd-S-Pd. En dehors de cette différence, les distances et les angles dans le squelette PPdClS₂PdClP sont tout à fait comparables à notre composé (Tableau 7).

Tableau 7 : Comparaison du squelette Pd₂S_s pour les deux composés du Pd :

	Pd	Pd¹⁴
Pd(1)-S(1)	2,2758(5)	2,280(2)
Pd(1)-P(1)	2,2779(5)	2,267(2)
Pd(1)-Cl(1)	2,3402(5)	2,329(2)
Pd(1)-S(1) ⁱ	2,3522(5)	2,369(2)
Pd(1)- Pd(1) ⁱ	3,2473(3)	
S(1)- Pd(1) ⁱ	2,3522(5)	2,345(2)
S(1)- Pd(1)-P(1)	95,780(18)	96,35(7)
S(1)- Pd(1)-Cl(1)	172,55(2)	168,61(8)
P(1)- Pd(1)-Cl(1)	91,457(19)	92,14(8)
S(1)- Pd(1)-S(1) ⁱ	78,56(2)	80,21(7)
P(1)- Pd(1)-S(1) ⁱ	174,044(19)	174,8(7)
Cl(1)- Pd(1)-S(1) ⁱ	94,147(18)	93,59(8)
C(21)-S(1)- Pd(1)	108,83(7)	107,95(28)
C(21)-S(1)- Pd(1) ⁱ	107,74(7)	105,47(24)
Pd(1)-S(1)- Pd(1) ⁱ	89,107(18)	92,61(7)

Code de symétrie : (i) 2-x, y, -z+3/2

Le pont Pd-S-Pd est dissymétrique avec une distance Pd-S de 2,2758(2) Å et 2,3522(5) Å. Toutefois, on peut noter que les distances Pd-S en position trans de l'atome de chlore sont plus courtes que les liaisons pontantes normalement observées avec des ponts SR.

IV-4- Essais catalytiques avec des complexes de palladium(II) :

La catalyse joue un rôle centrale, en diminuant le nombre d'étapes des procédés de synthèse, permettant ainsi l'utilisation de conditions douces afin de se rapprocher le plus possible des conditions normales : température ambiante..., non seulement pour des raisons économiques : utiliser moins d'énergie, minimiser les risques industriels..., mais aussi environnementales : l'utilisation de catalyseurs recyclables et d'une quantité moindre de réactifs pour avoir moins de déchets. Tels sont les objectifs de notre époque et la catalyse un des piliers de la chimie verte, s'est fait un défit d'y répondre. Au cours des dernières décennies, la catalyse asymétrique a suscité un intérêt croissant en raison de son importance en chimie fine (pharmaceutique, phytosanitaire...) ¹⁵, Concevoir de nouveaux catalyseurs chiraux est une démarche essentielle pour améliorer les réactions existantes en termes de sélectivités, d'énantiosélectivité, de robustesse, etc... mais également pour explorer de nouvelles réactions ^{2,4}.

La catalyse asymétrique homogène s'appuie souvent sur l'utilisation de complexes de métaux de transition portant des ligands chiraux pour induire de hautes énantiosélectivités. Parmi les ligands utilisés en catalyse asymétrique, les phosphines ferrocéniques apparaissent comme des ligands intéressants. Outre leurs propriétés électroniques et stériques facilement modulables, elles permettent d'apporter une chiralité.

Malgré les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, les applications industrielles demeurent cependant modestes. L'un des freins au développement de procédés industriels est

en partie lié à la difficulté de séparer et recycler les catalyseurs. En effet, l'élimination efficace des complexes métalliques chiraux du mélange réactionnel permettrait non seulement la récupération des métaux nobles et des ligands chiraux onéreux, mais aussi la production de composés chiraux non contaminés par des espèces métalliques.¹⁶

Nous avons choisi d'utiliser du palladium(II) comme métal de complexation pour nos ligands, car c'est le plus utilisé et il offre une plus grande diversité de réactions catalytiques.

IV-4-1- Etude préliminaire :

La réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura, est en marge de devenir l'une des réactions les plus utilisées dans la formation des liaisons C-C surtout pour la synthèse des biaryles.¹⁷

Cependant, seulement quelques travaux ont été reporté sur la version asymétrique¹⁸ d'où la nécessité de synthétiser d'autres ligands afin de l'améliorer.

Cette réaction consiste en un couplage carbone-carbone, entre un halogénure d'aryle et un dérivé boronique en présence d'une base et d'un catalyseur de Pd.

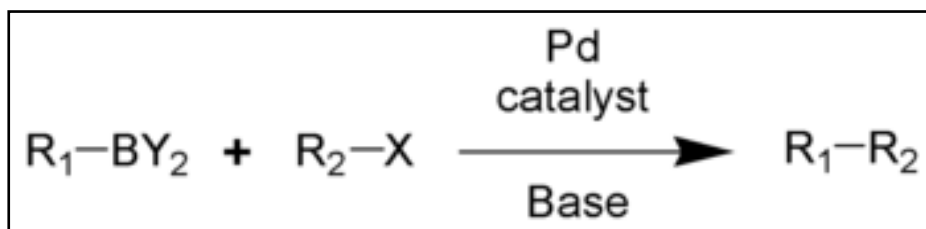


Schéma 5 : Schéma général de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Depuis sa découverte en 1979, la réaction de Suzuki-Miyaura a suscité de nombreux travaux (réaction en milieu non usuel, en version asymétrique...). Akira Suzuki a d'ailleurs été récompensé par le prix Nobel de Chimie 2010 avec Richard Heck et Ei-ichi Negishi. L'un des intérêts de cette réaction est de tolérer une grande diversité de groupements fonctionnels tels que : alkyle, COOR, COR, NHR, CONHR,... La réaction de couplage de Suzuki se déroule en plusieurs étapes suivant un mécanisme proposé ci-dessous (schéma 2) :

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

1. Une addition oxydante d'un halogénure **2** au catalyseur palladium Pd⁽⁰⁾ **1** pour former Pd^(II) **3** ;
2. Un échange de l'anion lié au palladium avec l'anion de la base: métathèse qui donne **4** ;
3. Une transmétallation entre Pd^(II) **4** et le complexe alkyborate **6** ;
4. Une élimination réductrice pour former la liaison σ_{C-C} **9** et régénérer le catalyseur Pd⁽⁰⁾ **1**.
5. L'anion de bore quaternaire augmente la nucléophilie du groupe aryle **R₁** et accélère son transfert au palladium lors de l'étape de transmétallation. Le choix des ligands du catalyseur influe sur la réactivité. Des ligands volumineux et riches en électrons comme P(*t*-Bu)₃ accélèrent la vitesse de l'étape d'addition oxydante, permettant de faire réagir des chlorures normalement non réactifs.

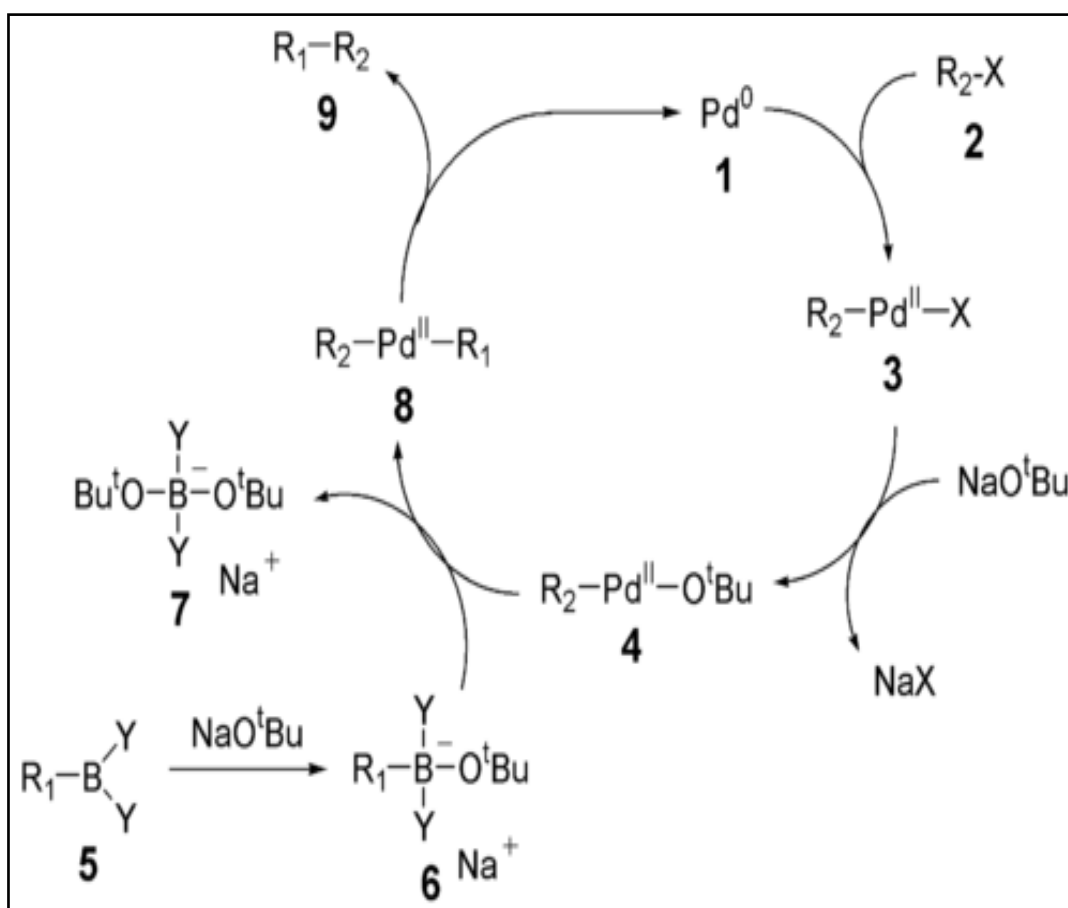


Schéma 6: Mécanisme général de la réaction de Suzuki

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

Dans la bibliographie, nous trouvons que l'accès à des auxiliaires biaryls chiraux est très demandé, à cause notamment de certaines de leurs propriétés biologiques comme l'alcaloïde anti-HIV le MichelamineB, ainsi que des ligands chiraux qui ont eut beaucoup de succès en catalyses asymétrique comme le BINAP¹⁹, BINOL²⁰, MOP²¹, le couplage de Suzuki a été utilisé aussi sur des dérivés du citronellal pour la synthèse du caparratriene, un produit naturel connu pour son activité antitumorale²²

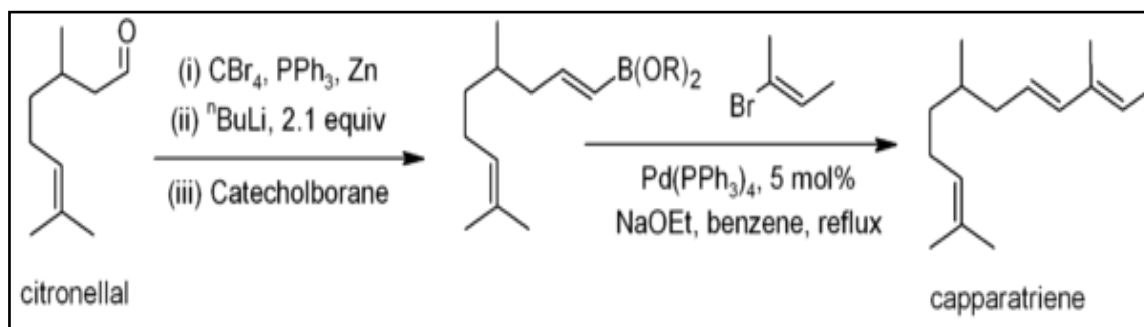


Schéma 7: Utilisation de la réaction de Suzuki pour la production du caparratriene

De nombreux travaux ont été reportés sur l'utilisation du couplage croisé de Suzuki-Miyaura pour élaborer de nouvelles synthèses : poly-oléfines, styrènes, des dérivés de biphenyls, et de nouveaux ligands²³,

L'équipe LC3 étudie et développe depuis plusieurs années la synthèse de ligands bidentés P-X ferrocéniques (P-S, P-N, P-O ou P-NHC) pour différentes applications en catalyse asymétrique. Les ligands du type-NHC ont été les premiers du genre phosphine-carbène à être utilisés pour cette réaction et ont démontré une activité modérée ($ee >42\%$)⁶. Plus récemment, une série de ligands de type P-O ferrocéniques fonctionnalisés (R), a été préparée à partir d'un ligand ferrocénique facilement fonctionnalisable par substitution du brome avec divers groupes (R) (Schéma 3). Des dérivés portant des groupements phosphonates, PEG (polyéthylène glycol) ou imidazolium ont ainsi été introduits²⁴.

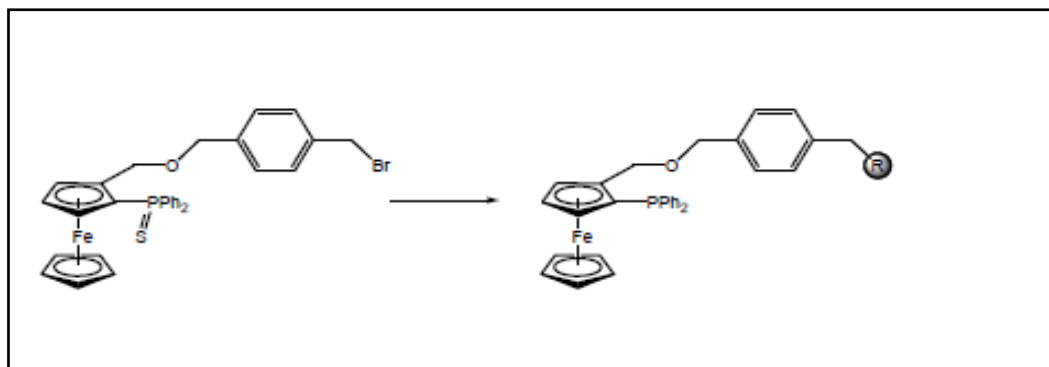


Schéma 8 : Synthèse de ligands P-O ferrocéniques (à droite) à partir d'un ligand facilement fonctionnalisable (à gauche)

Des études réalisées sur le ligand le plus simple de la famille (R=H) ont montré une bonne activité dans la réaction de Suzuki-Miyaura en solvant organique (conversions de 100% en moins de 3 heures à 60°). Une version énantiomériquement pure (chiralité planaire) du ligand modèle (R=H), a permis d'effectuer un premier essai en version asymétrique donnant un excès énantiomérique (ee) de 40%.

Ces résultats encourageant nous incitent à étudier un peu plus en avant l'efficacité de ces ligands en catalyse asymétrique, afin d'identifier un candidat efficace que nous pourrions fonctionnaliser pour étudier son recyclage. Pour mener à bien ce projet, nous avons synthétisé ultérieurement une série de nouveaux ligands ferrocéniques présentant des encombrements stériques différents et/ou une chiralité planaire du groupement ferrocénique

IV-4-2- Résultats catalytiques pour la réaction de couplage croisé de Suzuki- Miyaura :

Un des challenges du couplage de Suzuki consiste à réaliser cette réaction en version asymétrique avec de bons excès énantiomériques et des temps de réaction satisfaisants²⁵. Afin de tester et de comparer l'activité des ligands (R/S)-III-5a et (R/S)-III-12 sous leurs forme racémique en catalyse, nous avons réalisé des cinétiques lors de la réaction de référence qui est celle du couplage du parabromoanisole et de l'acide phénylboronique en présence des complexes de palladium correspondants à 1% et de carbonate de césium (base).

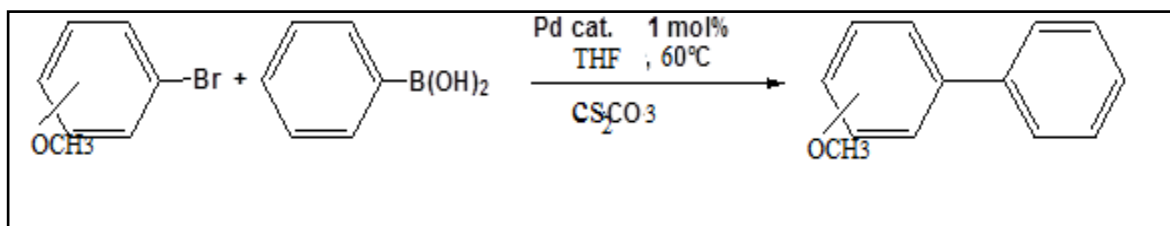


Schéma 9 : Réaction de référence

Les résultats du suivi cinétique réalisé à température 60°C sont reportés sur la figure 12.

Nous obtenons une sélectivité de 100%, n'ayant pas observé de sous produits sur le chromatogramme de la CPG, La figure 12 montre la cinétique des ligands (R/S)-III-5(a) et (R/S)-III-12. Nous observons dès le premier prélèvement un rendement de 8% pour le 4-MBA et une conversion de 3% pour le PBA au bout de 2h de réaction à 60°C réalisée avec le complexe de palladium (R/S)-IV-2 à 1%, par ailleurs nous obtenons un rendement de 7% pour le 4-MBA et une conversion de 4% pour le PBA au bout de seulement 15 min de réaction à 60°C, réalisée avec le complexe de palladium (R/S)-IV-4 à 1%.

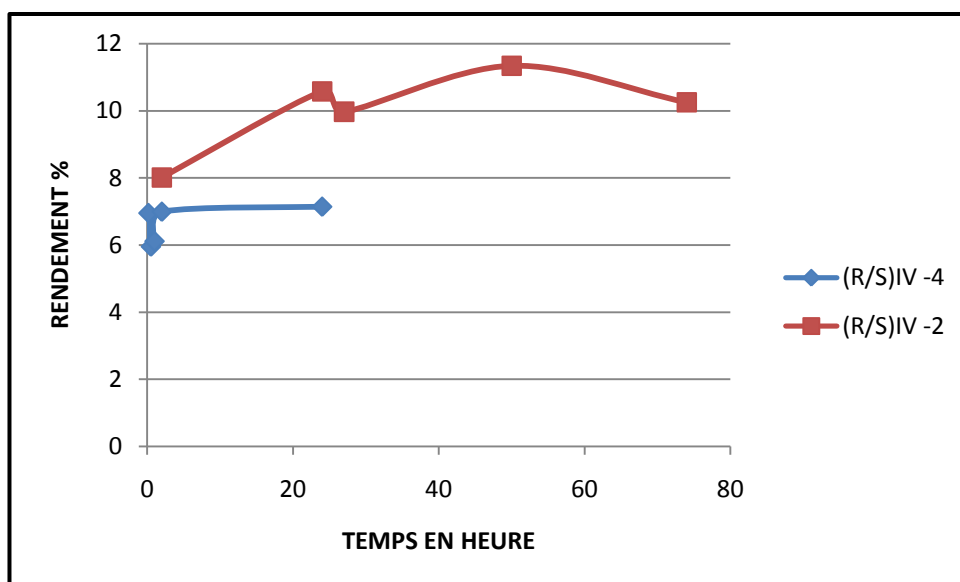


Figure 12 : Cinétique des complexes (R/S)-IV-2 et (R/S)-IV-4 à 60°C.

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

Au delà, la réaction est plus lente, et semble même stagner pour nos deux complexes. Malheureusement, nous n'avons pas de point pour voir si nous atteignons 100% de conversion. Toutefois les cinétiques doivent être refaites en toute rigueur, optimisées et confirmées.

Nous pouvons cependant souligner la sélectivité et la réactivité de nos deux ligands pour cette réaction, dans des conditions relativement douces, avec de faibles quantités de catalyseurs.

IV-4-3- Conclusion :

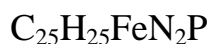
Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude de chimie de coordination de proligands phosphine ferrocénique hydrazone (R/S)-IV-1 et phosphine ferrocénique thionosphine (R/S)-IV-3 sur le palladium(II), la réaction entre ces proligands et le PdCl₂(acétonitrile)₂ conduit aux complexes correspondants (R/S)-IV-2 et (R/S)-IV-4 respectivement :

- ✓ **(R/S)-IV-1** : (R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine
- ✓ **(R/S)-IV-2** : (R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine ·PdCl₂
- ✓ **(R/S)-IV-3** : (R/S)- 1,2- diphénylphosphine , 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène)
- ✓ **(R/S)-IV-4** : (R/S)- [1,2- diphénylphosphine , 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène)]₂ ·(Pd Cl)₂

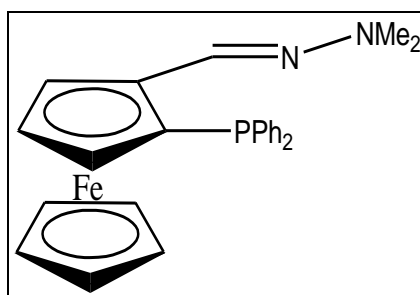
Ces composés ont pu être caractérisés car très stables à l'air, par RMN multinoyaux ¹H, ¹³C, ³¹P et diffraction des rayons X sur monocristal, cette dernière nous a révélé que la chimie de coordination de ces ligands bidentés dépendait en fait, soit de la nature de l'hétéroatome lié au métal ou/et des quantités de précurseur de Pd(II) utilisées pour la complexation, des travaux restent toutefois à effectuer, pour comprendre et confirmer le mode de formation de complexes monomères ou de dimères. Ces complexes obtenus ont été testés sous leur forme racémique, dans la réaction de couplage croisée de Suzuki-Miyaura, nous avons ainsi prouvé leur sélectivité et leur réactivité catalytique, qui nous paraissent dans un premier temps comparables, cependant, ces résultats doivent encore être optimisés et confirmés.

IV-5- Partie expérimentale du chapitre IV:

(R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine



(R/S)-IV-1



Dans un Schlenk, sous argon, sont introduits 100 mg (0,2 mmol) de (R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine **(R/S)-III-5(a)**, 3ml de hexaméthylphosphinetriamide sont ajoutés, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 120°C toute la nuit. Le produit brut est purifié par chromatographie flash sous argon, récupérer le pro-ligand ainsi purifié dans un Shlenk sous argon et évaporer le solvant. Le composé est obtenu sous forme d'une poudre jaune.

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.6-7.1(m,10H PPh₂+1H CH), 4.93 (m, 1H, subst. Cp), 4.37 (t, J=2.5Hz , 1H, subst. Cp), 4.07 (s, 5H, Cp), 3.76 (m, 1H, subst. Cp), 2.74 (s, 6H, CH₃).

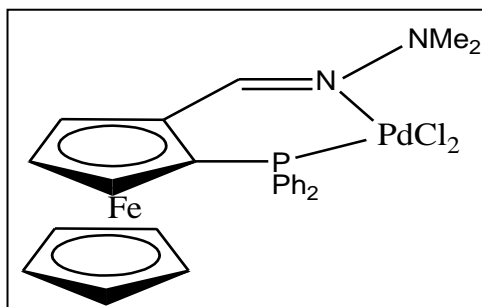
RMN ³¹P (300MHz, CDCl₃):

δ(ppm): -21.4 (PPh₂).

(R/S)- 2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine ·PdCl₂



(R/S)-IV-2



Dans un Schlenk, sous argon, sont introduits 100 mg (0,23 mmol) de (R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine **(R/S)-IV-1** dans 6 ml de dichlorométhane distillé, la solution est refroidie à 0°C, ensuite 40mg (0,14mmol) de précurseur de Palladium [Pd(CH₃CN)₂ Cl₂] sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à 0°C, le complexe est obtenu sous forme d'un précipité rouge.

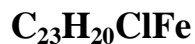
RMN ¹H (300MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.51-7.46(m, 1H, CH,+H PPh₂), 7.28(s, H PPh₂), 3.77 (m, H, subst. Cp), 1.87 (m, 1H, subst. Cp), 1.57 (s, 5H, Cp), 1.35-1.28 (m, 6H, CH₃+1H, subst. Cp).

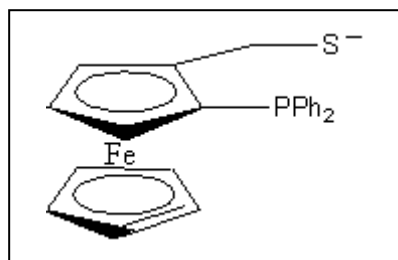
RMN ³¹P (300MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 21.30 (FcP(Pd)Ph₂).

(R/S)- 1,2- diphénylphosphine, 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène)



(R/S)-IV-3



Dans un Schlenk, sous argon, sont introduits 100 mg (0,15 mmol) (R/S)- 1,2-diphénylthiophosphine , 2-((2-diphényldithionophosphino) méthyl ferrocène) **(R/S)-III-12** , 2 ml de hexaméthylphosphinetriamide sont ajoutés, le mélange réactionnel est laissé sous agitation au reflux de toluène toute la nuit. Le produit brut est purifié par chromatographie flash sous argon, récupérer le pro-ligand ainsi purifié dans un Shlenk sous argon et évaporer le solvant, le composé est obtenu sous forme d'une poudre jaune pale (Rdt=67%).

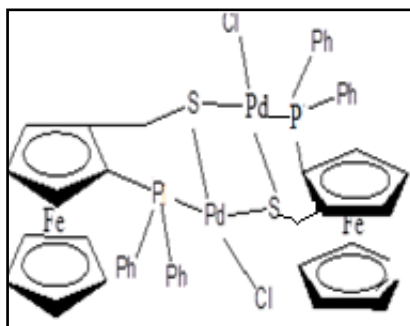
RMN ^{31}P (300MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$:-6,31(PPh_2).

(R/S)- [1,2- diphénylphosphine, 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène)]₂(Pd Cl)₂



(R/S)-IV-4



Dans un Schlenk, sous argon, sont introduits 60mg (0,1mmol) de (R/S)- 1,2-diphénylphosphine , 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène) **(R/S)-IV-3** dans 6 ml de dichlorométhane distillé, la solution est refroidie à 0°C, ensuite 33mg (0,11mmol) de précurseur de Palladium [Pd(CH₃CN)₂ Cl₂] dans 6ml de dichlorométhane distillé sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à 0°C, le complexe de palladium est obtenu sous forme d'un précipité brun.

RMN ¹H RMN(300 MHz,CDCl₃)

δ(ppm): 7.56-7.27(m, 12H, Ph), 4.65 (m, 1H, subst. Cp), 4.23(s, 5H, Cp), 4.31 (m, 1H, subst. Cp), 3.89 (m, 1H, subst. Cp), 3.60 (dd, J=46,9Hz, J=28,1Hz, 2H, CH₂).

RMN ³¹P RMN(300 MHz,CDCl₃):

δ(ppm): 8.68 (FcP(Pd)Ph₂) .

Procédure générale pour la catalyse en solvant classique:

Toutes les catalyses ont été réalisées sous atmosphère inerte (Argon), dans un Shlenk qui est d'abord chargé par l'acide phénylboronique (1,2 équivalent) et la base Cs₂CO₃ (2,3 équivalent) le tout est mis sous Argon, puis 9ml de THF distillé sont ajoutés, le diéthylène glycol dibutyléther (0,5 mmol) et 1ml de solution de complexes (R/S)-IV-2 ou (R/S)-IV-4 dans le THF (0,01 équivalent), le mélange est agité et chauffé à 60°C, enfin le parabromoanisole (1mmol, 1 équivalent) est introduit. Des prélèvements de 0,5 ml sont effectués à différents intervalles et sont introduits dans 1ml d'eau distillée acidifiée. Ils sont ensuite extraits avec 3*1ml d'éther diéthylique, chaque millilitre est filtré sur colonne de silice. Le filtrat est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

IV-6- Références :

- [1] Manoury, E., Poli, R., in the Series: Catalysis by Metal Complexes (CMCO), Volume 36 (Phosphorus Chemistry: Catalysis and Material Science Applications), edited by Maurizio Peruzzini and Luca Gonsalvi (Springer Verlag, Germany), **2011**, p121-149.
- [2] Routaboule, L., Vincendeau, S., Daran, J-C., Manoury, E., *Tetrahedron Asymmetr.* **2005**,16:2685-2690
- [3] a) Mourgues, S., Serra, D., Lamy, F., Vincendeau, S., Daran, J.-C., Manoury, E., Gouygou, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2820-2826.
- b) Lopez Cortes, J. G., Ramon, O., Vincendeau, S., Serra, D., Lamy, F., Daran, J ;-C., Manoury, E., Gouygou, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 5148-5157.
- [4] Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C., Manoury, E. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2297-2310.
- [5] Diab, L., Gouygou, M., Manoury, E., Kalck, P., Urrutigoity, M., *Tel Lett.* **2008**, 49:5186-5189
- [6] Debono, N.; Labande, A.; Manoury, E.; Daran, J-C; Poli, R. *Organomet.*, **2010**, 29, 1879-1882
- [7] Guiry, P.J., Saunders, C.P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 497-537.
- [8] Wildhalm, M., Abraham, M., Arion, V.B., Saarsalu, S., Maeorg, U., *Tetrahedron Asymmetry.*, **2010**, 21, 1971-1982.
- [9] Mino, T., Shiotsuki, M., Yamamoto, N., Suenaga, T., Sakamoto, M., Fujita, T., Yamashita, M., *J. Org.Chem.* **2001**, 66, 1795-1797.
- [10] a) Mino, T., Imiya, W., Yamashita, M., *Synlett.***1997**, 583-584.
- b) Mino, T., Komatsumoto, E., Nakadai, S., Toyoda, H., Sakamoto, M., Fujita, T., *J. Of Molecular Catalysis.* **2003**, 196, 13-20.

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

- [11] Mino, T., Ogawa, T., Yamashita, M., *J. Org.Chem.* **2003**, 665, 122-126.
- [12] Mino, T., Segawa, H., Yamashita, M., *J. Org. Chem.* **2004**, 689, 2833-2836.
- [13] a) Cremer, D., Pople, J.A., *Amer. J. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1354-1358.
- b) Boeyens, J.C.A., *Cryst. J.Mol.Struct.*, **1978**, 8, 317-320.
- [14] Albinati, A.; Herrmann, J.; Pregosin, P.S. *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, 264, 33-42.
- [15] Le Roux, E.; Malacea, R.; Manoury, E.; Poli, R.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, 349, 309-313.
- [16] Uozumi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2008**, 81, 1183 - 1195.
- [17] Miyaura, N. ; Suzuki, A., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 .
- [18] a) Baudoin, O., *Eur J Org Chem.* **2005**, 20, 4223-4229.
- b) Cammidge, A.N., Crépy, K.V.L., *Chem Commun.* **2000**, 1723-1724.
- c) Yin, J.J., Buchwald, S.L., *J Am Chem Soc.* **2000**, 122, 12051-12052.
- d) Genov, M., Almorin, A., Espinet P., *Chem Eur J.* **2006**, 12, 9346-9352.
- e) Bronger, R.P.J., Guiry, P.J., *Tetrahedron Asymmetry.* **2007**, 18, 1094-1102.
- f) Sawai, K., Tatumi, R., Nakahodo, T., Fujihara H., *AngewChem Int.* **2008**, 47, 6917-6919.
- g) Bermejo, A., Ross, A., Lasseletta, J.M., *J Am Chem Soc.* **2008**, 130, 15798-15799.
- H) Mori, K., Kondo, Y., Yamashita, H., *Phys Chem Phys.* **2009**, 11, 8949-8954.
- i) Uozumi, Y., Matsuura, Y., Arakawa, T., Yamada, Y.M.A., *AngewChem Int.* **2009**, 48, 2708-2710.
- [19] Vyvyan, J.R., *Tetrahedron Letters*, **1999**. 40 (7): 4947-4949

Chapitre IV. Étude de la coordination de ligands ferrocéniques à chiralité planaire sur du palladium(II)

[20] a) Sambasivarao Kotha, Kakali Lahiri and Dhurke Kashinath . Tetrahedron, **2002**, 58, 9633-9695.

b) Timothy, E., Barder, Shawn, D., Walker, Joseph, R., Martinelli, and Stephen, L., Buchwald, J., *_AM.CHEM. SOC_*, **2005**, 127, 4685-4696

[21] a) Noyori, R., *Adv Synth Catal.* **2003**, 345, 25-32.

b) Kumobayashi, H., Miura, T., Sayo, N., Saito, T., Zang, X., Synlett, **2001**, 1055-1064.

[22] a) Chen, Y., Yekta, S., Yudin, A.K. Modified binol ligands in asymmetric catalysis. *Chem Rev.* **2003**, 103, 3155-3211.

b) Brunel, J.M., *Chem Rev.* **2005**, 105, 857-897.

[23] Hayatshi, T., *Acc Chem Rev.* **2000**, 33, 354-362.

[24] Audin, C.; Daran, J.-C.; Deydier, É.; Manoury, É.; Poli, R., *Comptes Rendus Chimie.* **2010**, 13, 890–899.

[25] Cammidge, A. N.; Crépy, K. V. L. *Chemical Communications* , **2000**, 1723–1724.

Conclusion

Conclusion générale :

La synthèse asymétrique a connu une ampleur explosive ces dernières décennies, poussée par la demande accrue des industries pharmaceutiques cosmétiques, agro-alimentaires et transformation des hydrocarbures pour ne citer que celles-ci, en produits synthétiques chiraux purs identiques aux naturels à moindre coût tout en respectant l'environnement.

Au cours de ce travail, nous avons développé de nouveaux ligands thiophosphino-ferrocéniques de type hydrazone et dithionophosphine, ainsi que leurs complexes de métaux de transition, en particulier de palladium(II), dans le but d'étudier leur chimie de coordination ainsi que leurs propriétés catalytiques.

Des stratégies de synthèse modulables avec un nombre limité d'étapes ont permis d'accéder à une nouvelle famille d'hydrazones ferrocéniques, avec une variété de motifs : méthyle ou plus encombrant comme le phényle ; et de les caractériser par la spectroscopie RMN multinucléaires (^1H , ^{13}C , ^{31}P), de masse à haute résolution ESI+, ainsi que par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Les complexes de Pd(II), sont obtenus par complexation directe des prolégands hydrazone et thiophosphine avec le précurseur adapté de ce métal et ont été structuralement caractérisés par spectroscopie RMN multinucléaires (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et diffraction des rayons X sur monocristal. Cette dernière a montré que les complexes de palladium II relativement stables, sont des dimères dimétalliques ou monomères (suivant la nature du ligand, et solvants utilisés) de conformation plan carré usuellement adoptée par le palladium.

Des tests catalytiques préliminaires, nous ont permis de prouver leur sélectivité ainsi que leur réactivité pour la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Enfin, la thématique abordée sera poursuivie afin d'agrandir nos familles de ligands thiophosphino-ferrocéniques de type hydrazone et dithionophosphine notamment en les synthétisant sous forme énantiomériquement pure mais aussi en augmentant le nombre de motifs et de les valoriser en leur trouvant de nouvelles applications, notamment en catalyse asymétrique.

Publication

rac-[[2-(Diphenylthiophosphoryl)-ferrocenyl]methyl]dimethylammonium diphenyldithiophosphate

Nardjes Mouas,^{a,b} Hocine Merazig,^a Jean-Claude Daran^{b,*} and Eric Manoury^b

^aUnité de Recherche de Chimie Moléculaire et Structurale CHEMS, Université Mentouri, Constantine, Algeria, and ^bCNRS, LCC, 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077, Toulouse cedex 4, France
 Correspondence e-mail: daran@lcc-toulouse.fr

Received 27 February 2012; accepted 29 February 2012

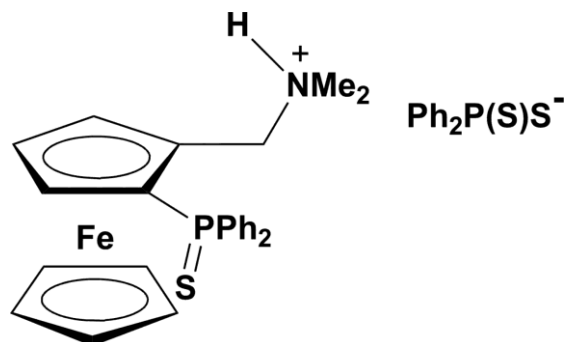
Key indicators: single-crystal X-ray study; T = 180 K; mean (C—C) = 0.003 Å; R factor = 0.031; wR factor = 0.079; data-to-parameter ratio = 18.7.

2-(Diphenylthiophosphino)dimethylaminomethylferrocene is a key intermediate in the synthesis of various ferrocenyl ligands. During one such synthesis, the title compound, [Fe(C₅H₅)(C₂₀H₂₂NPS)](C₁₂H₁₀PS₂), was isolated as a by-product. It is built up by association of (2-(diphenylphosphino)ferrocenyl)methyl)dimethylammonium cations and diphenylphosphino dithioate anions. N—H S, C—H S and C—H interactions link the anions and cations

H interactions, forming pseudo dimers.

Related literature

For the synthesis of various ferrocenyl ligands, see: Audin et al. (2010); Le Roux et al. (2007); Routaboul et al. (2005, 2007). For related structures containing the C₁₂H₁₀PS₂ anion, see: Alison et al. (1971); Fackler et al. (1982); Silvestru et al. (1995). For related ferrocenyl ammonium structures, see: Štěpnička & Císařová, (2003). For a related ferrocenylamine structure, see: Mateus et al. (2006).



Experimental

Crystal data

[Fe(C₅H₅)(C₂₀H₂₂NPS)]-(C₁₂H₁₀PS₂)
 $M_r = 709.65$
 Monoclinic, $P2_1 = c$
 $a = 14.7800$ (3) Å
 $b = 18.3770$ (3) Å
 $c = 13.6318$ (3) Å
 $Z = 4$
 Mo K radiation
 $\lambda = 0.75$ mm⁻¹
 $T = 180$ K
 $0.38 \times 0.13 \times 0.06$ mm

Data collection

Agilent Xcalibur Eos Gemini ultra diffractometer
 Absorption correction: multi-scan (SCALE3 ABSPACK in CrysAlis PRO; Agilent, 2011)
 $T_{\min} = 0.815$, $T_{\max} = 1.000$
 37299 measured reflections
 7498 independent reflections
 6435 reflections with $I > 2$ (σ)
 $R_{\text{int}} = 0.032$

Refinement

$R[F^2 > 2(\sigma(F^2))] = 0.031$
 $wR(F^2) = 0.079$
 $S = 1.05$
 7498 reflections
 402 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\rho_{\text{max}} = 0.49$ e Å⁻³
 $\rho_{\text{min}} = 0.27$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg1 and Cg2 are the centroids of the C111–C116 and C221–C226 phenyl rings,

D—H	A	D—H	H A	D A	D—H	A
N1—H1	S21	0.85 (2)	2.34 (2)	3.1516 (15)	160.3	(19)
C21—H21B	S1	0.99	2.87	3.664 (2)	137	
C22—H22C	Cg2	0.99	2.75	3.621 (3)	149	
C23—H23A	Cg1	0.99	2.75	3.483 (2)	132	

Symmetry code: (i) $x + 2$; $y + 1$; $z + 2$.

Data collection: CrysAlis PRO (Agilent, 2011); cell refinement: CrysAlis PRO; data reduction: CrysAlis PRO; program(s) used to solve structure: SIR97 (Altomare et al., 1999); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996) and ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: SHELXL97 and PLATON (Spek, 2009).

The CNRS is acknowledged for financial support and NM acknowledges the Department of Chemistry of the University of Mentouri for funding her stay in the LCC.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HP2031).

References

- Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England.
 Alison, J. M. C., Stephenson, T. A. & Gould, R. O. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3690–3696.
 Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.

- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). ORTEPIII, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- Fackler, J. P. Jr, Thompson, L. D., Lin, I. J. B., Stephenson, T. A., Gould, R. O., Alison, J. M. C. & Fraser, A. J. F. (1982). *Inorg. Chem.* 21, 2397–2403.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- Le Roux, E., Malacea, R., Manoury, E., Poli, R., Gonsalvi, L. & Peruzzini, M. (2007). *Adv. Synth. Catal.* 349, 1064–1073.
- Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2006). *J. Organomet. Chem.* 691, 2297–2310.
- Routaboul, L., Vincendeau, S., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2005). *Tetrahedron Asymmetry*, 16, 2685–2690.
- Routaboul, L., Vincendeau, S., Turrin, C.-O., Caminade, A.-M., Majoral, J.-P., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2007). *J. Organomet. Chem.* 692, 1064–1073.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- Silvestru, A., Haiduc, I., Toscano, R. A. & Breunig, H. J. (1995). *Polyhedron*, 14, 2047–2033.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148–155.
- Štěpnička, P. & Čísařová, I. (2003). *Organometallics*, 22, 1728–1740.

Annexes

ANNEXE I : APPAREILLAGE, TECHNIQUES ET REACTIFS :

La partie expérimentale, a été en grande partie réalisée au laboratoire de recherche de chimie de coordination LCC du CNRS à Toulouse, 205 Route de Narbonne, France, et plus précisément au sein de l'équipe LC3 (Ligands Chiraux, Complexes et Catalyse).

Réactifs et solvants :

- Les produits chimiques commerciaux, sont de qualité analytique et sont utilisés sans purification.
- Tous les solvants ont été distillés sous courant d'Argon avant utilisation en présence :
 - D'hydrure de calcium pour le pentane et le dichlorométhane.
 - De sodium et de benzophénone pour le THF et l'éther diéthylique.
 - De sodium pour le toluène

Synthèse sous atmosphère inerte :

- Toutes les synthèses ont été faites sous Argon à l'aide de rampes à vide (figure1) en utilisant les techniques standards Schlenk.



Figure 1 : Vue globale d'une rampe à vide

Diffraction des rayons X sur monocristal :

L'analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, a été réalisée au service des rayons X du LCC Toulouse, sur trois diffractomètres à quatre cercles à géométrie χ (ω, ϕ, Φ, χ) équipés de détecteurs plans de type CCD : Gemini d'Agilent-Technologies (figure 2), Xcalibur d'Oxford Diffraction (figure 3), Apex II de Bruker (figure 4), équipés de dispositifs basse température azote et hélium liquides,

Les résolutions structurales ont été réalisées à des méthodes directes en utilisant les programmes SIR92¹, SHELXS86² ou SHELXS97³, les affinements des structures cristallographiques ont été effectués par la méthode des moindres carrés, soit sur les facteurs de structures F(CRISTALS)⁴, soit sur le carré des facteurs de structure F²(SHELXL97)⁵. La fonction minimisée est alors $\sum [w(|F_o| - |F_c|)]^2$ dans le premier cas et $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2$ dans le deuxième cas. Les deux cycles d'affinements ont été calculés avec des facteurs de structure affectés d'un poids W calculé, soit à partir de l'expression $w = w' [1 - (\Delta F / 6\sigma F_o^2)^2]$ ou $w' = 1 / \sum 1 / A_r T_r(x)$ avec $A_r T_r(x)$ représentant un polynôme de Chebyshev⁶, dans le cas d'un affinement sur les F, soit à partir de l'expression $w = [1 - (\sigma^2(F_o^2) + aP^2 + bP)]$ ou p est représenté par $[2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)] / 3$ dans le cas d'un affinement sur les F², suivant les types d'affinement, les rapports de fiabilité sont de la forme :

$$R = \{ \sum [w(|F_o| - |F_c|)] / \sum w(|F_o|) \}$$

$$R_w = \{ \sum [w(|F_o| - |F_c|)^2] / \sum w(|F_o|^2) \}^{1/2}$$

$$wR^2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$$

Le paramètre GOF (Goodness Of Fit) qui est défini comme l'écart type d'une observation de poids unité, qui est calculé suivant les expressions $\sum [w(|F_o| - |F_c|)] / (n-p)$ ou $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)$ dans lesquelles (n-p) est le degré de liberté correspondant au nombre d'observations de n moins le nombre de paramètres variables p.

L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter-atomiques, angles de liaisons, plans moyens,...) ont été réalisés à l'aide de programmes CRYSTALS ou SHELX97. Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant le programme ORTEP III⁷.



Figure 2: Diffractomètre Bruker APEX II, diffractomètre quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II). Equipement basse température azote liquide : Cryostream (Oxford Cryosystems) permettant d'atteindre les 90 K.



Figure3 : Diffractomètre Agilent-Technologies Gemini, diffractomètre quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (EOS), double anode Cu et Mo. Equipement basse température azote liquide : Cryojet (Oxford Instruments) permettant d'atteindre les 90 K. Equipement basse température hélium : Helijet (Oxford Instruments) permettant de descendre jusqu'à 15 K.



Figure 4 : Diffractomètre Oxford-Diffraction XCALIBUR, diffractomètre quatre cercles (géométrie Kappa) à détecteur bidimensionnel de type CCD (Sapphire 1). Equipement basse température azote liquide : Cryojet (Oxford Instruments) permettant d'atteindre les 90 K. Equipement basse température hélium : Helijet (Oxford Instruments) permettant de descendre jusqu'à 15 K.

Résonance magnétique nucléaire RMN :

La spectroscopie RMN a été réalisée au libre service RMN du LCC Toulouse sur des spectromètres Bruker (ARX 250, DPX 300, Avance 300 et Avance 400) pour la réalisation d'expériences 1D (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B ,...) et d'expériences 2D (COSY, HMQC, HMBC,...). A noter la possibilité d'effectuer des expériences avec double découplage : ^{13}C avec découplage ^1H et ^{31}P , HMQC ^1H - ^{13}C avec découplage ^{31}P ,...).



Figure 5: Bruker DPX300, tête de mesure ATMA observation BB (^{19}F - ^{15}N), découplage. ^1H , diam. 5 mm. Tête de mesure observation ^1H , découplage BB (^{31}P - ^{109}Ag), diam. 5 mm. Système de variations de température contrôlé par ordinateur.



Figure 5: Bruker Avance 300 Tête de mesure observation ^{13}C , découplage $^1\text{H}/^{31}\text{P}$, diam. 5 mm. Tête de mesure observation ^1H , découplage $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$, diam. 5 mm. Système de variations de température contrôlé par ordinateur.



Figure 6 : Bruker Avance 400, tête de mesure observation ^1H , découplage double accord $\text{BB}(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})/^{31}\text{P}$ avec gradient de champs Z, diam. 5 mm. Tête de mesure observation $\text{BB}(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$ découplage ^1H avec gradient de champs Z, diam. 5 mm. Tête de mesure observation $\text{BB}(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$ découplage $^1\text{H}/^{31}\text{P}$, diam. 10 mm. Système de variations de température contrôlé par ordinateur.

Spectroscopie de masse:

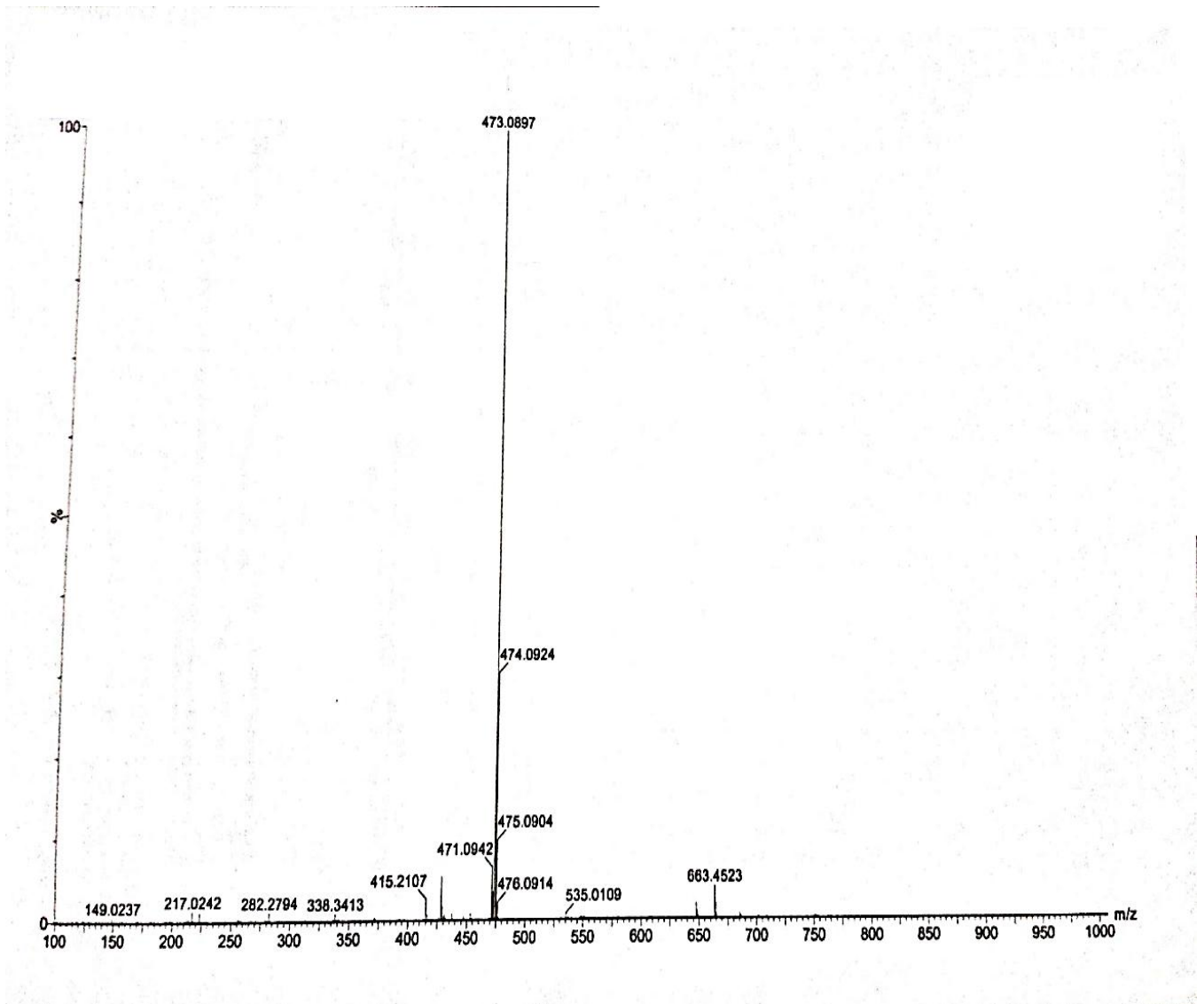
La spectroscopie de masse a été réalisée au service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative en Chimie Moléculaire localisé à l'Université Paul Sabatier.

MS/MS API-365

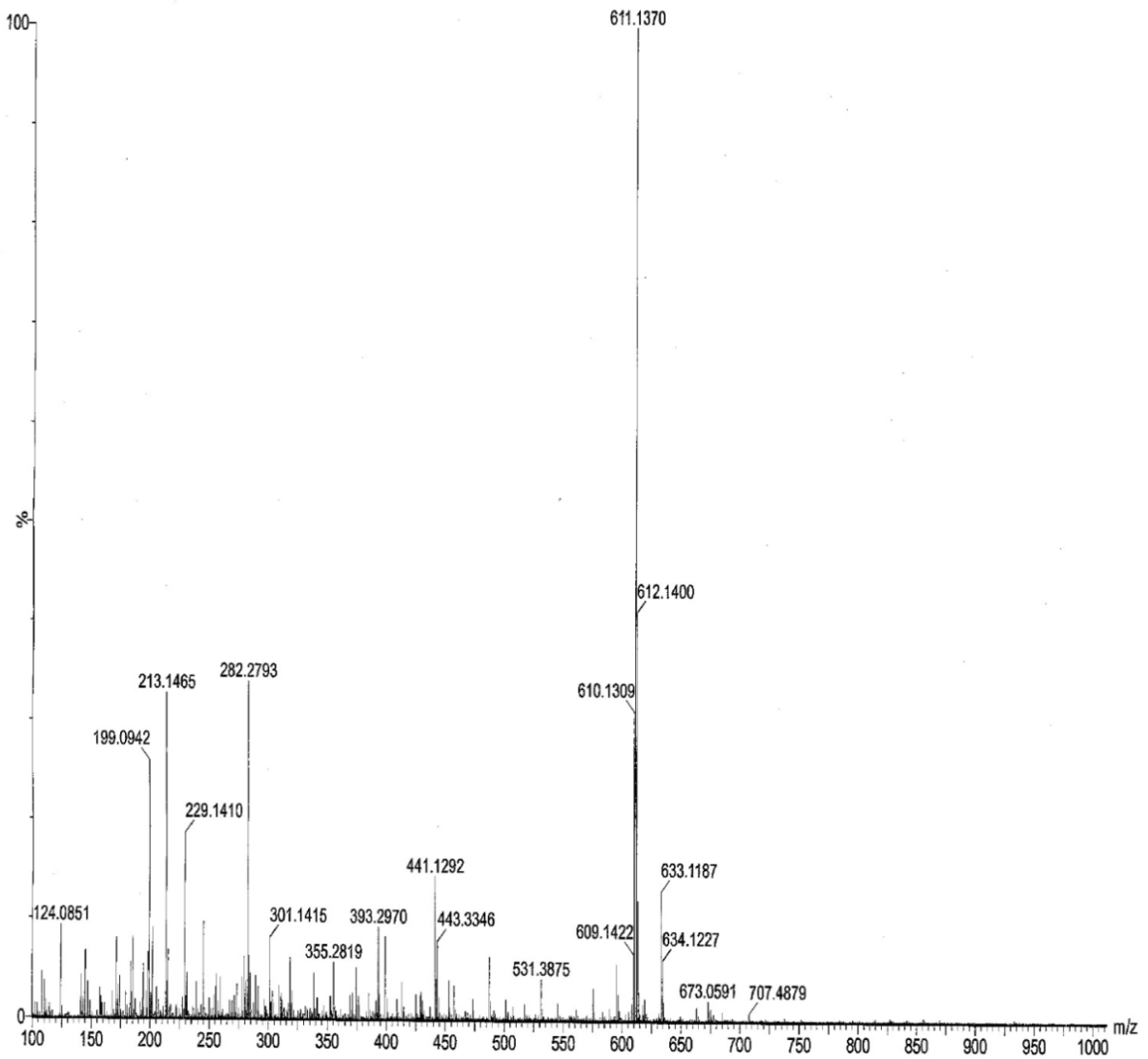


Figure 7: Spectromètres MS/MS API-365 (Perkin Elmer Sciex) et Q TRAP (Applied Biosystems) équipés des sources Electrospray (ESI) et Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI). Possibilité d'analyses jusqu'à m/z 3000, MS/MS (ions fragments, précurseurs et perte de neutre), LC/MS, LC/MS/MS et dosage

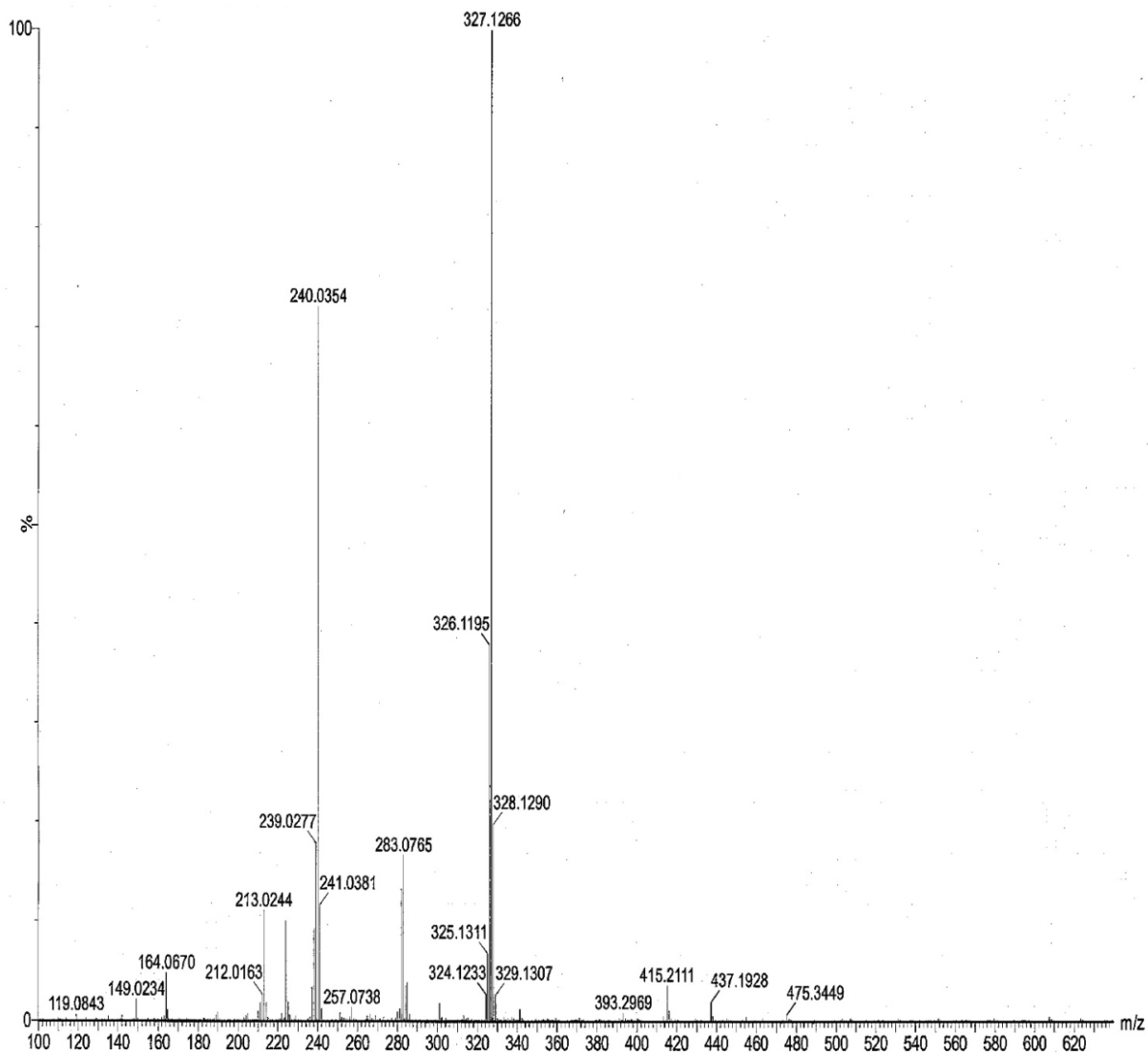
Spectre de fragmentation en spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ du composé (R/S)-III-5(a)



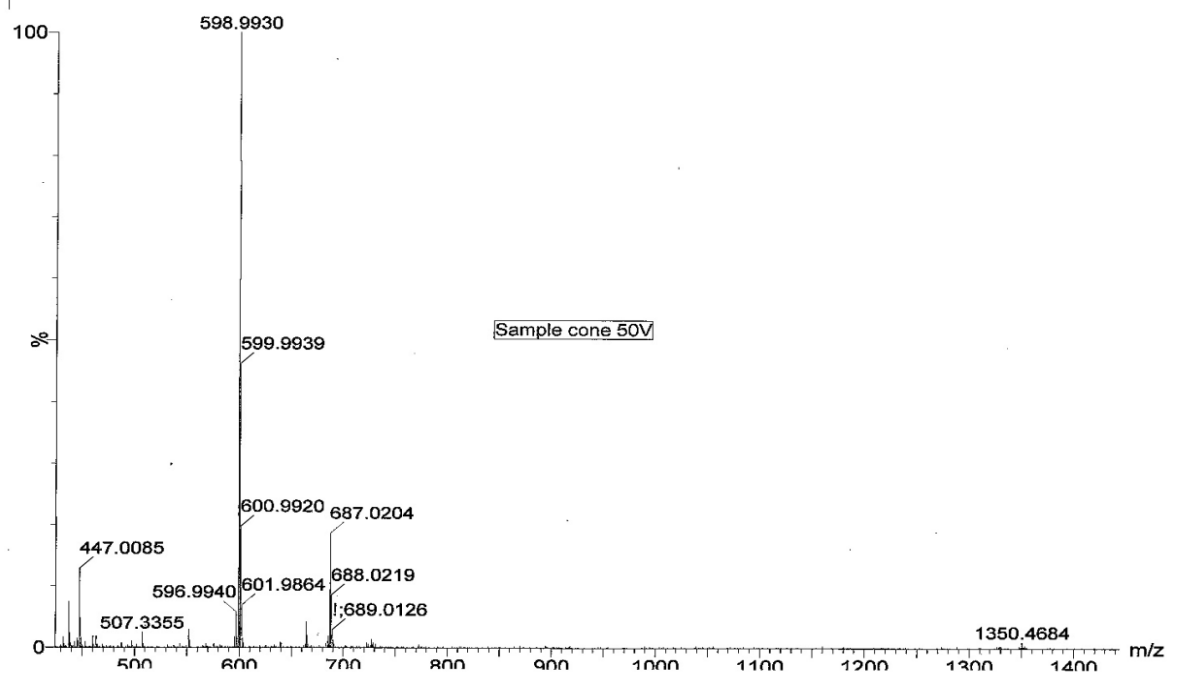
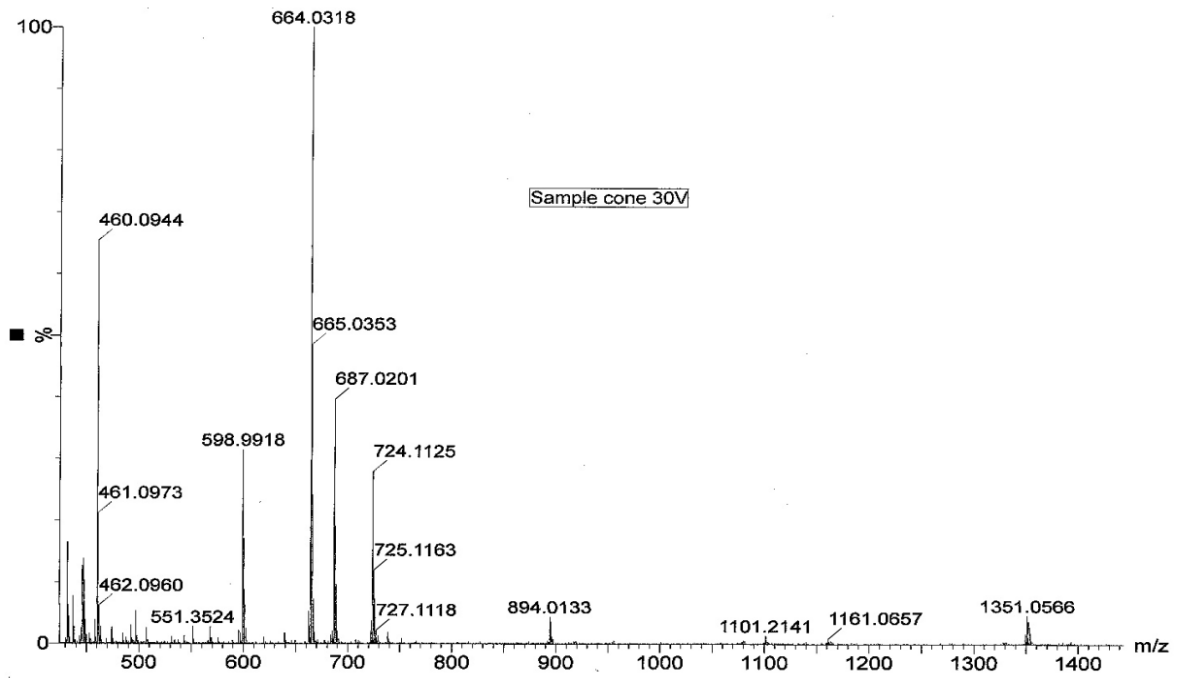
Spectre de fragmentation en spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ du composé (R/S)-III-5(b)



Spectre de fragmentation en spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ du composé III-10



Spectre de fragmentation en spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ du composé (R/S)-III-12



Méthodes de séparation :

- La chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur un chromatographe hp 4890 équipé d'un détecteur FID et d'une colonne AGILENT Jet WDB-5MS (30m*0,32mm* 0,25µm), une rampe de température débutant à 70°C pendant 5min est appliquée, suivie d'une montée en température de 10°C/min jusqu'à 250°C pendant 5min.
- La chromatographie sur colonne Flash a été réalisée sur Merck KieselgelSiO₂ et sur couches minces CCM a été réalisée sur Merck Kieselgel 60F254.

Références :

[1] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R., *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119.

[2] Sheldrick, G. M., Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, **1986**.

[3] Sheldrick, G. M., SADABS, Univ. of Gottingen, Germany, **1996**.

[4] Watkins, D.J.; Prout, C.K.; Carruthers, R. J. ; Betteridge, P. CRISTALS, 10, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U.K. **1996**.

[5] Sheldrick, G. M., Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, **1997**.

[6] Carruthers, R. J. ; Watkins, D.J. *Acta Cryst.A*, **1999**. 35, 698.

[7] a) Burnett, M. N. & Johnson, C. K., *ORTEP III*, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA. **1996**.

b) Farrugia, L. J. ,*J. Appl. Cryst.* **1997**. 30, 565.

ANNEXE 2: DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

(R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthyl amine

C₂₅H₂₆FeNPS

(R/S)-III-2

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope Équivalent (Å²)

	x/a	y/b	z/c	U _{iso} */U _{eq}
Fe1	0.55574(2)	0.427418(16)	0.205517(15)	0.01733(6)
S1	1.04625(4)	0.40790(3)	0.33366(3)	0.02595(8)
P1	0.84242(4)	0.26379(3)	0.21815(3)	0.01644(7)
N1	0.62633(16)	0.20273(11)	0.43273(10)	0.0249(2)
C1	0.62636(15)	0.27519(11)	0.19534(10)	0.0161(2)
C2	0.54446(16)	0.29457(11)	0.28256(11)	0.0180(2)
C3	0.36820(17)	0.28714(12)	0.22492(12)	0.0231(3)
H3	0.2828	0.2951	0.2608	0.028*
C4	0.34080(17)	0.26583(12)	0.10494(12)	0.0237(3)
H4	0.2351	0.2582	0.0476	0.028*
C5	0.49879(17)	0.25796(12)	0.08592(11)	0.0205(2)
H5	0.5171	0.2438	0.0135	0.025*
C6	0.7043(2)	0.59029(13)	0.33942(13)	0.0318(3)
H6	0.764	0.5976	0.4171	0.038*
C7	0.77742(19)	0.58477(12)	0.24960(13)	0.0268(3)
H7	0.8951	0.5876	0.2565	0.032*
C8	0.6448(2)	0.57428(13)	0.14780(13)	0.0300(3)
H8	0.6581	0.569	0.0745	0.036*
C9	0.4893(2)	0.57298(14)	0.17425(16)	0.0358(4)

	x/a	y/b	z/c	U _{iso} */U _{eq}
H9	0.3797	0.5665	0.1218	0.043*
C10	0.5252(2)	0.58295(14)	0.29215(16)	0.0377(4)
H10	0.444	0.5845	0.3329	0.045*
C21	0.62980(18)	0.31806(12)	0.40991(11)	0.0218(2)
H21A	0.7553	0.3767	0.4376	0.026*
H21B	0.5653	0.3573	0.4535	0.026*
C22	0.4483(2)	0.12570(18)	0.42036(17)	0.0481(5)
H22A	0.4485	0.0453	0.4277	0.072*
H22B	0.3645	0.112	0.3439	0.072*
H22C	0.4113	0.1677	0.4811	0.072*
C23	0.7548(2)	0.22569(16)	0.54485(14)	0.0375(4)
H23A	0.7208	0.2694	0.6064	0.056*
H23B	0.874	0.2772	0.5503	0.056*
H23C	0.7565	0.146	0.5537	0.056*
C111	0.85929(16)	0.23021(12)	0.07417(11)	0.0201(2)
C112	0.84574(18)	0.11271(13)	0.01040(12)	0.0252(3)
H112	0.8238	0.0462	0.041	0.03*
C113	0.8643(2)	0.09269(15)	-0.09825(13)	0.0331(3)
H113	0.8571	0.0128	-0.1409	0.04*

Annexes 2

C114	0.8931(2)	0.18812(17)	-0.14422(13)	0.0356(3)
H114	0.9051	0.1738	-0.2185	0.043*
C115	0.9044(2)	0.30458(16)	-0.08243(15)	0.0370(4)
H115	0.9222	0.37	-0.1147	0.044*
C116	0.8897(2)	0.32591(14)	0.02687(14)	0.0323(3)
H116	0.9004	0.4067	0.0699	0.039*
C121	0.82035(17)	0.12126(11)	0.25225(11)	0.0196(2)
C122	0.6572(2)	0.02168(13)	0.20639(13)	0.0286(3)
H122	0.5561	0.0271	0.1549	0.034*
C123	0.6419(2)	-0.08563(14)	0.23578(15)	0.0359(3)
H123	0.5302	-0.1534	0.2049	0.043*
C124	0.7899(3)	-0.09389(14)	0.31021(15)	0.0379(4)
H124	0.7792	-0.1672	0.3306	0.045*
C125	0.9524(2)	0.00421(15)	0.35470(15)	0.0352(3)
H125	1.0538	-0.0024	0.4046	0.042*
C126	0.96867(19)	0.11255(13)	0.32690(13)	0.0262(3)
H126	1.0804	0.1804	0.3586	0.031*

Table 2
Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe1	0.01813(9)	0.01619(9)	0.02039(9)	0.00691(7)	0.00705(7)	0.00920(7)
S1	0.01684(15)	0.01847(15)	0.03183(17)	-0.00114(13)	0.00125(13)	0.00535(12)
P1	0.01448(14)	0.01356(14)	0.02014(15)	0.00295(11)	0.00491(11)	0.00666(11)
N1	0.0282(6)	0.0218(5)	0.0225(5)	0.0087(4)	0.0039(5)	0.0090(5)
C1	0.0147(5)	0.0133(5)	0.0188(5)	0.0034(4)	0.0045(4)	0.0060(4)
C2	0.0184(5)	0.0155(5)	0.0218(6)	0.0066(4)	0.0090(5)	0.0067(4)
C3	0.0177(6)	0.0240(6)	0.0318(7)	0.0112(5)	0.0119(5)	0.0092(5)
C4	0.0150(5)	0.0239(6)	0.0285(7)	0.0079(5)	0.0021(5)	0.0072(5)
C5	0.0196(6)	0.0190(6)	0.0188(6)	0.0034(5)	0.0031(5)	0.0068(5)
C6	0.0488(9)	0.0161(6)	0.0248(7)	0.0050(5)	0.0081(6)	0.0093(6)
C7	0.0267(7)	0.0162(6)	0.0344(7)	0.0085(5)	0.0074(6)	0.0060(5)
C8	0.0405(8)	0.0214(6)	0.0289(7)	0.0135(6)	0.0096(6)	0.0105(6)
C9	0.0355(8)	0.0250(7)	0.0499(9)	0.0156(7)	0.0075(7)	0.0196(6)
C10	0.0511(10)	0.0234(7)	0.0501(10)	0.0093(7)	0.0294(8)	0.0218(7)
C21	0.0267(6)	0.0190(6)	0.0197(6)	0.0068(5)	0.0089(5)	0.0074(5)
C22	0.0400(9)	0.0407(9)	0.0487(10)	0.0292(8)	0.0008(8)	-0.0049(7)
C23	0.0398(9)	0.0387(9)	0.0306(8)	0.0144(7)	0.0015(7)	0.0169(7)
C111	0.0171(5)	0.0203(6)	0.0237(6)	0.0058(5)	0.0082(5)	0.0084(5)
C112	0.0271(7)	0.0217(6)	0.0237(6)	0.0034(5)	0.0067(5)	0.0097(5)
C113	0.0360(8)	0.0349(8)	0.0234(7)	-0.0010(6)	0.0086(6)	0.0159(6)
C114	0.0335(8)	0.0520(10)	0.0251(7)	0.0114(7)	0.0133(6)	0.0194(7)
C115	0.0438(9)	0.0420(9)	0.0408(9)	0.0239(7)	0.0253(7)	0.0207(7)
C116	0.0419(8)	0.0250(7)	0.0402(8)	0.0133(6)	0.0244(7)	0.0157(6)
C121	0.0233(6)	0.0167(5)	0.0222(6)	0.0056(5)	0.0097(5)	0.0111(5)
C122	0.0293(7)	0.0192(6)	0.0326(7)	0.0056(5)	0.0069(6)	0.0079(5)
C123	0.0443(9)	0.0178(7)	0.0414(9)	0.0074(6)	0.0157(7)	0.0067(6)
C124	0.0610(11)	0.0239(7)	0.0421(9)	0.0175(7)	0.0254(8)	0.0227(7)
C125	0.0438(9)	0.0367(8)	0.0394(8)	0.0216(7)	0.0161(7)	0.0266(7)
C126	0.0270(7)	0.0275(7)	0.0297(7)	0.0119(6)	0.0105(6)	0.0152(5)

Table 3

Les distances inter atomiques (Å)

Fe1-C2	2.0291(12)
Fe1-C10	2.0314(14)
Fe1-C1	2.0376(12)
Fe1-C6	2.0382(14)
Fe1-C3	2.0412(13)
Fe1-C9	2.0466(14)
Fe1-C5	2.0524(12)
Fe1-C7	2.0528(14)
Fe1-C4	2.0545(13)
Fe1-C8	2.0614(14)
S1-P1	1.9577(5)
P1-C1	1.7941(12)
P1-C121	1.8107(13)
P1-C111	1.8198(13)
N1-C22	1.447(2)
N1-C23	1.4487(18)
N1-C21	1.4558(17)
C1-C5	1.4385(17)
C1-C2	1.4447(16)
C2-C3	1.4262(18)

C2-C21	1.5037(18)
C3-C4	1.4229(19)
C4-C5	1.4189(18)
C6-C7	1.416(2)
C6-C10	1.424(2)
C7-C8	1.416(2)
C8-C9	1.413(2)
C9-C10	1.411(2)
C111-C112	1.3931(18)
C111-C116	1.393(2)
C112-C113	1.394(2)
C113-C114	1.378(2)
C114-C115	1.381(2)
C115-C116	1.388(2)
C121-C122	1.3903(19)
C121-C126	1.3934(18)
C122-C123	1.388(2)
C123-C124	1.387(2)
C124-C125	1.379(2)
C125-C126	1.389(2)

Table 4

Les angles de liaisons (°)

C2-Fe1-C10	115.98(6)
C2-Fe1-C1	41.62(5)
C10-Fe1-C1	153.72(6)
C2-Fe1-C6	103.82(6)
C10-Fe1-C6	40.96(7)
C1-Fe1-C6	120.47(6)
C2-Fe1-C3	41.02(5)
C10-Fe1-C3	102.94(6)
C1-Fe1-C3	68.93(5)
C6 Fe1 C3	120.82(6)
C2 Fe1 C9	151.87(6)
C10 Fe1 C9	40.49(7)
C1 Fe1 C9	165.29(6)
C6 Fe1 C9	68.36(6)
C3 Fe1 C9	118.24(6)
C2 Fe1 C5	69.57(5)
C10 Fe1 C5	160.61(7)
C1 Fe1 C5	41.18(5)
C6 Fe1 C5	158.38(6)
C3 Fe1 C5	68.38(5)

C9 Fe1 C5	127.02(6)
C2 Fe1 C7	124.49(5)
C10 Fe1 C7	68.22(6)
C1 Fe1 C7	110.31(5)
C6 Fe1 C7	40.49(6)
C3 Fe1 C7	159.34(6)
C9 Fe1 C7	67.88(6)
C5 Fe1 C7	125.56(6)
C2 Fe1 C4	69.23(5)
C10 Fe1 C4	121.98(6)
C1 Fe1 C4	68.85(5)
C6 Fe1 C4	158.13(6)
C3 Fe1 C4	40.66(6)
C9 Fe1 C4	107.51(6)
C5 Fe1 C4	40.42(5)
C7 Fe1 C4	159.76(6)
C2 Fe1 C8	163.52(6)
C10 Fe1 C8	67.94(7)
C1 Fe1 C8	129.02(6)
C6 Fe1 C8	68.03(6)

C3 Fe1 C8	155.46(6)
C9 Fe1 C8	40.24(7)
C5 Fe1 C8	112.45(6)
C7 Fe1 C8	40.25(6)
C4 Fe1 C8	123.60(6)
C1 P1 C121	104.67(6)
C1 P1 C111	103.99(6)
C121 P1 C111	105.33(6)
C1 P1 S1	116.31(4)
C121 P1 S1	112.86(5)
C111 P1 S1	112.62(4)
C22 N1 C23	111.38(13)
C22 N1 C21	111.79(12)
C23 N1 C21	112.01(11)
C5 C1 C2	107.74(10)
C5 C1 P1	126.25(9)
C2 C1 P1	125.88(9)
C5 C1 Fe1	69.96(7)
P1 C1 Fe1	129.83(6)
C3 C2 C1	107.02(11)

C3 C2 C21	126.75(11)
C1 C2 C21	126.23(11)
C3 C2 Fe1	69.94(7)
C1 C2 Fe1	69.51(7)
C21 C2 Fe1	125.65(9)
C4 C3 C2	109.03(11)
C4 C3 Fe1	70.17(8)
C2 C3 Fe1	69.04(7)
C5 C4 C3	108.10(11)
C5 C4 Fe1	69.71(7)
C3 C4 Fe1	69.17(7)
C4 C5 C1	108.11(11)
C4 C5 Fe1	69.87(7)
C1 C5 Fe1	68.86(7)
C7 C6 C10	107.54(14)
C7 C6 Fe1	70.31(8)
C10 C6 Fe1	69.27(9)
C8 C7 C6	108.20(14)

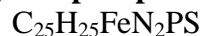
(R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine**(R/S)-III-5(a)**

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope Équivalent (Å²)

	x/a	y/b	z/c	U _{iso} */U _{eq}
Fe1	0.87429(2)	0.427890(19)	0.58009(2)	0.02583(8)
P1	0.85972(4)	0.65998(4)	0.60738(3)	0.02324(12)
S1	0.86343(5)	0.69191(4)	0.47377(4)	0.03473(14)
N1	1.21267(17)	0.50119(14)	0.53008(13)	0.0351(5)
N2	1.29004(18)	0.53594(15)	0.46386(15)	0.0383(5)
C1	0.91503(19)	0.54950(14)	0.64060(14)	0.0241(4)
C2	1.02731(19)	0.50519(15)	0.61193(14)	0.0264(4)
C3	1.0356(2)	0.41993(16)	0.66030(16)	0.0326(5)
H3	1.0993	0.376	0.6546	0.039*
C4	0.9324(2)	0.41208(16)	0.71835(16)	0.0322(5)
H4	0.9159	0.362	0.7584	0.039*
C5	0.8586(2)	0.49082(15)	0.70683(15)	0.0288(5)
H5	0.7841	0.5028	0.7378	0.035*
C6	0.7632(3)	0.44933(18)	0.46277(18)	0.0434(7)
H6	0.735	0.507	0.4404	0.052*
C7	0.8737(2)	0.40536(19)	0.43885(17)	0.0401(6)
H7	0.9329	0.428	0.3971	0.048*
C8	0.8806(3)	0.32307(17)	0.48724(18)	0.0440(6)
H8	0.9455	0.2797	0.4846	0.053*
C9	0.7749(3)	0.3151(2)	0.5407(2)	0.0509(7)
H9	0.7559	0.2654	0.5805	0.061*
C10	0.7028(2)	0.3927(2)	0.52529(19)	0.0487(7)
H10	0.6259	0.4051	0.5526	0.058*

C21	1.10985(19)	0.53985(15)	0.54237(15)	0.0294(5)
H21	1.0867	0.5918	0.5058	0.035*
C22	1.2390(3)	0.5969(2)	0.3935(2)	0.0496(7)
H22A	1.2069	0.6514	0.424	0.074*
H22B	1.1715	0.5664	0.3576	0.074*
H22C	1.3036	0.6146	0.3506	0.074*
C23	1.3657(3)	0.4641(2)	0.4270(3)	0.0773(12)
H23A	1.3151	0.426	0.3838	0.116*
H23B	1.3995	0.4267	0.4791	0.116*
H23C	1.4338	0.491	0.393	0.116*
C111	0.70610(18)	0.66432(14)	0.65394(15)	0.0249(4)
C112	0.6046(2)	0.64079(15)	0.59555(17)	0.0341(5)
H112	0.6153	0.6258	0.5313	0.041*
C113	0.4878(2)	0.63947(17)	0.6319(2)	0.0425(6)
H113	0.4182	0.6227	0.5926	0.051*
C114	0.4722(2)	0.66221(17)	0.7242(2)	0.0428(6)
H114	0.3915	0.662	0.7482	0.051*
C115	0.5719(2)	0.68530(17)	0.78269(18)	0.0390(6)
H115	0.5603	0.7006	0.8467	0.047*
C116	0.6895(2)	0.68606(16)	0.74744(16)	0.0315(5)
H116	0.7589	0.7015	0.7875	0.038*
C121	0.95107(19)	0.73779(16)	0.68039(15)	0.0297(5)
C122	0.9302(3)	0.83032(17)	0.67100(18)	0.0413(6)
H122	0.868	0.8524	0.6276	0.050*

C123	1.0016(3)	0.8909(2)	0.7261(2)	0.0580(8)
H123	0.9888	0.9547	0.7197	0.070*
C124	1.0905(3)	0.8585(3)	0.7895(2)	0.0608(9)
H124	1.1385	0.9	0.8271	0.073*
C125	1.1101(3)	0.7673(2)	0.7988(2)	0.0549(8)
H125	1.1718	0.7456	0.8429	0.066*
C126	1.0415(2)	0.70636(19)	0.74507(17)	0.0399(6)
H126	1.0557	0.6428	0.752	0.048*

Table 2 : Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe1	0.03006(16)	0.02435(15)	0.02319(15)	0.00031(13)	0.00243(11)	0.00214(14)
P1	0.0260(3)	0.0235(3)	0.0201(3)	0.0007(2)	-0.0004(2)	0.0012(2)
S1	0.0445(3)	0.0379(3)	0.0217(3)	0.0067(2)	-0.0003(2)	0.0049(3)
N1	0.0293(10)	0.0441(12)	0.0323(10)	0.0066(9)	0.0042(8)	0.0050(9)
N2	0.0295(10)	0.0467(13)	0.0391(12)	0.0082(10)	0.0073(8)	0.0042(9)
C1	0.0266(11)	0.0269(11)	0.0187(10)	0.0000(8)	-0.0007(8)	0.0015(8)
C2	0.0269(10)	0.0274(11)	0.0247(11)	0.0008(8)	-0.0008(8)	0.0050(8)
C3	0.0344(13)	0.0354(14)	0.0279(12)	0.0049(9)	0.0006(10)	0.0100(10)
C4	0.0436(14)	0.0296(13)	0.0235(11)	0.0061(9)	0.0025(10)	0.0049(10)
C5	0.0330(12)	0.0302(12)	0.0232(11)	0.0042(9)	0.0033(8)	0.0025(9)
C6	0.0515(17)	0.0420(15)	0.0350(14)	-0.0078(12)	-0.0185(12)	0.0069(13)
C7	0.0513(16)	0.0449(15)	0.0243(12)	-0.0037(11)	0.0044(11)	-0.0053(12)
C8	0.0620(17)	0.0314(13)	0.0383(14)	-0.0104(11)	-0.0019(12)	0.0089(12)
C9	0.071(2)	0.0393(16)	0.0427(16)	-0.0018(12)	0.0000(13)	-0.0229(14)
C10	0.0323(13)	0.071(2)	0.0429(16)	-0.0202(15)	-0.0012(11)	-0.0074(13)
C21	0.0305(12)	0.0296(12)	0.0281(11)	0.0020(9)	-0.0008(9)	0.0034(9)
C22	0.0497(16)	0.0522(17)	0.0477(16)	0.0143(13)	0.0134(12)	0.0062(13)
C23	0.079(2)	0.067(2)	0.089(3)	0.0302(19)	0.055(2)	0.0390(18)
C111	0.0247(10)	0.0210(10)	0.0292(11)	0.0031(8)	0.0005(8)	0.0036(8)
C112	0.0323(12)	0.0318(12)	0.0378(13)	0.0006(10)	-0.0027(9)	0.0032(10)
C113	0.0278(12)	0.0398(14)	0.0591(17)	0.0043(12)	-0.0078(11)	-0.0012(10)
C114	0.0313(13)	0.0357(14)	0.0620(17)	0.0127(13)	0.0098(11)	0.0054(10)
C115	0.0402(13)	0.0360(14)	0.0418(14)	0.0083(11)	0.0144(11)	0.0087(10)
C116	0.0316(11)	0.0326(12)	0.0302(12)	0.0023(9)	0.0027(9)	0.0023(9)
C121	0.0309(12)	0.0320(12)	0.0267(11)	-0.0024(9)	0.0066(9)	-0.0073(9)
C122	0.0560(16)	0.0325(13)	0.0362(14)	-0.0018(11)	0.0137(12)	-0.0099(11)
C123	0.092(2)	0.0346(15)	0.0499(17)	-0.0136(13)	0.0309(16)	-0.0306(15)
C124	0.0635(19)	0.080(2)	0.0392(17)	-0.0204(15)	0.0102(14)	-0.0438(17)
C125	0.0411(14)	0.081(2)	0.0424(15)	-0.0159(15)	-0.0028(11)	-0.0224(15)
C126	0.0350(13)	0.0486(16)	0.0356(13)	-0.0038(11)	-0.0038(10)	-0.0071(11)

Table 3

Les distances inter atomiques (Å)

Fe1	C1	2.021(2)
Fe1	C8	2.029(2)
Fe1	C7	2.032(2)
Fe1	C5	2.036(2)
Fe1	C6	2.037(2)
Fe1	C9	2.039(3)
Fe1	C2	2.042(2)
Fe1	C3	2.047(2)
Fe1	C10	2.048(3)
Fe1	C4	2.049(2)
P1	C1	1.785(2)
P1	C121	1.808(2)
P1	C111	1.815(2)
P1	S1	1.9557(7)
N1	C21	1.267(3)
N1	N2	1.382(3)
N2	C22	1.435(3)
N2	C23	1.446(3)
C1	C5	1.430(3)
C1	C2	1.451(3)
C2	C3	1.428(3)
C2	C21	1.451(3)

C3	C4	1.419(3)
C3	H3	0.95
C4	C5	1.411(3)
C4	H4	0.95
C5	H5	0.95
C6	C10	1.398(4)
C6	C7	1.412(4)
C6	H6	0.95
C7	C8	1.390(4)
C7	H7	0.95
C8	C9	1.403(4)
C8	H8	0.95
C9	C10	1.393(4)
C9	H9	0.95
C10	H10	0.95
C21	H21	0.95
C22	H22A	0.98
C22	H22B	0.98
C22	H22C	0.98
C23	H23A	0.98
C23	H23B	0.98
C23	H23C	0.98

C111	C116	1.384(3)
C111	C112	1.392(3)
C112	C113	1.385(3)
C112	H112	0.95
C113	C114	1.370(4)
C113	H113	0.95
C114	C115	1.376(4)
C114	H114	0.95
C115	C116	1.387(3)
C115	H115	0.95
C116	H116	0.95
C121	C122	1.382(3)
C121	C126	1.392(3)
C122	C123	1.396(4)
C122	H122	0.95
C123	C124	1.374(5)
C123	H123	0.95
C124	C125	1.361(5)
C124	H124	0.95
C125	C126	1.373(4)
C125	H125	0.95
C126	H126	0.95

Table 4

Les angles de liaisons (°)

C1	Fe1	C8	158.91(10)
C1	Fe1	C7	123.68(10)
C8	Fe1	C7	40.03(11)
C1	Fe1	C5	41.29(8)
C8	Fe1	C5	157.59(10)
C7	Fe1	C5	161.62(10)
C1	Fe1	C6	108.77(9)
C8	Fe1	C6	67.70(10)
C7	Fe1	C6	40.62(11)
C5	Fe1	C6	125.76(10)
C1	Fe1	C9	159.45(11)
C8	Fe1	C9	40.35(11)
C7	Fe1	C9	67.52(11)
C5	Fe1	C9	123.24(10)
C6	Fe1	C9	67.36(11)
C1	Fe1	C2	41.84(8)
C8	Fe1	C2	121.09(10)
C7	Fe1	C2	106.14(10)
C5	Fe1	C2	69.45(9)
C6	Fe1	C2	122.71(10)
C9	Fe1	C2	157.66(11)
C1	Fe1	C3	69.41(9)
C8	Fe1	C3	105.51(10)
C7	Fe1	C3	120.47(10)
C5	Fe1	C3	68.58(9)
C6	Fe1	C3	157.48(10)
C9	Fe1	C3	122.25(11)

C2	Fe1	C3	40.89(9)
C1	Fe1	C10	124.20(11)
C8	Fe1	C10	67.44(11)
C7	Fe1	C10	67.58(11)
C5	Fe1	C10	110.03(10)
C6	Fe1	C10	40.01(12)
C9	Fe1	C10	39.86(12)
C2	Fe1	C10	159.63(11)
C3	Fe1	C10	159.21(11)
C1	Fe1	C4	68.91(9)
C8	Fe1	C4	121.28(10)
C7	Fe1	C4	156.19(9)
C5	Fe1	C4	40.40(9)
C6	Fe1	C4	161.38(10)
C9	Fe1	C4	107.93(11)
C2	Fe1	C4	68.72(9)
C3	Fe1	C4	40.55(9)
C10	Fe1	C4	124.93(11)
C1	P1	C121	104.65(10)
C1	P1	C111	103.75(10)
C121	P1	C111	104.84(10)
C1	P1	S1	116.99(7)
C121	P1	S1	111.82(8)
C111	P1	S1	113.62(7)
C21	N1	N2	119.2(2)
N1	N2	C22	118.51(19)
N1	N2	C23	110.2(2)

C22	N2	C23	114.2(2)
C5	C1	C2	107.44(18)
C5	C1	P1	124.96(16)
C2	C1	P1	127.48(16)
C5	C1	Fe1	69.89(12)
C2	C1	Fe1	69.84(12)
P1	C1	Fe1	128.68(11)
C3	C2	C21	127.3(2)
C3	C2	C1	107.12(18)
C21	C2	C1	125.45(19)
C3	C2	Fe1	69.74(13)
C21	C2	Fe1	124.08(15)
C1	C2	Fe1	68.32(12)
C4	C3	C2	108.4(2)
C4	C3	Fe1	69.81(13)
C2	C3	Fe1	69.37(12)
C4	C3	H3	125.8
C2	C3	H3	125.8
Fe1	C3	H3	126.6
C5	C4	C3	108.7(2)
C5	C4	Fe1	69.29(13)
C3	C4	Fe1	69.64(13)
C5	C4	H4	125.6
C3	C4	H4	125.6
Fe1	C4	H4	127
C4	C5	C1	108.31(19)
C4	C5	Fe1	70.31(13)

Annexes 2

C1	C5	Fe1	68.82(12)
C4	C5	H5	125.8
C1	C5	H5	125.8
Fe1	C5	H5	126.6
C10	C6	C7	107.7(2)
C10	C6	Fe1	70.40(15)
C7	C6	Fe1	69.48(14)
C10	C6	H6	126.2
C7	C6	H6	126.2
Fe1	C6	H6	125.6
C8	C7	C6	107.8(2)
C8	C7	Fe1	69.87(14)
C6	C7	Fe1	69.90(14)
C8	C7	H7	126.1
C6	C7	H7	126.1
Fe1	C7	H7	125.7
C7	C8	C9	108.2(2)
C7	C8	Fe1	70.10(15)
C9	C8	Fe1	70.22(15)
C7	C8	H8	125.9
C9	C8	H8	125.9
Fe1	C8	H8	125.4
C10	C9	C8	108.1(2)
C10	C9	Fe1	70.40(16)
C8	C9	Fe1	69.43(14)
C10	C9	H9	126
C8	C9	H9	126
Fe1	C9	H9	125.8
C9	C10	C6	108.2(3)

C9	C10	Fe1	69.74(15)
C6	C10	Fe1	69.59(15)
C9	C10	H10	125.9
C6	C10	H10	125.9
Fe1	C10	H10	126.3
N1	C21	C2	120.4(2)
N1	C21	H21	119.8
C2	C21	H21	119.8
N2	C22	H22A	109.5
N2	C22	H22B	109.5
H22A	C22	H22B	109.5
N2	C22	H22C	109.5
H22A	C22	H22C	109.5
H22B	C22	H22C	109.5
N2	C23	H23A	109.5
N2	C23	H23B	109.5
H23A	C23	H23B	109.5
N2	C23	H23C	109.5
H23A	C23	H23C	109.5
H23B	C23	H23C	109.5
C116	C111	C112	119.87(19)
C116	C111	P1	120.94(16)
C112	C111	P1	119.10(16)
C113	C112	C111	119.4(2)
C113	C112	H112	120.3
C111	C112	H112	120.3
C114	C113	C112	120.2(2)
C114	C113	H113	119.9
C112	C113	H113	119.9

C113	C114	C115	120.8(2)
C113	C114	H114	119.6
C115	C114	H114	119.6
C114	C115	C116	119.5(2)
C114	C115	H115	120.2
C116	C115	H115	120.2
C111	C116	C115	120.1(2)
C111	C116	H116	120
C115	C116	H116	120
C122	C121	C126	119.8(2)
C122	C121	P1	118.82(19)
C126	C121	P1	121.41(19)
C121	C122	C123	119.2(3)
C121	C122	H122	120.4
C123	C122	H122	120.4
C124	C123	C122	120.1(3)
C124	C123	H123	119.9
C122	C123	H123	119.9
C125	C124	C123	120.4(3)
C125	C124	H124	119.8
C123	C124	H124	119.8
C124	C125	C126	120.5(3)
C124	C125	H125	119.7
C126	C125	H125	119.7
C125	C126	C121	120.0(3)
C125	C126	H126	120
C121	C126	H126	120

(R/S)- 2,2- benzyl phényl , 1-((2-diphenylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazineC₃₆H₂₉FeN₂PS**(R/S)-III-5(b)**

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope

Équivalent (Å²)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Uiso*/Ueq</i>
Fe1	0.12799(3)	0.21737(4)	0.442198(15)	0.01800(12)
S1	0.06419(5)	0.60675(7)	0.36731(3)	0.02369(17)
P1	0.10386(5)	0.44178(7)	0.32291(3)	0.01643(15)
N1	-0.15278(16)	0.2762(2)	0.41847(9)	0.0214(5)
N2	-0.23482(15)	0.3588(2)	0.41905(9)	0.0215(5)
C1	0.08418(18)	0.2710(3)	0.35562(10)	0.0165(5)
C2	-0.00014(18)	0.2304(3)	0.38422(10)	0.0176(5)
C3	0.0165(2)	0.0875(3)	0.40512(11)	0.0228(6)
H3	-0.0259	0.0339	0.4264	0.027*
C4	0.1062(2)	0.0383(3)	0.38914(11)	0.0242(6)
H4	0.1336	-0.0542	0.3973	0.029*
C5	0.14863(19)	0.1497(3)	0.35901(10)	0.0205(5)
H5	0.2093	0.1451	0.3436	0.025*
C6	0.2583(2)	0.2243(3)	0.49854(12)	0.0321(7)
H6	0.3184	0.1819	0.4917	0.039*
C7	0.2262(2)	0.3637(3)	0.48173(12)	0.0362(8)
H7	0.2608	0.4319	0.4615	0.043*
C8	0.1333(2)	0.3838(3)	0.50031(12)	0.0364(7)
H8	0.0945	0.4681	0.4947	0.044*
C9	0.1081(2)	0.2574(3)	0.52867(12)	0.0316(7)
H9	0.0496	0.2414	0.5456	0.038*
C10	0.1854(2)	0.1590(3)	0.52732(11)	0.0300(6)
H10	0.1879	0.0647	0.5431	0.036*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Uiso*/Ueq</i>
C21	-0.08662(18)	0.3181(3)	0.38779(11)	0.0203(5)
H21	-0.094	0.407	0.3672	0.024*
C111	0.03790(19)	0.4361(3)	0.24741(11)	0.0202(5)
C112	-0.0434(2)	0.3508(3)	0.23204(12)	0.0286(6)
H112	-0.0615	0.2828	0.2597	0.034*
C113	-0.0990(2)	0.3642(4)	0.17585(13)	0.0382(7)
H113	-0.1554	0.306	0.1656	0.046*
C114	-0.0727(2)	0.4604(4)	0.13552(13)	0.0395(8)
H114	-0.1117	0.4705	0.0977	0.047*
C115	0.0104(3)	0.5431(3)	0.14958(13)	0.0396(8)
H115	0.0296	0.608	0.121	0.048*
C116	0.0658(2)	0.5317(3)	0.20523(12)	0.0312(7)
H116	0.1229	0.5888	0.2148	0.037*
C121	0.23164(18)	0.4514(3)	0.31190(11)	0.0201(5)
C122	0.2677(2)	0.3696(3)	0.26810(12)	0.0252(6)
H122	0.2267	0.3008	0.246	0.03*
C123	0.3632(2)	0.3888(3)	0.25687(13)	0.0303(7)
H123	0.3876	0.3333	0.2269	0.036*
C124	0.4229(2)	0.4879(3)	0.28897(14)	0.0352(7)
H124	0.4881	0.5013	0.2808	0.042*
C125	0.3886(2)	0.5673(3)	0.33255(14)	0.0341(7)
H125	0.4305	0.6346	0.3549	0.041*
C126	0.2928(2)	0.5499(3)	0.34431(12)	0.0253(6)

Annexes 2

H126	0.2693	0.6055	0.3745	0.03*
C211	-0.30437(19)	0.3096(3)	0.45407(11)	0.0213(6)
C212	-0.2775(2)	0.2106(3)	0.49975(13)	0.0307(7)
H212	-0.212	0.1762	0.5072	0.037*
C213	-0.3466(3)	0.1630(4)	0.53390(14)	0.0414(8)
H213	-0.3281	0.0945	0.5644	0.05*
C214	-0.4414(3)	0.2124(4)	0.52482(15)	0.0444(9)
H214	-0.488	0.1785	0.5488	0.053*
C215	-0.4680(2)	0.3115(4)	0.48053(15)	0.0397(8)
H215	-0.5333	0.3471	0.4742	0.048*
C216	-0.4001(2)	0.3601(3)	0.44492(13)	0.0296(6)
H216	-0.4194	0.4281	0.4143	0.036*
C221	-0.2556(2)	0.4810(3)	0.37913(11)	0.0240(6)
H22A	-0.1945	0.5365	0.3785	0.029*
H22B	-0.3036	0.5441	0.3951	0.029*
C222	-0.29598(19)	0.4390(3)	0.31578(12)	0.0229(6)
C223	-0.3427(2)	0.3094(3)	0.30313(13)	0.0290(6)
H223	-0.3464	0.2421	0.3342	0.035*
C224	-0.3842(2)	0.2769(3)	0.24540(13)	0.0328(7)
H224	-0.4168	0.188	0.2372	0.039*
C225	-0.3783(2)	0.3728(3)	0.20003(13)	0.0333(7)
H225	-0.4071	0.3502	0.1605	0.04*
C226	-0.3313(2)	0.5002(3)	0.21159(13)	0.0363(7)
H226	-0.3263	0.5657	0.18	0.044*
C227	-0.2908(2)	0.5342(3)	0.26958(13)	0.0308(7)
H227	-0.2591	0.6239	0.2775	0.037*

Table 2

Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe1	0.0174(2)	0.0202(2)	0.01579(18)	-0.00043(14)	0.00040(14)	-0.00100(15)
S1	0.0279(4)	0.0197(3)	0.0247(3)	-0.0035(3)	0.0078(3)	0.0040(3)
P1	0.0171(3)	0.0165(3)	0.0163(3)	-0.0010(2)	0.0047(3)	0.0007(3)
N1	0.0174(11)	0.0283(12)	0.0182(10)	-0.0037(9)	0.0013(9)	0.0000(10)
N2	0.0155(11)	0.0264(12)	0.0229(11)	0.0019(9)	0.0032(9)	0.0009(10)
C1	0.0164(12)	0.0195(13)	0.0136(11)	-0.0024(9)	0.0020(9)	0.0008(10)
C2	0.0161(12)	0.0208(13)	0.0152(11)	-0.0002(10)	0.0000(10)	-0.0048(11)
C3	0.0244(14)	0.0220(14)	0.0214(13)	-0.0004(10)	0.0008(11)	-0.0086(11)
C4	0.0275(15)	0.0199(13)	0.0242(13)	-0.0013(11)	-0.0004(11)	-0.0011(12)
C5	0.0207(13)	0.0220(13)	0.0187(12)	-0.0040(10)	0.0022(10)	0.0028(11)
C6	0.0195(14)	0.0493(19)	0.0251(14)	-0.0021(13)	-0.0057(11)	-0.0012(14)
C7	0.0434(19)	0.0394(18)	0.0225(14)	-0.0025(13)	-0.0068(13)	-0.0233(15)
C8	0.051(2)	0.0297(16)	0.0244(14)	-0.0102(12)	-0.0087(14)	0.0066(15)
C9	0.0306(16)	0.0477(18)	0.0164(12)	-0.0053(12)	0.0035(12)	-0.0016(14)
C10	0.0335(16)	0.0347(16)	0.0191(13)	0.0033(12)	-0.0058(12)	-0.0006(14)
C21	0.0164(13)	0.0236(13)	0.0205(12)	-0.0005(10)	0.0015(10)	-0.0011(11)
C111	0.0227(14)	0.0206(13)	0.0176(12)	-0.0019(10)	0.0040(10)	0.0067(11)
C112	0.0236(15)	0.0365(16)	0.0254(14)	0.0001(12)	0.0031(11)	-0.0012(13)
C113	0.0284(16)	0.054(2)	0.0304(15)	-0.0086(15)	-0.0022(13)	-0.0001(16)
C114	0.0437(19)	0.051(2)	0.0220(14)	-0.0039(14)	-0.0024(13)	0.0219(17)
C115	0.064(2)	0.0336(17)	0.0222(14)	0.0058(12)	0.0081(15)	0.0111(17)
C116	0.0413(18)	0.0257(15)	0.0270(14)	0.0015(12)	0.0059(13)	-0.0003(13)
C121	0.0175(13)	0.0224(13)	0.0216(12)	0.0039(10)	0.0071(10)	0.0008(11)

Annexes 2

C122	0.0267(15)	0.0221(14)	0.0286(14)	0.0007(11)	0.0099(12)	0.0017(12)
C123	0.0320(16)	0.0289(15)	0.0341(15)	0.0054(13)	0.0187(13)	0.0091(13)
C124	0.0205(15)	0.0392(17)	0.0488(18)	0.0093(15)	0.0144(14)	0.0035(14)
C125	0.0216(15)	0.0377(17)	0.0426(17)	-0.0012(14)	0.0037(13)	-0.0079(13)
C126	0.0232(14)	0.0273(15)	0.0263(13)	-0.0018(11)	0.0070(11)	-0.0017(12)
C211	0.0204(13)	0.0241(14)	0.0203(12)	-0.0059(10)	0.0054(10)	-0.0050(11)
C212	0.0297(16)	0.0357(17)	0.0283(14)	0.0023(12)	0.0097(12)	0.0008(13)
C213	0.047(2)	0.0453(19)	0.0349(17)	0.0088(15)	0.0167(15)	-0.0034(17)
C214	0.041(2)	0.053(2)	0.0444(19)	-0.0031(16)	0.0260(16)	-0.0125(17)
C215	0.0252(16)	0.050(2)	0.0466(19)	-0.0097(16)	0.0158(14)	-0.0056(15)
C216	0.0241(15)	0.0325(16)	0.0327(15)	-0.0010(12)	0.0054(12)	0.0007(13)
C221	0.0221(14)	0.0232(14)	0.0265(13)	-0.0009(11)	0.0029(11)	-0.0018(12)
C222	0.0165(13)	0.0268(14)	0.0254(13)	-0.0015(11)	0.0026(11)	0.0016(11)
C223	0.0273(15)	0.0294(15)	0.0303(14)	0.0005(12)	0.0038(12)	-0.0030(13)
C224	0.0283(16)	0.0333(16)	0.0356(16)	-0.0054(13)	0.0003(13)	-0.0048(14)
C225	0.0279(16)	0.0417(18)	0.0286(14)	-0.0013(13)	-0.0028(12)	0.0046(14)
C226	0.0363(18)	0.0399(18)	0.0323(15)	0.0125(14)	0.0034(13)	0.0037(15)
C227	0.0316(16)	0.0263(15)	0.0347(15)	0.0049(12)	0.0046(13)	-0.0023(13)

Table 3
Les distances inter atomiques (Å)

Fe1	C1	2.031(2)
Fe1	C8	2.030(3)
Fe1	C7	2.039(3)
Fe1	C5	2.042(2)
Fe1	C3	2.043(3)
Fe1	C9	2.047(3)
Fe1	C2	2.051(2)
Fe1	C10	2.051(3)
Fe1	C6	2.052(3)
Fe1	C4	2.056(3)
S1	P1	1.9579(9)
P1	C1	1.795(2)
P1	C121	1.813(3)
P1	C111	1.821(3)
N1	C21	1.281(3)
N1	N2	1.369(3)
N2	C211	1.402(3)
N2	C221	1.459(3)
C1	C5	1.434(3)
C1	C2	1.456(3)
C2	C3	1.423(4)
C2	C21	1.457(4)
C3	C4	1.412(4)
C4	C5	1.414(4)
C6	C10	1.409(4)
C6	C7	1.409(4)
C7	C8	1.413(4)

C8	C9	1.410(4)
C9	C10	1.409(4)
C111	C112	1.378(4)
C111	C116	1.398(4)
C112	C113	1.396(4)
C113	C114	1.365(5)
C114	C115	1.381(5)
C115	C116	1.382(4)
C121	C126	1.386(4)
C121	C122	1.396(4)
C122	C123	1.385(4)
C123	C124	1.376(4)
C124	C125	1.368(4)
C125	C126	1.391(4)
C211	C216	1.388(4)
C211	C212	1.398(4)
C212	C213	1.379(4)
C213	C214	1.373(5)
C214	C215	1.376(5)
C215	C216	1.392(4)
C221	C222	1.515(4)
C222	C227	1.381(4)
C222	C223	1.382(4)
C223	C224	1.385(4)
C224	C225	1.373(4)
C225	C226	1.362(4)
C226	C227	1.390(4)

Table 4

Les angles de liaisons (°)

C1	Fe1	C8	114.54(11)
C1	Fe1	C7	110.36(11)
C8	Fe1	C7	40.64(13)
C1	Fe1	C5	41.23(10)
C8	Fe1	C5	146.77(12)
C7	Fe1	C5	116.28(12)
C1	Fe1	C3	69.18(10)
C8	Fe1	C3	132.68(12)
C7	Fe1	C3	172.96(13)
C5	Fe1	C3	68.33(10)
C1	Fe1	C9	144.65(11)
C8	Fe1	C9	40.45(12)
C7	Fe1	C9	68.12(12)
C5	Fe1	C9	172.47(11)
C3	Fe1	C9	107.94(11)
C1	Fe1	C2	41.80(9)
C8	Fe1	C2	108.64(11)
C7	Fe1	C2	134.43(12)
C5	Fe1	C2	69.28(10)
C3	Fe1	C2	40.69(10)
C9	Fe1	C2	112.52(11)
C1	Fe1	C10	174.43(11)
C8	Fe1	C10	67.71(12)
C7	Fe1	C10	67.71(12)

C5	Fe1	C10	134.29(11)
C3	Fe1	C10	113.41(11)
C9	Fe1	C10	40.22(12)
C2	Fe1	C10	143.25(11)
C1	Fe1	C6	135.10(11)
C8	Fe1	C6	67.89(12)
C7	Fe1	C6	40.29(12)
C5	Fe1	C6	111.14(11)
C3	Fe1	C6	144.68(12)
C9	Fe1	C6	67.80(12)
C2	Fe1	C6	174.61(11)
C10	Fe1	C6	40.15(11)
C1	Fe1	C4	68.75(10)
C8	Fe1	C4	171.84(12)
C7	Fe1	C4	146.59(13)
C5	Fe1	C4	40.35(10)
C3	Fe1	C4	40.29(10)
C9	Fe1	C4	132.72(12)
C2	Fe1	C4	68.41(10)
C10	Fe1	C4	109.76(11)
C6	Fe1	C4	115.61(12)
C1	P1	C121	107.79(12)
C1	P1	C111	106.08(12)
C121	P1	C111	103.86(12)

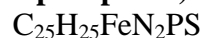
C1	P1	S1	114.75(8)
C121	P1	S1	112.14(9)
C111	P1	S1	111.46(9)
C21	N1	N2	118.9(2)
N1	N2	C211	116.8(2)
N1	N2	C221	121.7(2)
C211	N2	C221	121.0(2)
C5	C1	C2	107.2(2)
C5	C1	P1	126.58(19)
C2	C1	P1	126.17(19)
C5	C1	Fe1	69.83(14)
C2	C1	Fe1	69.84(13)
P1	C1	Fe1	125.11(13)
C3	C2	C1	106.9(2)
C3	C2	C21	127.1(2)
C1	C2	C21	125.9(2)
C3	C2	Fe1	69.36(14)
C1	C2	Fe1	68.37(14)
C21	C2	Fe1	129.42(17)
C4	C3	C2	109.0(2)
C4	C3	Fe1	70.36(15)
C2	C3	Fe1	69.95(14)
C3	C4	C5	108.6(2)
C3	C4	Fe1	69.35(14)

Annexes 2

C5	C4	Fe1	69.30(14)
C4	C5	C1	108.2(2)
C4	C5	Fe1	70.34(14)
C1	C5	Fe1	68.94(13)
C10	C6	C7	107.9(3)
C10	C6	Fe1	69.89(16)
C7	C6	Fe1	69.37(16)
C6	C7	C8	107.7(3)
C6	C7	Fe1	70.33(16)
C8	C7	Fe1	69.34(17)
C9	C8	C7	108.3(3)
C9	C8	Fe1	70.41(16)
C7	C8	Fe1	70.02(16)
C10	C9	C8	107.5(3)
C10	C9	Fe1	70.03(15)
C8	C9	Fe1	69.13(16)
C6	C10	C9	108.5(3)
C6	C10	Fe1	69.96(15)
C9	C10	Fe1	69.74(15)
N1	C21	C2	120.4(2)
C112	C111	C116	119.1(2)
C112	C111	P1	122.3(2)
C116	C111	P1	118.3(2)
C111	C112	C113	120.1(3)
C114	C113	C112	120.4(3)
C113	C114	C115	120.2(3)
C114	C115	C116	120.1(3)

C115	C116	C111	120.1(3)
C126	C121	C122	119.3(2)
C126	C121	P1	119.34(19)
C122	C121	P1	121.2(2)
C123	C122	C121	120.0(3)
C124	C123	C122	120.2(3)
C125	C124	C123	120.3(3)
C124	C125	C126	120.4(3)
C121	C126	C125	119.9(3)
C216	C211	C212	118.9(3)
C216	C211	N2	120.9(2)
C212	C211	N2	120.2(2)
C213	C212	C211	119.7(3)
C214	C213	C212	121.5(3)
C213	C214	C215	119.1(3)
C214	C215	C216	120.6(3)
C211	C216	C215	120.2(3)
N2	C221	C222	113.5(2)
C227	C222	C223	118.6(3)
C227	C222	C221	119.9(2)
C223	C222	C221	121.4(2)
C222	C223	C224	120.4(3)
C225	C224	C223	120.2(3)
C226	C225	C224	120.1(3)
C225	C226	C227	119.9(3)
C222	C227	C226	120.7(3)

1',2-diméthyl , 1-((2-diphénylthiophosphino) ferrocène) méthylène hydrazine



III-8

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope

Équivalent (Å²)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
Fe1	0.29555(2)	0.384850(19)	0.479185(19)	0.02118(7)
P1	0.29834(4)	0.34682(3)	0.72809(3)	0.01970(10)
S1	0.32956(5)	0.48319(4)	0.72808(4)	0.03373(13)
N1	0.31107(13)	0.47934(12)	0.17859(12)	0.0263(4)
N2	0.37378(14)	0.50966(13)	0.09033(12)	0.0300(4)
C11	0.34891(15)	0.31978(13)	0.61637(13)	0.0206(4)
C12	0.43773(15)	0.37360(14)	0.55323(14)	0.0250(4)
C13	0.45558(17)	0.33332(15)	0.47176(15)	0.0306(5)
H13	0.5096	0.3553	0.4184	0.037*
C14	0.37924(18)	0.25475(15)	0.48349(14)	0.0302(5)
H14	0.3732	0.215	0.4393	0.036*
C15	0.31316(17)	0.24542(13)	0.57263(13)	0.0247(4)
H15	0.2556	0.1984	0.5986	0.03*
C16	0.26428(16)	0.48251(14)	0.34328(13)	0.0243(4)
C17	0.18363(17)	0.40472(16)	0.37151(15)	0.0311(5)
H17	0.169	0.3585	0.3356	0.037*
C18	0.12905(17)	0.40871(17)	0.46303(15)	0.0341(5)
H18	0.071	0.3661	0.4984	0.041*
C19	0.17646(17)	0.48726(16)	0.49212(15)	0.0316(5)
H19	0.1558	0.5064	0.5504	0.038*
C20	0.26004(17)	0.53223(14)	0.41921(14)	0.0273(4)
H20	0.3056	0.5864	0.4206	0.033*

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
C111	0.36505(15)	0.25668(13)	0.82715(13)	0.0221(4)
C112	0.32953(17)	0.24922(15)	0.92498(14)	0.0286(4)
H112	0.2668	0.2863	0.9387	0.034*
C113	0.38548(19)	0.18785(16)	1.00229(15)	0.0351(5)
H113	0.3607	0.1824	1.069	0.042*
C114	0.47719(19)	0.13462(17)	0.98267(16)	0.0388(5)
H114	0.5166	0.0939	1.0359	0.047*
C115	0.5117(2)	0.14036(18)	0.88618(17)	0.0414(5)
H115	0.574	0.1026	0.8729	0.05*
C116	0.45546(18)	0.20130(16)	0.80824(15)	0.0331(5)
H116	0.4792	0.2049	0.7417	0.04*
C121	0.15268(15)	0.31491(14)	0.74696(13)	0.0218(4)
C122	0.12050(17)	0.21554(15)	0.76907(14)	0.0261(4)
H122	0.1752	0.1647	0.7765	0.031*
C123	0.00931(18)	0.19092(17)	0.78017(15)	0.0339(5)
H123	-0.0124	0.1232	0.795	0.041*
C124	-0.07030(18)	0.26496(19)	0.76967(15)	0.0396(6)
H124	-0.1468	0.2481	0.7766	0.048*
C125	-0.03898(19)	0.36327(19)	0.74910(15)	0.0393(5)
H125	-0.0941	0.4138	0.7421	0.047*
C126	0.07256(17)	0.38880(16)	0.73858(14)	0.0297(4)
H126	0.0939	0.4564	0.7257	0.036*
C161	0.33223(16)	0.51348(14)	0.25108(14)	0.0252(4)

Annexes 2

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
H161	0.3918	0.5586	0.2446	0.03*
C162	0.4271(2)	0.60605(18)	0.06628(17)	0.0452(6)
H16A	0.3718	0.6569	0.0714	0.068*
H16B	0.4604	0.6223	-0.0016	0.068*
H16C	0.485	0.6042	0.1127	0.068*
C163	0.3132(2)	0.49281(19)	0.00988(16)	0.0417(6)
H16D	0.284	0.4248	0.0298	0.063*
H16E	0.3634	0.5019	-0.0494	0.063*
H16F	0.2516	0.5404	-0.0049	0.06*3
Fe2	0.20890(2)	0.886656(19)	0.465163(19)	0.02067(7)
P2	0.17691(4)	0.84828(3)	0.71654(3)	0.01993(10)
S2	0.14262(5)	0.98542(4)	0.71656(4)	0.03118(12)
N3	0.21735(13)	0.97135(12)	0.16595(12)	0.0283(4)
N4	0.15754(14)	0.99329(14)	0.08241(12)	0.0331(4)
C21	0.14436(15)	0.82224(13)	0.60405(13)	0.0205(4)
C22	0.18893(16)	0.74755(13)	0.56071(13)	0.0238(4)
H22	0.2463	0.7015	0.5857	0.029*
C23	0.13150(17)	0.75506(14)	0.47316(14)	0.0281(4)
H23	0.1443	0.7147	0.4294	0.034*
C24	0.05231(16)	0.83254(15)	0.46244(14)	0.0283(4)
H24	0.003	0.8532	0.4102	0.034*
C25	0.05905(15)	0.87405(14)	0.54297(14)	0.0237(4)
H25	0.0147	0.927	0.5544	0.028*
C26	0.25004(15)	0.98332(14)	0.32665(14)	0.0251(4)
C27	0.33138(16)	0.90642(16)	0.35479(15)	0.0302(4)
H27	0.3523	0.8593	0.3198	0.036*
C28	0.37565(17)	0.91277(17)	0.44457(16)	0.0349(5)
H28	0.432	0.8712	0.4792	0.042*
C29	0.32141(17)	0.99124(16)	0.47322(15)	0.0321(5)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
H29	0.3348	1.0116	0.5305	0.039*
C30	0.24360(17)	1.03440(14)	0.40183(14)	0.0276(4)
H30	0.1952	1.0883	0.4035	0.033*
C211	0.09704(16)	0.75792(14)	0.81270(14)	0.0235(4).
C212	0.1180(2)	0.74522(16)	0.91100(15)	0.0368(5)
H212	0.1769	0.7808	0.9273	0.044*
C213	0.0538(2)	0.68097(18)	0.98591(16)	0.0445(6)
H213	0.0687	0.6726	1.0533	0.053*
C214	-0.0313(2)	0.62938(17)	0.96302(17)	0.0427(6)
H214	-0.0756	0.5858	1.0146	0.051*
C215	-0.0525(2)	0.6405(2)	0.86606(19)	0.0579(8)
H215	-0.1111	0.6043	0.8503	0.069*
C216	0.0117(2)	0.70490(19)	0.79056(16)	0.0447(6)
H216	-0.0032	0.7124	0.7233	0.054*
C221	0.32018(15)	0.81377(14)	0.73841(13)	0.0220(4)
C222	0.39991(17)	0.88630(15)	0.73088(14)	0.0299(4)
H222	0.379	0.9545	0.7158	0.036*
C223	0.50987(18)	0.85880(17)	0.74544(16)	0.0371(5)
H223	0.5644	0.9083	0.7402	0.045*
C224	0.54057(17)	0.76007(18)	0.76743(15)	0.0352(5)
H224	0.6163	0.7418	0.7764	0.042*
C225	0.46146(17)	0.68727(16)	0.77657(15)	0.0307(5)
H225	0.4827	0.6191	0.7924	0.037*
C226	0.35161(16)	0.71403(14)	0.76255(14)	0.0255(4)
H226	0.2972	0.664	0.7694	0.031*
C261	0.18802(16)	1.00903(15)	0.23717(14)	0.0268(4)
H261	0.1265	1.0532	0.2314	0.032*
C262	0.21902(19)	0.97159(19)	-0.00094(16)	0.0401(5)
H26A	0.2738	1.0241	-0.0295	0.06*

Annexes 2

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
H26B	0.1676	0.9686	-0.0514	0.06*
H26C	0.2572	0.9074	0.0218	0.06*
C263	0.08752(18)	1.08097(18)	0.06047(16)	0.0385(5)
H26D	0.0254	1.0716	0.1103	0.058*
H26E	0.0587	1.0916	-0.0054	0.058*
H26F	0.131	1.139	0.0616	0.058*

Table 2
Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe1	0.02224(14)	0.02162(14)	0.01748(13)	-0.00197(10)	-0.00116(10)	0.00123(10)
P1	0.0236(2)	0.0167(2)	0.0189(2)	-0.00489(18)	-0.00288(18)	0.00002(18)
S1	0.0460(3)	0.0199(2)	0.0377(3)	-0.0109(2)	-0.0072(2)	-0.0039(2)
N1	0.0249(9)	0.0292(9)	0.0222(8)	-0.0032(7)	-0.0013(7)	0.0013(7)
N2	0.0290(9)	0.0394(10)	0.0203(8)	-0.0063(7)	0.0003(7)	-0.0016(8)
C11	0.0237(10)	0.0187(9)	0.0174(9)	-0.0014(7)	-0.0028(7)	0.0026(7)
C12	0.0197(9)	0.0274(10)	0.0241(10)	-0.0006(8)	-0.0038(7)	0.0016(8)
C13	0.0266(11)	0.0351(11)	0.0241(10)	0.0001(9)	0.0031(8)	0.0099(9)
C14	0.0420(13)	0.0255(10)	0.0229(10)	-0.0074(8)	-0.0016(9)	0.0096(9)
C15	0.0331(11)	0.0182(9)	0.0210(9)	-0.0027(7)	-0.0024(8)	0.0017(8)
C16	0.0225(10)	0.0276(10)	0.0196(9)	-0.0006(8)	-0.0054(7)	0.0036(8)
C17	0.0255(11)	0.0373(12)	0.0266(11)	-0.0012(9)	-0.0070(8)	-0.0040(9)
C18	0.0204(10)	0.0435(13)	0.0301(11)	0.0033(9)	-0.0025(8)	0.0009(9)
C19	0.0304(11)	0.0367(12)	0.0228(10)	-0.0016(9)	-0.0005(8)	0.0134(9)
C20	0.0295(11)	0.0245(10)	0.0250(10)	-0.0024(8)	-0.0039(8)	0.0063(8)
C111	0.0248(10)	0.0205(9)	0.0208(9)	-0.0047(7)	-0.0055(7)	-0.0009(7)
C112	0.0303(11)	0.0298(11)	0.0259(10)	-0.0079(8)	-0.0041(8)	0.0006(8)
C113	0.0435(13)	0.0400(12)	0.0205(10)	-0.0056(9)	-0.0054(9)	-0.0037(10)
C114	0.0420(13)	0.0389(13)	0.0311(12)	-0.0002(10)	-0.0145(10)	0.0041(10)
C115	0.0378(13)	0.0451(14)	0.0378(13)	-0.0056(10)	-0.0077(10)	0.0152(10)
C116	0.0350(12)	0.0381(12)	0.0238(10)	-0.0051(9)	-0.0038(9)	0.0095(9)
C121	0.0237(10)	0.0264(10)	0.0150(9)	-0.0055(7)	-0.0011(7)	0.0011(8)
C122	0.0281(10)	0.0285(10)	0.0233(10)	-0.0104(8)	0.0008(8)	-0.0015(8)
C123	0.0316(12)	0.0438(13)	0.0301(11)	-0.0163(10)	0.0025(9)	-0.0115(10)
C124	0.0260(11)	0.0677(17)	0.0249(11)	-0.0123(11)	-0.0014(9)	-0.0062(11)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C125	0.0310(12)	0.0574(15)	0.0242(11)	-0.0034(10)	-0.0038(9)	0.0174(11)
C126	0.0320(11)	0.0315(11)	0.0212(10)	-0.0010(8)	0.0000(8)	0.0074(9)
C161	0.0213(10)	0.0270(10)	0.0240(10)	-0.0015(8)	-0.0027(8)	0.0013(8)
C162	0.0500(15)	0.0543(15)	0.0275(12)	-0.0054(11)	0.0059(10)	-0.0224(12)
C163	0.0456(14)	0.0535(15)	0.0280(12)	-0.0144(11)	-0.0015(10)	-0.0057(11)
Fe2	0.02067(14)	0.02153(14)	0.01807(13)	-0.00265(10)	-0.00127(10)	-0.00041(10)
P2	0.0235(2)	0.0172(2)	0.0188(2)	-0.00455(18)	-0.00090(18)	-0.00074(18)
S2	0.0404(3)	0.0200(2)	0.0341(3)	-0.0101(2)	0.0015(2)	0.0031(2)
N3	0.0243(9)	0.0334(9)	0.0240(9)	-0.0027(7)	-0.0017(7)	-0.0045(7)
N4	0.0296(10)	0.0448(11)	0.0220(9)	-0.0042(8)	-0.0040(7)	-0.0011(8)
C21	0.0221(9)	0.0174(9)	0.0200(9)	-0.0019(7)	-0.0014(7)	-0.0017(7)
C22	0.0310(11)	0.0183(9)	0.0217(9)	-0.0043(7)	-0.0044(8)	0.0012(8)
C23	0.0384(12)	0.0245(10)	0.0225(10)	-0.0078(8)	-0.0040(8)	-0.0055(9)
C24	0.0252(10)	0.0321(11)	0.0242(10)	-0.0009(8)	-0.0055(8)	-0.0071(8)
C25	0.0189(9)	0.0242(10)	0.0242(10)	-0.0008(8)	-0.0005(7)	0.0000(7)
C26	0.0205(10)	0.0294(10)	0.0218(9)	-0.0015(8)	0.0022(7)	-0.0043(8)
C27	0.0230(10)	0.0364(12)	0.0270(11)	-0.0036(9)	0.0057(8)	0.0029(8)
C28	0.0203(10)	0.0443(13)	0.0330(12)	0.0013(10)	-0.0031(8)	-0.0018(9)
C29	0.0297(11)	0.0362(12)	0.0282(11)	-0.0043(9)	-0.0022(8)	-0.0144(9)
C30	0.0287(11)	0.0245(10)	0.0256(10)	-0.0011(8)	0.0021(8)	-0.0065(8)
C211	0.0270(10)	0.0210(9)	0.0213(9)	-0.0043(7)	0.0009(8)	0.0000(8)
C212	0.0491(14)	0.0369(12)	0.0255(11)	-0.0101(9)	-0.0011(10)	-0.0110(10)
C213	0.0643(17)	0.0475(14)	0.0188(11)	-0.0048(10)	0.0027(10)	-0.0084(12)
C214	0.0503(15)	0.0398(13)	0.0313(12)	-0.0006(10)	0.0106(10)	-0.0119(11)
C215	0.0593(17)	0.0739(19)	0.0371(14)	-0.0082(13)	0.0031(12)	-0.0416(15)

Annexes 2

C216	0.0468(14)	0.0601(16)	0.0231(11)	-0.0034(10)	-0.0019(10)	-0.0266(12)
C221	0.0240(10)	0.0251(10)	0.0172(9)	-0.0059(7)	-0.0025(7)	-0.0014(8)
C222	0.0348(12)	0.0270(10)	0.0254(10)	-0.0023(8)	-0.0048(8)	-0.0073(9)
C223	0.0296(12)	0.0474(14)	0.0316(12)	-0.0054(10)	-0.0028(9)	-0.0151(10)
C224	0.0217(11)	0.0582(15)	0.0257(11)	-0.0116(10)	-0.0034(8)	0.0010(10)
C225	0.0321(11)	0.0356(12)	0.0266(10)	-0.0119(9)	-0.0055(8)	0.0074(9)
C226	0.0264(10)	0.0261(10)	0.0259(10)	-0.0098(8)	-0.0041(8)	-0.0007(8)
C261	0.0214(10)	0.0297(11)	0.0253(10)	-0.0016(8)	0.0016(8)	-0.0019(8)
C262	0.0387(13)	0.0552(15)	0.0303(12)	-0.0177(11)	-0.0043(10)	-0.0046(11)
C263	0.0311(12)	0.0526(14)	0.0268(11)	-0.0021(10)	-0.0061(9)	0.0023(10)

Table 3

Les distances inter atomiques (Å)

Fe1	C11	2.0257(18)
Fe1	C15	2.0386(18)
Fe1	C12	2.0402(19)
Fe1	C20	2.0445(19)
Fe1	C17	2.046(2)
Fe1	C18	2.046(2)
Fe1	C19	2.047(2)
Fe1	C14	2.053(2)
Fe1	C13	2.056(2)
Fe1	C16	2.0642(18)
P1	C11	1.7875(18)
P1	C121	1.8079(19)
P1	C111	1.8128(19)
P1	S1	1.9526(7)
N1	C161	1.281(2)
N1	N2	1.378(2)
N2	C162	1.449(3)
N2	C163	1.458(3)
C11	C12	1.431(3)
C11	C15	1.434(2)
C12	C13	1.416(3)
C13	C14	1.416(3)
C14	C15	1.421(3)
C16	C20	1.427(3)

C16	C17	1.429(3)
C16	C161	1.454(3)
C17	C18	1.425(3)
C18	C19	1.417(3)
C19	C20	1.416(3)
C111	C116	1.382(3)
C111	C112	1.392(3)
C112	C113	1.384(3)
C113	C114	1.380(3)
C114	C115	1.376(3)
C115	C116	1.389(3)
C121	C126	1.387(3)
C121	C122	1.395(3)
C122	C123	1.381(3)
C123	C124	1.382(3)
C124	C125	1.380(3)
C125	C126	1.388(3)
Fe2	C21	2.0228(18)
Fe2	C22	2.0405(18)
Fe2	C28	2.041(2)
Fe2	C25	2.0416(18)
Fe2	C27	2.0429(19)
Fe2	C29	2.0464(19)
Fe2	C30	2.0491(19)

Fe2	C23	2.0530(19)
Fe2	C24	2.0560(19)
Fe2	C26	2.0741(19)
P2	C21	1.7869(18)
P2	C221	1.8068(19)
P2	C211	1.8136(19)
P2	S2	1.9555(7)
N3	C261	1.286(2)
N3	N4	1.373(2)
N4	C263	1.447(3)
N4	C262	1.451(3)
C21	C25	1.432(3)
C21	C22	1.432(2)
C22	C23	1.426(3)
C23	C24	1.413(3)
C24	C25	1.418(3)
C26	C27	1.430(3)
C26	C30	1.431(3)
C26	C261	1.456(3)
C27	C28	1.426(3)
C28	C29	1.409(3)
C29	C30	1.415(3)
C211	C216	1.380(3)
C211	C212	1.381(3)

C212	C213	1.385(3)
C213	C214	1.370(3)
C214	C215	1.367(3)
C215	C216	1.390(3)
C221	C222	1.390(3)
C221	C226	1.391(3)
C222	C223	1.385(3)
C223	C224	1.377(3)
C224	C225	1.384(3)
C225	C226	1.381(3)

Table 4
Les angles de liaisons (°)

C11	Fe1	C15	41.32(7)
C11	Fe1	C12	41.21(7)
C15	Fe1	C12	68.97(8)
C11	Fe1	C20	127.05(8)
C15	Fe1	C20	164.66(8)
C12	Fe1	C20	108.73(8)
C11	Fe1	C17	152.95(8)
C15	Fe1	C17	118.01(8)
C12	Fe1	C17	164.07(8)
C20	Fe1	C17	68.46(8)
C11	Fe1	C18	118.79(8)
C15	Fe1	C18	106.88(8)
C12	Fe1	C18	154.23(8)
C20	Fe1	C18	68.20(8)
C17	Fe1	C18	40.77(8)
C11	Fe1	C19	107.74(8)
C15	Fe1	C19	126.52(8)
C12	Fe1	C19	120.34(8)
C20	Fe1	C19	40.49(8)
C17	Fe1	C19	68.45(9)
C18	Fe1	C19	40.52(9)
C11	Fe1	C14	68.85(7)
C15	Fe1	C14	40.63(8)
C12	Fe1	C14	68.25(8)

C20	Fe1	C14	153.92(8)
C17	Fe1	C14	106.96(9)
C18	Fe1	C14	126.07(9)
C19	Fe1	C14	163.82(9)
C11	Fe1	C13	68.76(8)
C15	Fe1	C13	68.37(8)
C12	Fe1	C13	40.46(8)
C20	Fe1	C13	120.41(8)
C17	Fe1	C13	126.27(8)
C18	Fe1	C13	163.60(9)
C19	Fe1	C13	154.71(9)
C14	Fe1	C13	40.32(8)
C11	Fe1	C16	164.92(7)
C15	Fe1	C16	152.72(8)
C12	Fe1	C16	127.08(8)
C20	Fe1	C16	40.64(7)
C17	Fe1	C16	40.70(8)
C18	Fe1	C16	68.34(8)
C19	Fe1	C16	68.27(8)
C14	Fe1	C16	119.09(8)
C13	Fe1	C16	108.23(8)
C11	P1	C121	107.48(8)
C11	P1	C111	105.33(8)
C121	P1	C111	104.98(9)

C11	P1	S1	112.75(6)
C121	P1	S1	113.98(7)
C111	P1	S1	111.65(6)
C161	N1	N2	119.83(16)
N1	N2	C162	117.78(16)
N1	N2	C163	110.16(16)
C162	N2	C163	114.10(17)
C12	C11	C15	107.44(16)
C12	C11	P1	123.06(14)
C15	C11	P1	129.50(14)
C12	C11	Fe1	69.94(10)
C15	C11	Fe1	69.82(10)
P1	C11	Fe1	125.50(10)
C13	C12	C11	108.09(17)
C13	C12	Fe1	70.35(11)
C11	C12	Fe1	68.85(10)
C14	C13	C12	108.33(17)
C14	C13	Fe1	69.72(12)
C12	C13	Fe1	69.19(11)
C13	C14	C15	108.40(17)
C13	C14	Fe1	69.95(11)
C15	C14	Fe1	69.16(11)
C14	C15	C11	107.75(17)
C14	C15	Fe1	70.21(11)

Annexes 2

C11	C15	Fe1	68.86(10)
C20	C16	C17	107.33(17)
C20	C16	C161	124.73(18)
C17	C16	C161	127.72(18)
C20	C16	Fe1	68.94(11)
C17	C16	Fe1	68.96(11)
C161	C16	Fe1	131.42(14)
C18	C17	C16	107.93(18)
C18	C17	Fe1	69.62(12)
C16	C17	Fe1	70.34(11)
C19	C18	C17	108.15(18)
C19	C18	Fe1	69.76(12)
C17	C18	Fe1	69.61(12)
C20	C19	C18	108.10(18)
C20	C19	Fe1	69.68(11)
C18	C19	Fe1	69.72(12)
C19	C20	C16	108.48(18)
C19	C20	Fe1	69.83(11)
C16	C20	Fe1	70.42(11)
C116	C111	C112	119.39(18)
C116	C111	P1	121.66(14)
C112	C111	P1	118.75(15)
C113	C112	C111	120.06(19)
C114	C113	C112	120.1(2)
C115	C114	C113	120.1(2)
C114	C115	C116	120.0(2)
C111	C116	C115	120.24(19)
C126	C121	C122	119.73(18)

C126	C121	P1	120.39(15)
C122	C121	P1	119.88(14)
C123	C122	C121	120.19(19)
C122	C123	C124	119.9(2)
C125	C124	C123	120.2(2)
C124	C125	C126	120.4(2)
C121	C126	C125	119.6(2)
N1	C161	C16	119.44(18)
C21	Fe2	C22	41.27(7)
C21	Fe2	C28	118.70(8)
C22	Fe2	C28	106.78(9)
C21	Fe2	C25	41.24(7)
C22	Fe2	C25	68.98(8)
C28	Fe2	C25	154.19(8)
C21	Fe2	C27	152.78(8)
C22	Fe2	C27	117.80(8)
C28	Fe2	C27	40.86(8)
C25	Fe2	C27	164.09(8)
C21	Fe2	C29	107.94(8)
C22	Fe2	C29	126.53(8)
C28	Fe2	C29	40.34(9)
C25	Fe2	C29	120.58(8)
C27	Fe2	C29	68.37(9)
C21	Fe2	C30	127.42(7)
C22	Fe2	C30	164.80(8)
C28	Fe2	C30	68.00(9)
C25	Fe2	C30	109.09(8)
C27	Fe2	C30	68.30(8)

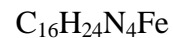
C29	Fe2	C30	40.44(8)
C21	Fe2	C23	68.84(7)
C22	Fe2	C23	40.77(7)
C28	Fe2	C23	126.17(9)
C25	Fe2	C23	68.14(8)
C27	Fe2	C23	106.84(8)
C29	Fe2	C23	163.87(9)
C30	Fe2	C23	153.77(8)
C21	Fe2	C24	68.84(7)
C22	Fe2	C24	68.49(8)
C28	Fe2	C24	163.60(9)
C25	Fe2	C24	40.48(8)
C27	Fe2	C24	126.15(8)
C29	Fe2	C24	154.85(9)
C30	Fe2	C24	120.52(8)
C23	Fe2	C24	40.23(8)
C21	Fe2	C26	165.24(8)
C22	Fe2	C26	152.46(8)
C28	Fe2	C26	68.34(8)
C25	Fe2	C26	127.26(8)
C27	Fe2	C26	40.63(8)
C29	Fe2	C26	68.26(8)
C30	Fe2	C26	40.61(7)
C23	Fe2	C26	118.85(8)
C24	Fe2	C26	108.15(8)
C21	P2	C221	107.75(8)
C21	P2	C211	104.30(8)
C221	P2	C211	104.95(9)

Annexes 2

C21	P2	S2	112.97(6)
C221	P2	S2	113.62(6)
C211	P2	S2	112.51(6)
C261	N3	N4	119.70(17)
N3	N4	C263	119.15(17)
N3	N4	C262	112.27(17)
C263	N4	C262	116.85(17)
C25	C21	C22	107.66(16)
C25	C21	P2	122.73(14)
C22	C21	P2	129.53(14)
C25	C21	Fe2	70.08(10)
C22	C21	Fe2	70.03(10)
P2	C21	Fe2	127.79(9)
C23	C22	C21	107.45(17)
C23	C22	Fe2	70.09(11)
C21	C22	Fe2	68.71(10)
C24	C23	C22	108.58(17)
C24	C23	Fe2	70.00(11)
C22	C23	Fe2	69.14(10)
C23	C24	C25	108.27(17)
C23	C24	Fe2	69.77(11)
C25	C24	Fe2	69.22(10)
C24	C25	C21	108.04(17)
C24	C25	Fe2	70.31(11)
C21	C25	Fe2	68.67(10)
C27	C26	C30	106.83(17)
C27	C26	C261	127.51(18)
C30	C26	C261	125.61(18)
C27	C26	Fe2	68.51(11)
C30	C26	Fe2	68.76(10)

C261	C26	Fe2	129.59(13)
C28	C27	C26	108.10(18)
C28	C27	Fe2	69.52(11)
C26	C27	Fe2	70.86(11)
C29	C28	C27	108.28(19)
C29	C28	Fe2	70.02(12)
C27	C28	Fe2	69.63(11)
C28	C29	C30	108.14(18)
C28	C29	Fe2	69.64(12)
C30	C29	Fe2	69.88(11)
C29	C30	C26	108.63(18)
C29	C30	Fe2	69.68(11)
C26	C30	Fe2	70.63(11)
C216	C211	C212	118.88(18)
C216	C211	P2	121.63(15)
C212	C211	P2	119.41(15)
C211	C212	C213	120.4(2)
C214	C213	C212	120.2(2)
C215	C214	C213	120.1(2)
C214	C215	C216	120.0(2)
C211	C216	C215	120.4(2)
C222	C221	C226	119.46(18)
C222	C221	P2	120.49(15)
C226	C221	P2	120.05(14)
C223	C222	C221	119.8(2)
C224	C223	C222	120.36(19)
C223	C224	C225	120.2(2)
C226	C225	C224	119.8(2)
C225	C226	C221	120.38(18)
N3	C261	C26	119.40(19)

1,1'-bis (2- diméthyl méthylène hydrazine) ferrocène :



III-10

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope
Équivalent (\AA^2)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
Fe(1)	8304(1)	1858(1)	3575(1)	17(1)
N(11)	8700(5)	1313(2)	1429(2)	26(1)
N(12)	9855(5)	1468(2)	667(2)	32(1)
N(13)	12581(5)	3140(2)	1796(2)	33(1)
N(14)	13281(5)	3253(3)	989(2)	62(1)
C(11)	8535(5)	987(2)	2877(2)	23(1)
C(12)	9483(6)	613(2)	3635(2)	27(1)
C(13)	7812(6)	581(2)	4291(2)	29(1)
C(14)	5841(5)	946(2)	3945(2)	27(1)
C(15)	6271(5)	1206(2)	3074(2)	24(1)
C(16)	9717(5)	3044(2)	2874(2)	22(1)
C(17)	10912(5)	2641(2)	3567(2)	25(1)
C(18)	9432(6)	2546(2)	4289(2)	30(1)
C(19)	7317(6)	2869(2)	4051(2)	29(1)
C(20)	7469(5)	3171(2)	3179(2)	26(1)
C(111)	9750(5)	1120(2)	2073(2)	25(1)
C(112)	8501(7)	1296(3)	82(2)	44(1)
C(113)	12135(7)	1167(3)	607(3)	48(1)
C(161)	10520(5)	3250(2)	2013(2)	25(1)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
C(162)	11834(6)	3647(3)	361(2)	39(1)
C(163)	15580(6)	3289(3)	802(2)	44(1)
Fe(2)	6137(1)	- 1761(1)	2862(1)	22(1)
N(21)	4447(5)	-3187(2)	1472(2)	28(1)
N(22)	4056(5)	-3997(2)	1370(2)	32(1)
N(23)	2185(5)	-3819(2)	3666(2)	32(1)
N(24)	1862(5)	-4669(2)	3637(2)	39(1)
C(21)	6726(5)	- 2223(2)	1848(2)	24(1)
C(22)	8760(5)	-2014(2)	2106(2)	29(1)
C(23)	8692(6)	-1107(2)	2064(2)	32(1)
C(24)	6598(6)	- 739(2)	1794(2)	34(1)
C(25)	5396(6)	-1430(2)	1671(2)	30(1)
C(26)	4554(5)	-2725(2)	3823(2)	25(1)
C(27)	3227(6)	-1945(2)	3602(2)	33(1)
C(28)	4427(7)	-1236(2)	3701(2)	37(1)
C(29)	6510(6)	-1572(2)	3968(2)	34(1)
C(30)	6596(6)	-2487(2)	4037(2)	30(1)
C(211)	6172(5)	-3087(2)	1801(2)	26(1)
C(212)	5178(7)	-4778(2)	1840(2)	38(1)

Annexes 2

C(261)	4053(6)	-3640(2)	3844(2)	30(1)
C(213)	1707(6)	-4111(3)	1358(3)	43(1)
C(262)	-467(6)	-4839(3)	3688(3)	45(1)
C(263)	3167(7)	-5404(2)	4083(3)	43(1)

Table 2

Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	18(1)	16(1)	16(1)	-5(1)	-2(1)	-1(1)
N(11)	32(1)	24(1)	22(1)	-9(1)	3(1)	-4(1)
N(12)	36(2)	35(2)	25(1)	-13(1)	5(1)	-5(1)
N(13)	25(1)	50(2)	22(1)	-4(1)	-2(1)	-10(1)
N(14)	22(2)	129(4)	23(2)	-4(2)	1(1)	-8(2)
C(11)	27(2)	17(1)	26(2)	-9(1)	-2(1)	-2(1)
C(12)	35(2)	17(1)	29(2)	-6(1)	-6(1)	3(1)
C(13)	44(2)	20(1)	21(2)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
C(14)	27(2)	24(2)	29(2)	-8(1)	4(1)	-10(1)
C(15)	24(2)	23(1)	26(2)	-9(1)	-3(1)	-7(1)
C(16)	24(2)	16(1)	25(1)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
C(17)	26(2)	26(2)	27(2)	-10(1)	-5(1)	-6(1)
C(18)	42(2)	30(2)	22(2)	-13(1)	-4(1)	-11(1)
C(19)	34(2)	27(2)	29(2)	-14(1)	7(1)	-1(1)
C(20)	27(2)	20(1)	30(2)	-7(1)	-2(1)	3(1)
C(111)	26(2)	23(1)	29(2)	-14(1)	0(1)	-3(1)
C(112)	51(2)	59(3)	24(2)	-16(2)	-1(2)	-7(2)
C(113)	38(2)	72(3)	38(2)	-27(2)	12(2)	-4(2)
C(161)	23(2)	26(2)	24(2)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
C(162)	33(2)	58(2)	23(2)	-6(2)	-4(1)	-7(2)
C(163)	31(2)	66(3)	35(2)	-16(2)	1(2)	1(2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(2)	24(1)	19(1)	22(1)	-7(1)	0(1)	-2(1)
N(21)	32(1)	28(1)	26(1)	-13(1)	-6(1)	3(1)
N(22)	34(2)	32(2)	36(2)	-17(1)	-8(1)	-1(1)
N(23)	30(2)	28(1)	36(2)	-9(1)	-2(1)	-3(1)
N(24)	36(2)	28(2)	55(2)	-13(1)	-5(1)	-5(1)
C(21)	27(2)	23(1)	21(1)	-5(1)	1(1)	-2(1)
C(22)	24(2)	34(2)	28(2)	-11(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	32(2)	32(2)	30(2)	-7(1)	5(1)	-12(1)
C(24)	44(2)	25(2)	29(2)	-2(1)	0(2)	-3(1)
C(25)	36(2)	28(2)	23(2)	-4(1)	-5(1)	1(1)
C(26)	30(2)	27(2)	17(1)	-7(1)	3(1)	-8(1)
C(27)	28(2)	39(2)	31(2)	-11(1)	5(1)	1(1)
C(28)	51(2)	27(2)	35(2)	-16(1)	8(2)	2(2)
C(29)	44(2)	34(2)	29(2)	-17(1)	1(1)	-11(2)
C(30)	36(2)	30(2)	23(2)	-7(1)	-3(1)	-5(1)
C(211)	29(2)	26(2)	24(2)	-10(1)	-3(1)	4(1)
C(212)	48(2)	25(2)	46(2)	-15(2)	-11(2)	3(2)
C(213)	34(2)	54(2)	47(2)	-21(2)	-8(2)	-8(2)
C(261)	28(2)	33(2)	28(2)	-7(1)	-3(1)	1(1)
C(262)	37(2)	43(2)	56(2)	-16(2)	-9(2)	-6(2)
C(263)	40(2)	29(2)	62(3)	-13(2)	-9(2)	-2(2)

Table 3.
Liaisons et angles sélectionnés.

Molécule A		Molécule B		Molécule A		Molécule B	
Fe(1)-Ct(1)	1.6488(15)	Fe(2)-Ct(3)	1.6567(15)	Ct(1)-Fe(1)-Ct(2)	178.84(8)	Ct(3)-Fe(2)-Ct(4)	178.57(8)
Fe(1)-Ct(2)	1.6499(15)	Fe(2)-Ct(4)	1.6526(15)	C(111)-N(11)-N(12)	119.9(3)	C(211)-N(21)-N(22)	119.6(3)
N(11)-C(111)	1.285(4)	N(21)-C(211)	1.278(4)	N(11)-N(12)-C(113)	119.1(3)	N(21)-N(22)-C(212)	119.3(3)
N(11)-N(12)	1.376(4)	N(21)-N(22)	1.375(4)	N(11)-N(12)-C(112)	111.2(3)	N(21)-N(22)-C(213)	110.6(3)
N(12)-C(113)	1.446(5)	N(22)-C(212)	1.443(4)	C(113)-N(12)-C(112)	115.1(3)	C(212)-N(22)-C(213)	114.0(3)
N(12)-C(112)	1.455(5)	N(22)-C(213)	1.449(5)	C(161)-N(13)-N(14)	119.9(3)	C(261)-N(23)-N(24)	118.1(3)
N(13)-C(161)	1.287(4)	N(23)-C(261)	1.270(4)	N(13)-N(14)-C(163)	114.8(3)	N(23)-N(24)-C(262)	110.5(3)
N(13)-N(14)	1.367(4)	N(23)-N(24)	1.381(4)	N(13)-N(14)-C(162)	120.6(3)	N(23)-N(24)-C(263)	120.7(3)
N(14)-C(163)	1.399(5)	N(24)-C(262)	1.440(5)	C(163)-N(14)-C(162)	120.3(3)	C(262)-N(24)-C(263)	115.0(3)
N(14)-C(162)	1.438(5)	N(24)-C(263)	1.440(5)	C(12)-C(11)-C(15)	107.2(3)	C(25)-C(21)-C(22)	107.0(3)
C(11)-C(12)	1.428(4)	C(21)-C(25)	1.429(4)	C(12)-C(11)-C(111)	124.1(3)	C(25)-C(21)-C(211)	127.8(3)
C(11)-C(15)	1.432(4)	C(21)-C(22)	1.439(5)	C(15)-C(11)-C(111)	128.7(3)	C(22)-C(21)-C(211)	125.1(3)
C(11)-C(111)	1.456(4)	C(21)-C(211)	1.446(4)	C(13)-C(12)-C(11)	108.5(3)	C(23)-C(22)-C(21)	108.4(3)
C(12)-C(13)	1.424(5)	C(22)-C(23)	1.410(5)	C(14)-C(13)-C(12)	107.9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	108.3(3)
C(13)-C(14)	1.414(5)	C(23)-C(24)	1.437(5)	C(13)-C(14)-C(15)	108.4(3)	C(25)-C(24)-C(23)	107.5(3)
C(14)-C(15)	1.426(4)	C(24)-C(25)	1.419(5)	C(14)-C(15)-C(11)	108.0(3)	C(24)-C(25)-C(21)	108.8(3)
C(16)-C(17)	1.427(4)	C(26)-C(27)	1.416(5)	C(17)-C(16)-C(20)	107.2(3)	C(27)-C(26)-C(30)	107.6(3)
C(16)-C(20)	1.437(4)	C(26)-C(30)	1.426(5)	C(17)-C(16)-C(161)	127.9(3)	C(27)-C(26)-C(261)	129.3(3)
C(16)-C(161)	1.449(4)	C(26)-C(261)	1.478(4)	C(20)-C(16)-C(161)	124.8(3)	C(30)-C(26)-C(261)	123.2(3)
C(17)-C(18)	1.426(4)	C(27)-C(28)	1.423(5)	C(18)-C(17)-C(16)	108.1(3)	C(26)-C(27)-C(28)	107.9(3)
C(18)-C(19)	1.416(5)	C(28)-C(29)	1.417(5)	C(19)-C(18)-C(17)	108.4(3)	C(29)-C(28)-C(27)	108.4(3)
C(19)-C(20)	1.423(4)	C(29)-C(30)	1.413(5)				

Annexes 2

C(18)-C(19)-C(20)	108.1(3)	C(30)-C(29)-C(28)	107.5(3)
C(19)-C(20)-C(16)	108.2(3)	C(29)-C(30)-C(26)	108.6(3)
N(11)-C(111)-C(11)	120.0(3)	N(21)-C(211)-C(21)	120.6(3)
N(13)-C(161)-C(16)	120.4(3)	N(23)-C(261)-C(26)	120.5(3)

Table 4.

Les distances inter atomiques (Å)

Fe(1) C(20)	2.036(3)
Fe(1) C(12)	2.037(3)
Fe(1) C(19)	2.040(3)
Fe(1) C(14)	2.040(3)
Fe(1) C(13)	2.040(3)
Fe(1) C(15)	2.047(3)
Fe(1) C(18)	2.047(3)
Fe(1) C(17)	2.049(3)
Fe(1) C(16)	2.066(3)
Fe(1) C(11)	2.068(3)
N(11) C(111)	1.285(4)
N(11) N(12)	1.376(4)
N(12) C(113)	1.446(5)
N(12) C(112)	1.455(5)
N(13) C(161)	1.287(4)
N(13) N(14)	1.367(4)
N(14) C(163)	1.399(5)
N(14) C(162)	1.438(5)
C(11) C(12)	1.428(4)
C(11) C(15)	1.432(4)
C(11) C(111)	1.456(4)
C(12) C(13)	1.424(5)
C(13) C(14)	1.414(5)
C(14) C(15)	1.426(4)
C(16) C(17)	1.427(4)
C(16) C(20)	1.437(4)

C(16) C(161)	1.449(4)
C(17) C(18)	1.426(4)
C(18) C(19)	1.416(5)
C(19) C(20)	1.423(4)
Fe(2) C(28)	2.038(3)
Fe(2) C(30)	2.042(3)
Fe(2) C(27)	2.043(3)
Fe(2) C(29)	2.044(3)
Fe(2) C(25)	2.047(3)
Fe(2) C(22)	2.048(3)
Fe(2) C(23)	2.049(3)
Fe(2) C(24)	2.050(3)
Fe(2) C(26)	2.064(3)
Fe(2) C(21)	2.073(3)
N(21) C(211)	1.278(4)
N(21) N(22)	1.375(4)
N(22) C(212)	1.443(4)
N(22) C(213)	1.449(5)
N(23) C(261)	1.270(4)
N(23) N(24)	1.381(4)
N(24) C(262)	1.440(5)
N(24) C(263)	1.440(5)
C(21) C(25)	1.429(4)
C(21) C(22)	1.439(5)
C(21) C(211)	1.446(4)
C(22) C(23)	1.410(5)

Annexes 2

C(23) C(24)	1.437(5)
C(24) C(25)	1.419(5)
C(26) C(27)	1.416(5)
C(26) C(30)	1.426(5)
C(26) C(261)	1.478(4)
C(27) C(28)	1.423(5)
C(28) C(29)	1.417(5)
C(29) C(30)	1.413(5)

Table 5.

Les angles de liaisons.

C(20)-Fe(1)-C(12)	163.86(13)
C(20)-Fe(1)-C(19)	40.85(13)
C(12)-Fe(1)-C(19)	154.46(13)
C(20)-Fe(1)-C(14)	118.84(13)
C(12)-Fe(1)-C(14)	68.49(13)
C(19)-Fe(1)-C(14)	106.29(13)
C(20)-Fe(1)-C(13)	153.47(13)
C(12)-Fe(1)-C(13)	40.88(13)
C(19)-Fe(1)-C(13)	118.90(13)
C(14)-Fe(1)-C(13)	40.57(13)
C(20)-Fe(1)-C(15)	106.77(13)
C(12)-Fe(1)-C(15)	68.61(13)
C(19)-Fe(1)-C(15)	124.73(13)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.84(12)
C(13)-Fe(1)-C(15)	68.63(13)
C(20)-Fe(1)-C(18)	68.46(13)
C(12)-Fe(1)-C(18)	120.67(14)
C(19)-Fe(1)-C(18)	40.54(14)
C(14)-Fe(1)-C(18)	124.98(13)
C(13)-Fe(1)-C(18)	107.46(13)
C(15)-Fe(1)-C(18)	162.08(13)
C(20)-Fe(1)-C(17)	68.72(13)
C(12)-Fe(1)-C(17)	108.65(13)
C(19)-Fe(1)-C(17)	68.59(13)
C(14)-Fe(1)-C(17)	162.87(13)

C(13)-Fe(1)-C(17)	126.31(13)
C(15)-Fe(1)-C(17)	155.41(12)
C(18)-Fe(1)-C(17)	40.73(13)
C(20)-Fe(1)-C(16)	40.99(12)
C(12)-Fe(1)-C(16)	126.79(13)
C(19)-Fe(1)-C(16)	68.67(12)
C(14)-Fe(1)-C(16)	154.50(13)
C(13)-Fe(1)-C(16)	163.99(13)
C(15)-Fe(1)-C(16)	120.19(12)
C(18)-Fe(1)-C(16)	68.33(12)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.58(12)
C(20)-Fe(1)-C(11)	125.91(12)
C(12)-Fe(1)-C(11)	40.71(12)
C(19)-Fe(1)-C(11)	162.71(13)
C(14)-Fe(1)-C(11)	68.50(12)
C(13)-Fe(1)-C(11)	68.61(12)
C(15)-Fe(1)-C(11)	40.74(12)
C(18)-Fe(1)-C(11)	155.81(14)
C(17)-Fe(1)-C(11)	121.13(12)
C(16)-Fe(1)-C(11)	108.50(12)
C(111)-N(11)-N(12)	119.9(3)
N(11)-N(12)-C(113)	119.1(3)
N(11)-N(12)-C(112)	111.2(3)
C(113)-N(12)-C(112)	115.1(3)
C(161)-N(13)-N(14)	119.9(3)

N(13)-N(14)-C(163)	114.8(3)
N(13)-N(14)-C(162)	120.6(3)
C(163)-N(14)-C(162)	120.3(3)
C(12)-C(11)-C(15)	107.2(3)
C(12)-C(11)-C(111)	124.1(3)
C(15)-C(11)-C(111)	128.7(3)
C(12)-C(11)-Fe(1)	68.49(17)
C(15)-C(11)-Fe(1)	68.85(16)
C(111)-C(11)-Fe(1)	126.7(2)
C(13)-C(12)-C(11)	108.5(3)
C(13)-C(12)-Fe(1)	69.67(17)
C(11)-C(12)-Fe(1)	70.80(17)
C(14)-C(13)-C(12)	107.9(3)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.71(17)
C(12)-C(13)-Fe(1)	69.45(17)
C(13)-C(14)-C(15)	108.4(3)
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.72(18)
C(15)-C(14)-Fe(1)	69.84(17)
C(14)-C(15)-C(11)	108.0(3)
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.32(17)
C(11)-C(15)-Fe(1)	70.41(17)
C(17)-C(16)-C(20)	107.2(3)
C(17)-C(16)-C(161)	127.9(3)
C(20)-C(16)-C(161)	124.8(3)
C(17)-C(16)-Fe(1)	69.07(17)

Annexes 2

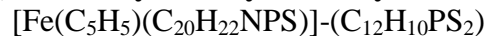
C(20)-C(16)-Fe(1)	68.41(16)
C(161)-C(16)-Fe(1)	125.1(2)
C(18)-C(17)-C(16)	108.1(3)
C(18)-C(17)-Fe(1)	69.57(17)
C(16)-C(17)-Fe(1)	70.34(17)
C(19)-C(18)-C(17)	108.4(3)
C(19)-C(18)-Fe(1)	69.45(18)
C(17)-C(18)-Fe(1)	69.70(17)
C(18)-C(19)-C(20)	108.1(3)
C(18)-C(19)-Fe(1)	70.01(18)
C(20)-C(19)-Fe(1)	69.45(17)
C(19)-C(20)-C(16)	108.2(3)
C(19)-C(20)-Fe(1)	69.70(17)
N(13)-C(161)-C(16)	120.4(3)
C(28)-Fe(2)-C(30)	68.04(15)
C(28)-Fe(2)-C(27)	40.79(15)
C(30)-Fe(2)-C(27)	68.28(14)
C(28)-Fe(2)-C(29)	40.63(15)
C(30)-Fe(2)-C(29)	40.46(13)
C(27)-Fe(2)-C(29)	68.60(15)
C(28)-Fe(2)-C(25)	122.02(15)
C(30)-Fe(2)-C(25)	161.25(13)
C(27)-Fe(2)-C(25)	108.03(14)
C(29)-Fe(2)-C(25)	157.10(14)
C(28)-Fe(2)-C(22)	158.45(15)
C(30)-Fe(2)-C(22)	108.10(14)
C(27)-Fe(2)-C(22)	159.47(14)
C(29)-Fe(2)-C(22)	122.66(14)
C(25)-Fe(2)-C(22)	68.53(14)

C(28)-Fe(2)-C(23)	122.28(15)
C(30)-Fe(2)-C(23)	121.74(14)
C(27)-Fe(2)-C(23)	159.12(14)
C(29)-Fe(2)-C(23)	106.23(14)
C(25)-Fe(2)-C(23)	68.41(14)
C(22)-Fe(2)-C(23)	40.25(13)
C(28)-Fe(2)-C(24)	106.34(15)
C(30)-Fe(2)-C(24)	157.13(14)
C(27)-Fe(2)-C(24)	122.88(15)
C(29)-Fe(2)-C(24)	120.90(14)
C(25)-Fe(2)-C(24)	40.51(14)
C(22)-Fe(2)-C(24)	68.53(14)
C(23)-Fe(2)-C(24)	41.05(14)
C(28)-Fe(2)-C(26)	68.26(13)
C(30)-Fe(2)-C(26)	40.64(13)
C(27)-Fe(2)-C(26)	40.32(13)
C(29)-Fe(2)-C(26)	68.00(13)
C(25)-Fe(2)-C(26)	124.76(13)
C(22)-Fe(2)-C(26)	123.83(13)
C(23)-Fe(2)-C(26)	158.41(14)
C(24)-Fe(2)-C(26)	159.86(14)
C(28)-Fe(2)-C(21)	158.58(15)
C(30)-Fe(2)-C(21)	124.89(13)
C(27)-Fe(2)-C(21)	123.39(14)
C(29)-Fe(2)-C(21)	160.07(14)
C(25)-Fe(2)-C(21)	40.58(12)
C(22)-Fe(2)-C(21)	40.87(13)
C(23)-Fe(2)-C(21)	68.19(13)
C(24)-Fe(2)-C(21)	68.31(13)

C(26)-Fe(2)-C(21)	109.47(12)
C(211)-N(21)-N(22)	119.6(3)
N(21)-N(22)-C(212)	119.3(3)
N(21)-N(22)-C(213)	110.6(3)
C(212)-N(22)-C(213)	114.0(3)
C(261)-N(23)-N(24)	118.1(3)
N(23)-N(24)-C(262)	110.5(3)
N(23)-N(24)-C(263)	120.7(3)
C(262)-N(24)-C(263)	115.0(3)
C(25)-C(21)-C(22)	107.0(3)
C(25)-C(21)-C(211)	127.8(3)
C(22)-C(21)-C(211)	125.1(3)
C(25)-C(21)-Fe(2)	68.74(18)
C(22)-C(21)-Fe(2)	68.64(17)
C(211)-C(21)-Fe(2)	126.7(2)
C(23)-C(22)-C(21)	108.4(3)
C(23)-C(22)-Fe(2)	69.89(19)
C(21)-C(22)-Fe(2)	70.49(17)
C(22)-C(23)-C(24)	108.3(3)
C(22)-C(23)-Fe(2)	69.87(18)
C(24)-C(23)-Fe(2)	69.54(19)
C(25)-C(24)-C(23)	107.5(3)
C(25)-C(24)-Fe(2)	69.63(18)
C(23)-C(24)-Fe(2)	69.41(19)
C(24)-C(25)-C(21)	108.8(3)
C(24)-C(25)-Fe(2)	69.86(19)
C(21)-C(25)-Fe(2)	70.68(18)
C(27)-C(26)-C(30)	107.6(3)
C(27)-C(26)-C(261)	129.3(3)

Annexes 2

C(30)-C(26)-C(261)	123.2(3)
C(27)-C(26)-Fe(2)	69.06(18)
C(30)-C(26)-Fe(2)	68.84(17)
C(261)-C(26)-Fe(2)	127.3(2)
C(26)-C(27)-C(28)	107.9(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)	70.63(18)
C(28)-C(27)-Fe(2)	69.4(2)
C(29)-C(28)-C(27)	108.4(3)
C(29)-C(28)-Fe(2)	69.92(19)
C(27)-C(28)-Fe(2)	69.80(19)
C(30)-C(29)-C(28)	107.5(3)
C(30)-C(29)-Fe(2)	69.67(18)
C(28)-C(29)-Fe(2)	69.45(19)
C(29)-C(30)-C(26)	108.6(3)
C(29)-C(30)-Fe(2)	69.87(19)
C(26)-C(30)-Fe(2)	70.52(18)
N(21)-C(211)-C(21)	120.6(3)
N(23)-C(261)-C(26)	120.5(3)

(R/S)(2-diphenylthiophosphoryl) ferrocenyl methyl diméthylammonium diphenyldithiophosphate**(R/S)-III-11****Table 1****Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope****Équivalent (Å²)**

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
Fe1	0.892126 (18)	0.295821 (13)	0.56329 (2)	0.02385 (7)
S1	0.62046 (3)	0.37182 (3)	0.53349 (4)	0.03057 (11)
P1	0.69099 (3)	0.40945 (2)	0.44871 (3)	0.02035 (10)
N1	0.92524 (11)	0.49481 (8)	0.74750 (11)	0.0221 (3)
H1	0.9858 (16)	0.4861 (11)	0.7672 (16)	0.027*
C1	0.81988 (12)	0.38914 (9)	0.49855 (13)	0.0199 (3)
C2	0.89066 (12)	0.40119 (9)	0.60503 (13)	0.0203 (3)
C3	0.98477 (12)	0.38249 (10)	0.60566 (14)	0.0251 (4)
H3	1.0451	0.3854	0.6653	0.030*
C4	0.97303 (13)	0.35884 (10)	0.50256 (15)	0.0278 (4)
H4	1.0241	0.343	0.4815	0.033*
C5	0.87217 (12)	0.36281 (10)	0.43610 (14)	0.0251 (4)
H5	0.8441	0.3502	0.363	0.030*
C6	0.83827 (17)	0.23364 (11)	0.65368 (19)	0.0417 (5)
H6	0.8017	0.2508	0.6931	0.050*
C7	0.79979 (18)	0.20995 (12)	0.5482 (2)	0.0491 (6)
H7	0.7323	0.2083	0.503	0.059*
C8	0.8793 (2)	0.18870 (12)	0.5202 (2)	0.0552 (7)
H8	0.8744	0.17	0.4534	0.066*
C9	0.96609 (18)	0.20020 (12)	0.6086 (2)	0.0491 (6)
H9	1.0306	0.1911	0.6124	0.059*
C10	0.94077 (17)	0.22754 (12)	0.69090 (19)	0.0445 (5)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
H10	0.9855	0.2399	0.7602	0.053*
C21	0.87113 (13)	0.42619 (9)	0.69984 (13)	0.0233 (4)
H21A	0.8908	0.3873	0.7543	0.028*
H21B	0.7999	0.4345	0.6784	0.028*
C22	0.90524 (15)	0.51676 (12)	0.84249 (15)	0.0342 (4)
H22A	0.9459	0.5588	0.8764	0.051*
H22B	0.9207	0.4762	0.8929	0.051*
H22C	0.8359	0.5297	0.8206	0.051*
C23	0.90543 (15)	0.55545 (10)	0.67055 (15)	0.0333 (4)
H23A	0.8359	0.5685	0.6448	0.050*
H23B	0.9219	0.5403	0.6105	0.050*
H23C	0.9454	0.5976	0.7054	0.050*
C111	0.69061 (12)	0.50804 (9)	0.44182 (12)	0.0207 (3)
C112	0.63090 (13)	0.54821 (10)	0.48002 (14)	0.0269 (4)
H112	0.5868	0.5238	0.5045	0.032*
C113	0.63565 (14)	0.62385 (11)	0.48240 (15)	0.0330 (4)
H113	0.5949	0.651	0.5084	0.040*
C114	0.69980 (15)	0.65936 (11)	0.44694 (15)	0.0336 (4)
H114	0.704	0.711	0.45	0.040*
C115	0.75816 (13)	0.61995 (10)	0.40692 (14)	0.0288 (4)
H115	0.8008	0.6447	0.3809	0.035*
C116	0.75428 (12)	0.54460 (10)	0.40491 (13)	0.0243 (4)

Annexes 2

H116	0.795	0.5177	0.3784	0.029*
C121	0.64309 (12)	0.37339 (10)	0.31452 (13)	0.0240 (4)
C122	0.63419 (15)	0.41465 (12)	0.22647 (15)	0.0356 (5)
H122	0.6536	0.4643	0.2346	0.043*
C123	0.59665 (17)	0.38328 (13)	0.12585 (16)	0.0437 (5)
H123	0.5905	0.4117	0.0654	0.052*
C124	0.56839 (15)	0.31161 (13)	0.11324 (16)	0.0390 (5)
H124	0.5427	0.2907	0.0443	0.047*
C125	0.57726 (16)	0.27025 (12)	0.20011 (16)	0.0410 (5)
H125	0.5582	0.2205	0.1914	0.049*
C126	0.61405 (15)	0.30098 (11)	0.30073 (15)	0.0350 (4)
H126	0.6194	0.2723	0.3607	0.042*
P2	1.19253 (3)	0.42161 (3)	0.91598 (3)	0.02193 (10)
S21	1.15395 (3)	0.50508 (3)	0.81403 (4)	0.02754 (10)
S22	1.08593 (3)	0.36503 (3)	0.93493 (4)	0.03142 (11)
C211	1.26918 (13)	0.36027 (10)	0.87503 (13)	0.0263 (4)
C212	1.35891 (14)	0.38428 (12)	0.87664 (15)	0.0333 (4)
H212	1.3819	0.4316	0.9022	0.040*
C213	1.41491 (15)	0.33888 (14)	0.84076 (16)	0.0422 (5)

H213	1.4762	0.3553	0.8417	0.051*
C214	1.38169 (17)	0.26997 (13)	0.80366 (17)	0.0452 (6)
H214	1.4204	0.239	0.7795	0.054*
C215	1.29285 (18)	0.24609 (12)	0.80160 (18)	0.0445 (5)
H215	1.2699	0.1988	0.7755	0.053*
C216	1.23679 (16)	0.29114 (11)	0.83768 (16)	0.0346 (4)
H216	1.1757	0.2744	0.8367	0.042*
C221	1.27607 (12)	0.45558 (10)	1.04489 (13)	0.0227 (3)
C222	1.32713 (14)	0.40705 (11)	1.12579 (15)	0.0310 (4)
H222	1.3217	0.3562	1.1124	0.037*
C223	1.38586 (15)	0.43272 (12)	1.22579 (15)	0.0369 (5)
H223	1.4207	0.3994	1.2806	0.044*
C224	1.39368 (15)	0.50654 (13)	1.24572 (16)	0.0392 (5)
H224	1.4336	0.524	1.3143	0.047*
C225	1.34355 (16)	0.55488 (12)	1.16604 (17)	0.0411 (5)
H225	1.3486	0.6057	1.18	0.049*
C226	1.28564 (14)	0.52961 (11)	1.06545 (15)	0.0324 (4)
H226	1.2524	0.5632	1.0105	0.039*

Table 2

Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe1	0.02534 (13)	0.01906 (13)	0.02753 (14)	0.00148 (10)	0.01055 (10)	-0.00295 (10)
S1	0.0301 (2)	0.0363 (3)	0.0316 (2)	-0.00764 (19)	0.0189 (2)	-0.0016 (2)
P1	0.0183 (2)	0.0243 (2)	0.0188 (2)	-0.00269 (16)	0.00753 (16)	-0.00222 (17)
N1	0.0195 (7)	0.0237 (8)	0.0208 (7)	0.0004 (6)	0.0052 (6)	-0.0052 (6)
C1	0.0196 (8)	0.0202 (8)	0.0193 (8)	-0.0019 (6)	0.0066 (6)	-0.0009 (6)
C2	0.0205 (8)	0.0175 (8)	0.0216 (8)	-0.0003 (6)	0.0065 (6)	-0.0012 (6)
C3	0.0207 (8)	0.0263 (9)	0.0261 (9)	-0.0017 (7)	0.0065 (7)	-0.0037 (7)
C4	0.0232 (9)	0.0320 (10)	0.0320 (9)	-0.0003 (7)	0.0147 (7)	-0.0034 (8)
C5	0.0242 (8)	0.0298 (10)	0.0228 (8)	-0.0024 (7)	0.0105 (7)	-0.0039 (7)
C6	0.0528 (13)	0.0252 (10)	0.0573 (14)	0.0024 (9)	0.0323 (11)	0.0078 (10)
C7	0.0445 (13)	0.0244 (11)	0.0664 (16)	-0.0087 (9)	0.0081 (11)	0.0080 (10)
C8	0.095 (2)	0.0198 (11)	0.0596 (15)	-0.0031 (11)	0.0390 (15)	-0.0102 (10)
C9	0.0495 (13)	0.0270 (11)	0.0766 (17)	0.0154 (10)	0.0308 (13)	0.0101 (11)
C10	0.0504 (13)	0.0305 (11)	0.0454 (13)	0.0038 (10)	0.0104 (10)	0.0131 (10)
C21	0.0243 (8)	0.0238 (9)	0.0216 (8)	-0.0033 (7)	0.0086 (7)	-0.0035 (7)
C22	0.0364 (10)	0.0397 (12)	0.0281 (10)	0.0009 (9)	0.0141 (8)	-0.0110 (8)
C23	0.0406 (11)	0.0225 (9)	0.0299 (10)	-0.0012 (8)	0.0059 (8)	-0.0013 (8)
C111	0.0172 (7)	0.0249 (9)	0.0168 (8)	-0.0005 (6)	0.0028 (6)	-0.0013 (6)
C112	0.0204 (8)	0.0344 (10)	0.0260 (9)	0.0007 (7)	0.0089 (7)	-0.0031 (8)
C113	0.0310 (10)	0.0329 (11)	0.0337 (10)	0.0072 (8)	0.0110 (8)	-0.0047 (8)
C114	0.0400 (11)	0.0246 (10)	0.0298 (10)	0.0038 (8)	0.0063 (8)	0.0006 (8)
C115	0.0294 (9)	0.0301 (10)	0.0239 (9)	-0.0017 (8)	0.0070 (7)	0.0051 (8)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C116	0.0225 (8)	0.0294 (10)	0.0198 (8)	0.0017 (7)	0.0069 (7)	0.0016 (7)
C121	0.0175 (8)	0.0314 (10)	0.0222 (8)	-0.0013 (7)	0.0066 (7)	-0.0038 (7)
C122	0.0423 (11)	0.0375 (11)	0.0255 (9)	-0.0113 (9)	0.0113 (8)	-0.0036 (8)
C123	0.0531 (13)	0.0522 (14)	0.0232 (10)	-0.0094 (11)	0.0116 (9)	-0.0021 (9)
C124	0.0370 (11)	0.0500 (13)	0.0253 (10)	-0.0004 (9)	0.0067 (8)	-0.0122 (9)
C125	0.0469 (12)	0.0334 (11)	0.0346 (11)	-0.0028 (9)	0.0065 (9)	-0.0112 (9)
C126	0.0419 (11)	0.0319 (11)	0.0253 (9)	-0.0036 (9)	0.0062 (8)	-0.0035 (8)
P2	0.0210 (2)	0.0259 (2)	0.0184 (2)	0.00091 (17)	0.00710 (17)	-0.00071 (17)
S21	0.0231 (2)	0.0321 (2)	0.0252 (2)	0.00201 (17)	0.00693 (17)	0.00576 (18)
S22	0.0290 (2)	0.0373 (3)	0.0304 (2)	-0.00756 (19)	0.01418 (19)	-0.0032 (2)
C211	0.0293 (9)	0.0309 (10)	0.0186 (8)	0.0077 (7)	0.0092 (7)	0.0034 (7)
C212	0.0287 (9)	0.0449 (12)	0.0258 (9)	0.0048 (8)	0.0099 (8)	-0.0001 (8)
C213	0.0302 (10)	0.0665 (16)	0.0306 (10)	0.0127 (10)	0.0125 (8)	0.0051 (10)
C214	0.0535 (14)	0.0518 (14)	0.0335 (11)	0.0283 (11)	0.0203 (10)	0.0081 (10)
C215	0.0653 (15)	0.0314 (11)	0.0420 (12)	0.0142 (10)	0.0262 (11)	0.0040 (10)
C216	0.0433 (11)	0.0297 (10)	0.0348 (10)	0.0054 (8)	0.0194 (9)	0.0023 (8)
C221	0.0208 (8)	0.0279 (9)	0.0208 (8)	0.0004 (7)	0.0094 (7)	-0.0005 (7)
C222	0.0329 (10)	0.0311 (10)	0.0261 (9)	0.0041 (8)	0.0083 (8)	0.0011 (8)
C223	0.0311 (10)	0.0492 (13)	0.0233 (9)	0.0060 (9)	0.0025 (8)	0.0026 (9)
C224	0.0309 (10)	0.0545 (14)	0.0273 (10)	-0.0090 (9)	0.0056 (8)	-0.0116 (9)
C225	0.0453 (12)	0.0336 (11)	0.0393 (12)	-0.0096 (9)	0.0105 (10)	-0.0101 (9)
C226	0.0347 (10)	0.0292 (10)	0.0297 (10)	-0.0028 (8)	0.0083 (8)	-0.0005 (8)

Table 3

Les distances interatomiques (Å)

Fe(1)-C(2)	2.0209(17)
Fe(1)-C(1)	2.0340(17)
Fe(1)-C(3)	2.0344(18)
Fe(1)-C(9)	2.036(2)
Fe(1)-C(10)	2.039(2)
Fe(1)-C(8)	2.042(2)
Fe(1)-C(7)	2.044(2)
Fe(1)-C(6)	2.052(2)
Fe(1)-C(5)	2.0533(18)
Fe(1)-C(4)	2.0533(18)
S(1)-P(1)	1.9557(6)
P(1)-C(1)	1.7992(17)
P(1)-C(111)	1.8141(18)
P(1)-C(121)	1.8146(17)
C(1)-C(5)	1.435(2)
C(1)-C(2)	1.444(2)
C(2)-C(3)	1.430(2)
C(2)-C(21)	1.500(2)
C(3)-C(4)	1.417(3)
C(4)-C(5)	1.419(2)
C(6)-C(7)	1.398(3)
C(6)-C(10)	1.405(3)
C(7)-C(8)	1.422(4)
C(8)-C(9)	1.398(4)
C(9)-C(10)	1.404(3)
C(21)-N(1)	1.502(2)
C(22)-N(1)	1.491(2)
C(23)-N(1)	1.481(2)
C(111)-C(112)	1.395(2)

C(111)-C(116)	1.398(2)
C(112)-C(113)	1.392(3)
C(113)-C(114)	1.382(3)
C(114)-C(115)	1.388(3)
C(115)-C(116)	1.386(3)
C(121)-C(122)	1.383(3)
C(121)-C(126)	1.389(3)
C(122)-C(123)	1.392(3)
C(123)-C(124)	1.372(3)
C(124)-C(125)	1.370(3)
C(125)-C(126)	1.387(3)
P(2)-C(221)	1.8270(17)
P(2)-C(211)	1.8305(18)
P(2)-S(23)	1.9855(6)
P(2)-S(21)	2.0004(6)
C(211)-C(216)	1.384(3)
C(211)-C(212)	1.390(3)
C(212)-C(213)	1.389(3)
C(213)-C(214)	1.382(3)
C(214)-C(215)	1.375(3)
C(215)-C(216)	1.388(3)
C(221)-C(226)	1.385(3)
C(221)-C(222)	1.394(3)
C(222)-C(223)	1.388(3)
C(223)-C(224)	1.380(3)
C(224)-C(225)	1.379(3)
C(225)-C(226)	1.389(3)

Table 4

Les angles de liaisons (°)

C2—Fe1—C1	41.73 (6)	C10—C9—Fe1	69.96 (12)
C2—Fe1—C3	41.28 (7)	C8—C9—H9	126.1
C1—Fe1—C3	69.34 (7)	C10—C9—H9	126.1
C2—Fe1—C9	143.50 (9)	Fe1—C9—H9	125.3
C1—Fe1—C9	172.17 (9)	C9—C10—C6	108.7 (2)
C3—Fe1—C9	111.40 (9)	C9—C10—Fe1	69.74 (13)
C2—Fe1—C10	112.82 (8)	C6—C10—Fe1	70.40 (12)
C1—Fe1—C10	147.52 (8)	C9—C10—H10	125.6
C3—Fe1—C10	105.12 (9)	C6—C10—H10	125.6
C9—Fe1—C10	40.31 (10)	Fe1—C10—H10	125.8
C2—Fe1—C8	174.18 (10)	C2—C21—N1	112.54 (14)
C1—Fe1—C8	135.46 (10)	C2—C21—H21A	109.1
C3—Fe1—C8	144.53 (10)	N1—C21—H21A	109.1
C9—Fe1—C8	40.11 (11)	C2—C21—H21B	109.1
C10—Fe1—C8	67.38 (10)	N1—C21—H21B	109.1
C2—Fe1—C7	133.57 (9)	H21A—C21—H21B	107.8
C1—Fe1—C7	112.83 (8)	N1—C22—H22A	109.5
C3—Fe1—C7	169.60 (9)	N1—C22—H22B	109.5
C9—Fe1—C7	67.94 (10)	H22A—C22—H22B	109.5
C10—Fe1—C7	67.32 (10)	N1—C22—H22C	109.5
C8—Fe1—C7	40.72 (11)	H22A—C22—H22C	109.5
C2—Fe1—C6	108.42 (8)	H22B—C22—H22C	109.5
C1—Fe1—C6	118.04 (8)	N1—C23—H23A	109.5
C3—Fe1—C6	129.75 (9)	N1—C23—H23B	109.5

C9—Fe1—C6	67.90 (9)	H23A—C23—H23B	109.5
C10—Fe1—C6	40.19 (9)	N1—C23—H23C	109.5
C8—Fe1—C6	67.73 (10)	H23A—C23—H23C	109.5
C7—Fe1—C6	39.91 (10)	H23B—C23—H23C	109.5
C2—Fe1—C5	69.49 (7)	C112—C111—C116	119.31 (17)
C1—Fe1—C5	41.12 (7)	C112—C111—P1	119.92 (13)
C3—Fe1—C5	68.49 (7)	C116—C111—P1	120.64 (13)
C9—Fe1—C5	131.32 (9)	C113—C112—C111	120.24 (17)
C10—Fe1—C5	168.16 (8)	C113—C112—H112	119.9
C8—Fe1—C5	111.59 (9)	C111—C112—H112	119.9
C7—Fe1—C5	120.23 (9)	C114—C113—C112	119.92 (18)
C6—Fe1—C5	151.38 (8)	C114—C113—H113	120
C2—Fe1—C4	69.14 (7)	C112—C113—H113	120
C1—Fe1—C4	68.87 (7)	C113—C114—C115	120.27 (18)
C3—Fe1—C4	40.56 (7)	C113—C114—H114	119.9
C9—Fe1—C4	106.34 (9)	C115—C114—H114	119.9
C10—Fe1—C4	128.44 (9)	C116—C115—C114	120.12 (18)
C8—Fe1—C4	115.60 (9)	C116—C115—H115	119.9
C7—Fe1—C4	149.79 (9)	C114—C115—H115	119.9
C6—Fe1—C4	167.51 (9)	C115—C116—C111	120.11 (17)
C5—Fe1—C4	40.42 (7)	C115—C116—H116	119.9
C1—P1—C111	102.03 (8)	C111—C116—H116	119.9
C1—P1—C121	104.60 (8)	C122—C121—C126	119.11 (17)
C111—P1—C121	108.68 (8)	C122—C121—P1	123.04 (14)

Annexes 2

C1—P1—S1	115.51 (6)	C126—C121—P1	117.85 (14)
C111—P1—S1	113.07 (6)	C121—C122—C123	119.84 (19)
C121—P1—S1	112.11 (6)	C121—C122—H122	120.1
C23—N1—C22	111.15 (15)	C123—C122—H122	120.1
C23—N1—C21	113.45 (13)	C124—C123—C122	120.5 (2)
C22—N1—C21	110.67 (14)	C124—C123—H123	119.7
C23—N1—H1	105.4 (14)	C122—C123—H123	119.7
C22—N1—H1	108.3 (14)	C125—C124—C123	120.03 (19)
C21—N1—H1	107.5 (14)	C125—C124—H124	120
C5—C1—C2	107.49 (14)	C123—C124—H124	120
C5—C1—P1	125.37 (13)	C124—C125—C126	120.0 (2)
C2—C1—P1	126.99 (12)	C124—C125—H125	120
C5—C1—Fe1	70.16 (10)	C126—C125—H125	120
C2—C1—Fe1	68.65 (9)	C125—C126—C121	120.50 (19)
P1—C1—Fe1	129.96 (9)	C125—C126—H126	119.7
C3—C2—C1	107.29 (14)	C121—C126—H126	119.7
C3—C2—C21	125.22 (15)	C221—P2—C211	103.57 (8)
C1—C2—C21	127.46 (15)	C221—P2—S22	109.33 (6)
C3—C2—Fe1	69.87 (10)	C211—P2—S22	109.40 (7)
C1—C2—Fe1	69.63 (9)	C221—P2—S21	108.27 (6)
C21—C2—Fe1	124.22 (12)	C211—P2—S21	107.77 (6)
C4—C3—C2	108.61 (15)	S22—P2—S21	117.58 (3)
C4—C3—Fe1	70.43 (10)	C216—C211—C212	119.37 (18)
C2—C3—Fe1	68.85 (10)	C216—C211—P2	120.67 (15)
C4—C3—H3	125.7	C212—C211—P2	119.88 (15)
C2—C3—H3	125.7	C213—C212—C211	119.8 (2)
Fe1—C3—H3	126.6	C213—C212—H212	120.1
C3—C4—C5	108.46 (15)	C211—C212—H212	120.1
C3—C4—Fe1	69.01 (10)	C214—C213—C212	120.2 (2)
C5—C4—Fe1	69.80 (10)	C214—C213—H213	119.9

C3—C4—H4	125.8	C212—C213—H213	119.9
C5—C4—H4	125.8	C215—C214—C213	120.2 (2)
Fe1—C4—H4	127	C215—C214—H214	119.9
C4—C5—C1	108.15 (15)	C213—C214—H214	119.9
C4—C5—Fe1	69.79 (11)	C214—C215—C216	119.8 (2)
C1—C5—Fe1	68.72 (10)	C214—C215—H215	120.1
C4—C5—H5	125.9	C216—C215—H215	120.1
C1—C5—H5	125.9	C211—C216—C215	120.6 (2)
Fe1—C5—H5	127.1	C211—C216—H216	119.7
C7—C6—C10	107.7 (2)	C215—C216—H216	119.7
C7—C6—Fe1	69.75 (13)	C226—C221—C222	119.09 (17)
C10—C6—Fe1	69.42 (12)	C226—C221—P2	120.61 (14)
C7—C6—H6	126.2	C222—C221—P2	120.22 (14)
C10—C6—H6	126.2	C223—C222—C221	120.29 (19)
Fe1—C6—H6	126.2	C223—C222—H222	119.9
C6—C7—C8	108.0 (2)	C221—C222—H222	119.9
C6—C7—Fe1	70.33 (12)	C224—C223—C222	120.08 (19)
C8—C7—Fe1	69.55 (13)	C224—C223—H223	120
C6—C7—H7	126	C222—C223—H223	120
C8—C7—H7	126	C225—C224—C223	119.96 (19)
Fe1—C7—H7	125.7	C225—C224—H224	120
C9—C8—C7	107.9 (2)	C223—C224—H224	120
C9—C8—Fe1	69.72 (13)	C224—C225—C226	120.3 (2)
C7—C8—Fe1	69.73 (12)	C224—C225—H225	119.9
C9—C8—H8	126.1	C226—C225—H225	119.9
C7—C8—H8	126.1	C221—C226—C225	120.31 (19)
Fe1—C8—H8	126.1	C221—C226—H226	119.8
C8—C9—C10	107.8 (2)	C225—C226—H226	119.8
C8—C9—Fe1	70.17 (13)		

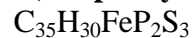
(R/S)-1, 2-diphenylthiophosphino – 2(2-diphenyldithiophosphinatomethyl) ferrocène**(R/S)-III-12**

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope
Équivalent (Å²)

	x/a	y/b	z/c	Uiso*/Ueq
Fe1	0.67876(2)	0.015685(9)	0.34245(2)	0.02225(7)
S1	0.55818(5)	0.10535(2)	0.05226(4)	0.03312(11)
S2	0.81884(4)	0.203264(17)	0.30072(3)	0.02181(9)
S3	1.07687(4)	0.15148(2)	0.45763(4)	0.03104(11)
P1	0.48494(4)	0.108527(18)	0.19230(4)	0.02038(9)
P2	0.93866(4)	0.204249(17)	0.45098(3)	0.01853(9)
C1	0.58641(15)	0.08910(6)	0.31561(13)	0.0188(3)
C2	0.71983(15)	0.09855(6)	0.34139(13)	0.0194(3)
C3	0.75804(17)	0.07563(7)	0.44893(14)	0.0238(3)
H3	0.8414	0.0755	0.4865	0.029*
C4	0.65162(17)	0.05301(7)	0.49053(15)	0.0266(4)
H4	0.6511	0.0356	0.561	0.032*
C5	0.54626(16)	0.06073(7)	0.40962(14)	0.0240(3)
H5	0.4628	0.0491	0.4162	0.029*
C6	0.7805(2)	-0.02143(9)	0.2317(2)	0.0430(5)
H6	0.8353	-0.0027	0.1881	0.052*
C7	0.6517(2)	-0.03169(9)	0.20042(19)	0.0453(6)
H7	0.6043	-0.0214	0.1317	0.054*
C8	0.6055(2)	-0.05970(8)	0.2883(2)	0.0485(6)

H8	0.5212	-0.0716	0.2896	0.058*
C9	0.7056(2)	-0.06729(8)	0.3743(2)	0.0468(6)
H9	0.7008	-0.0851	0.4438	0.056*
C10	0.8138(2)	-0.04379(9)	0.3390(2)	0.0427(5)
H10	0.8953	-0.0431	0.3803	0.051*
C015	0.71777(16)	0.21445(8)	0.54851(15)	0.0268(4)
H015	0.6875	0.2367	0.4858	0.032*
C21	0.80586(15)	0.12796(7)	0.27354(14)	0.0220(3)
H21A	0.7756	0.1221	0.1936	0.026*
H21B	0.8905	0.111	0.2888	0.026*
C111	0.34836(16)	0.06368(7)	0.19241(15)	0.0245(4)
C112	0.33480(17)	0.01742(7)	0.12312(16)	0.0297(4)
H112	0.3956	0.0098	0.0745	0.036*
C113	0.23261(19)	-0.01771(8)	0.12476(19)	0.0384(5)
H113	0.2234	-0.0494	0.0772	0.046*
C114	0.14420(19)	-0.00686(8)	0.1951(2)	0.0401(5)
H114	0.0746	-0.0313	0.1963	0.048*
C115	0.15629(18)	0.03941(8)	0.26390(19)	0.0371(5)
H115	0.0951	0.0468	0.3122	0.044*
C116	0.25799(17)	0.07497(8)	0.26221(17)	0.0304(4)

Annexes 2

H116	0.266	0.1071	0.3087	0.036*
C121	0.42835(15)	0.17753(7)	0.21989(16)	0.0251(4)
C122	0.34943(19)	0.20409(9)	0.1359(2)	0.0406(5)
H122	0.3236	0.1853	0.0676	0.049*
C123	0.3088(2)	0.25792(10)	0.1519(3)	0.0562(7)
H123	0.2537	0.276	0.0953	0.067*
C124	0.3483(2)	0.28520(9)	0.2501(3)	0.0568(8)
H124	0.3227	0.3227	0.2597	0.068*
C125	0.4238(2)	0.25923(9)	0.3341(2)	0.0481(6)
H125	0.4488	0.2783	0.4023	0.058*
C126	0.46399(18)	0.20472(8)	0.31954(18)	0.0331(4)
H126	0.5158	0.1863	0.378	0.04*
C211	0.83973(16)	0.19367(7)	0.55963(14)	0.0209(3)
C212	0.88425(19)	0.16251(7)	0.65311(15)	0.0292(4)
H212	0.9679	0.1487	0.6621	0.035*
C213	0.8057(2)	0.15166(8)	0.73336(16)	0.0377(5)

H213	0.8364	0.1308	0.7979	0.045*
C214	0.6847(2)	0.17062(9)	0.72043(17)	0.0403(5)
H214	0.6309	0.1618	0.7745	0.048*
C215	0.64057(19)	0.20267(9)	0.62876(17)	0.0370(5)
H215	0.557	0.2166	0.6209	0.044*
C221	0.98860(15)	0.27645(7)	0.45827(14)	0.0218(3)
C222	1.07425(19)	0.29455(8)	0.38968(18)	0.0355(4)
H222	1.1041	0.2695	0.3381	0.043*
C223	1.1164(2)	0.34916(9)	0.3964(2)	0.0405(5)
H223	1.1738	0.3617	0.348	0.049*
C224	1.07633(19)	0.38538(8)	0.47180(18)	0.0352(4)
H224	1.1075	0.4226	0.4772	0.042*
C225	0.9913(3)	0.36781(9)	0.5393(2)	0.0513(6)
H225	0.9623	0.393	0.5911	0.062*
C226	0.9471(2)	0.31333(9)	0.53275(18)	0.0438(6)
H226	0.8879	0.3014	0.5799	0.053*

Table 2

Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe1	0.02593(13)	0.01308(11)	0.02656(14)	-0.00136(9)	-0.00119(9)	0.00217(9)
S1	0.0376(3)	0.0404(3)	0.0220(2)	-0.00167(19)	0.00619(18)	-0.0030(2)
S2	0.0275(2)	0.01965(19)	0.0178(2)	0.00310(15)	0.00097(15)	-0.00249(16)
S3	0.0225(2)	0.0270(2)	0.0428(3)	-0.00381(19)	0.00124(18)	0.00562(17)
P1	0.0208(2)	0.0180(2)	0.0220(2)	-0.00052(16)	0.00122(15)	0.00031(16)
P2	0.01922(19)	0.01693(19)	0.0195(2)	0.00007(15)	0.00259(15)	-0.00074(15)
C1	0.0212(8)	0.0135(7)	0.0219(8)	-0.0016(6)	0.0036(6)	0.0013(6)
C2	0.0231(8)	0.0135(7)	0.0215(8)	-0.0017(6)	0.0019(6)	0.0008(6)
C3	0.0299(9)	0.0170(8)	0.0233(9)	-0.0016(6)	-0.0019(7)	-0.0022(7)
C4	0.0396(10)	0.0187(8)	0.0214(9)	0.0023(7)	0.0033(7)	-0.0037(7)
C5	0.0279(9)	0.0184(8)	0.0266(9)	0.0003(7)	0.0073(7)	-0.0018(7)
C6	0.0533(13)	0.0292(10)	0.0487(13)	-0.0090(9)	0.0156(10)	0.0134(9)
C7	0.0600(14)	0.0299(10)	0.0419(12)	-0.0191(9)	-0.0101(10)	0.0166(10)
C8	0.0465(12)	0.0188(9)	0.0782(18)	-0.0181(10)	0.0009(12)	-0.0017(9)
C9	0.0690(16)	0.0155(9)	0.0556(14)	0.0031(9)	0.0061(12)	0.0110(9)
C10	0.0416(12)	0.0280(10)	0.0555(14)	-0.0085(9)	-0.0049(10)	0.0174(9)
C015	0.0271(9)	0.0291(9)	0.0240(9)	-0.0030(7)	0.0034(7)	-0.0018(7)
C21	0.0228(8)	0.0209(8)	0.0226(8)	-0.0043(6)	0.0038(6)	-0.0022(6)
C111	0.0216(8)	0.0201(8)	0.0306(9)	-0.0004(7)	-0.0006(7)	0.0014(6)
C112	0.0289(9)	0.0243(9)	0.0358(10)	-0.0040(7)	0.0033(7)	0.0005(7)

C113	0.0353(10)	0.0237(9)	0.0552(14)	-0.0084(9)	0.0016(9)	-0.0033(8)
C114	0.0279(10)	0.0234(9)	0.0684(15)	-0.0005(9)	0.0045(9)	-0.0051(8)
C115	0.0262(9)	0.0301(10)	0.0564(13)	0.0001(9)	0.0113(9)	0.0003(8)
C116	0.0264(9)	0.0239(9)	0.0412(11)	-0.0053(8)	0.0057(8)	0.0007(7)
C121	0.0200(8)	0.0177(8)	0.0380(10)	0.0041(7)	0.0053(7)	0.0015(6)
C122	0.0288(10)	0.0350(11)	0.0562(14)	0.0156(10)	-0.0016(9)	0.0007(8)
C123	0.0307(11)	0.0378(13)	0.101(2)	0.0341(14)	0.0131(12)	0.0130(10)
C124	0.0461(13)	0.0235(10)	0.110(2)	0.0138(13)	0.0451(15)	0.0139(10)
C125	0.0551(14)	0.0252(10)	0.0703(16)	-0.0081(10)	0.0322(12)	0.0027(10)
C126	0.0352(10)	0.0229(9)	0.0426(11)	-0.0035(8)	0.0104(8)	0.0047(8)
C211	0.0273(8)	0.0163(7)	0.0195(8)	-0.0020(6)	0.0048(6)	-0.0042(6)
C212	0.0435(11)	0.0212(8)	0.0226(9)	0.0006(7)	0.0029(8)	0.0015(8)
C213	0.0694(15)	0.0220(9)	0.0235(10)	0.0032(7)	0.0125(9)	-0.0057(9)
C214	0.0580(14)	0.0341(11)	0.0337(11)	-0.0089(9)	0.0251(10)	-0.0193(10)
C215	0.0308(10)	0.0439(12)	0.0384(11)	-0.0121(9)	0.0127(8)	-0.0077(9)
C221	0.0234(8)	0.0192(8)	0.0225(8)	0.0006(6)	0.0024(6)	-0.0033(6)
C222	0.0372(10)	0.0250(9)	0.0486(12)	-0.0018(8)	0.0219(9)	-0.0021(8)
C223	0.0373(11)	0.0303(10)	0.0581(14)	0.0055(10)	0.0221(10)	-0.0070(9)
C224	0.0395(11)	0.0229(9)	0.0423(12)	0.0010(8)	0.0022(8)	-0.0111(8)
C225	0.0856(18)	0.0306(11)	0.0438(13)	-0.0164(10)	0.0315(12)	-0.0223(11)
C226	0.0705(15)	0.0307(10)	0.0364(12)	-0.0113(9)	0.0311(11)	-0.0217(10)

Table 3

Les distances inter atomiques (Å)

Fe1	C1	2.0236(15)
Fe1	C2	2.0327(16)
Fe1	C5	2.0343(17)
Fe1	C10	2.0357(19)
Fe1	C6	2.037(2)
Fe1	C9	2.037(2)
Fe1	C3	2.0403(16)
Fe1	C8	2.043(2)
Fe1	C7	2.048(2)
Fe1	C4	2.0553(18)
S1	P1	1.9572(6)
S2	C21	1.8348(17)
S2	P2	2.0884(6)
S3	P2	1.9419(6)
P1	C1	1.7923(17)
P1	C121	1.8059(17)
P1	C111	1.8168(18)
P2	C221	1.8086(17)

P2	C211	1.8090(17)
C1	C5	1.437(2)
C1	C2	1.444(2)
C2	C3	1.423(2)
C2	C21	1.488(2)
C3	C4	1.413(3)
C4	C5	1.410(2)
C6	C10	1.407(3)
C6	C7	1.407(3)
C7	C8	1.399(4)
C8	C9	1.410(3)
C9	C10	1.404(3)
C015	C215	1.383(3)
C015	C211	1.390(2)
C111	C112	1.385(2)
C111	C116	1.391(3)
C112	C113	1.384(3)
C113	C114	1.377(3)

C114	C115	1.382(3)
C115	C116	1.386(3)
C121	C126	1.380(3)
C121	C122	1.391(3)
C122	C123	1.382(3)
C123	C124	1.374(4)
C124	C125	1.366(4)
C125	C126	1.393(3)
C211	C212	1.388(2)
C212	C213	1.389(3)
C213	C214	1.365(3)
C214	C215	1.382(3)
C221	C226	1.375(3)
C221	C222	1.384(3)
C222	C223	1.383(3)
C223	C224	1.367(3)
C224	C225	1.366(3)
C225	C226	1.387(3)

Table 4
Les angles de liaisons (°)

C1	Fe1	C2	41.69(6)
C1	Fe1	C5	41.48(7)
C2	Fe1	C5	69.40(7)
C1	Fe1	C10	159.98(9)
C2	Fe1	C10	121.82(8)
C5	Fe1	C10	156.13(9)
C1	Fe1	C6	124.47(8)
C2	Fe1	C6	106.68(8)
C5	Fe1	C6	162.61(8)
C10	Fe1	C6	40.44(9)
C1	Fe1	C9	158.75(9)
C2	Fe1	C9	158.04(9)
C5	Fe1	C9	122.05(9)
C10	Fe1	C9	40.34(10)
C6	Fe1	C9	67.93(10)
C1	Fe1	C3	69.30(7)
C2	Fe1	C3	40.90(6)
C5	Fe1	C3	68.37(7)
C10	Fe1	C3	105.33(8)
C6	Fe1	C3	120.46(9)
C9	Fe1	C3	121.93(9)
C1	Fe1	C8	123.73(8)
C2	Fe1	C8	159.24(9)
C5	Fe1	C8	109.66(8)
C10	Fe1	C8	67.75(9)
C6	Fe1	C8	67.68(10)
C9	Fe1	C8	40.42(10)

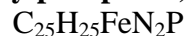
C3	Fe1	C8	159.45(9)
C1	Fe1	C7	109.40(8)
C2	Fe1	C7	122.89(9)
C5	Fe1	C7	126.64(8)
C10	Fe1	C7	67.72(9)
C6	Fe1	C7	40.31(9)
C9	Fe1	C7	67.68(10)
C3	Fe1	C7	157.26(9)
C8	Fe1	C7	40.00(10)
C1	Fe1	C4	68.98(7)
C2	Fe1	C4	68.65(7)
C5	Fe1	C4	40.33(7)
C10	Fe1	C4	120.15(8)
C6	Fe1	C4	155.53(9)
C9	Fe1	C4	106.94(9)
C3	Fe1	C4	40.36(7)
C8	Fe1	C4	124.91(9)
C7	Fe1	C4	161.99(9)
C21	S2	P2	101.03(6)
C1	P1	C121	105.46(8)
C1	P1	C111	104.51(8)
C121	P1	C111	104.50(8)
C1	P1	S1	116.22(6)
C121	P1	S1	112.14(6)
C111	P1	S1	112.98(6)
C221	P2	C211	107.21(8)
C221	P2	S3	113.57(6)

C211	P2	S3	113.22(6)
C221	P2	S2	101.47(6)
C211	P2	S2	106.11(6)
S3	P2	S2	114.26(3)
C5	C1	C2	106.98(14)
C5	C1	P1	124.73(12)
C2	C1	P1	128.29(12)
C5	C1	Fe1	69.66(9)
C2	C1	Fe1	69.49(9)
P1	C1	Fe1	126.30(8)
C3	C2	C1	107.42(14)
C3	C2	C21	124.05(15)
C1	C2	C21	128.51(15)
C3	C2	Fe1	69.83(9)
C1	C2	Fe1	68.81(9)
C21	C2	Fe1	127.99(11)
C4	C3	C2	108.75(15)
C4	C3	Fe1	70.39(10)
C2	C3	Fe1	69.26(9)
C5	C4	C3	108.39(15)
C5	C4	Fe1	69.03(10)
C3	C4	Fe1	69.25(10)
C4	C5	C1	108.46(15)
C4	C5	Fe1	70.64(10)
C1	C5	Fe1	68.86(9)
C10	C6	C7	107.9(2)
C10	C6	Fe1	69.74(12)

Annexes 2

C7	C6	Fe1	70.28(12)
C8	C7	C6	108.1(2)
C8	C7	Fe1	69.81(12)
C6	C7	Fe1	69.41(12)
C7	C8	C9	108.2(2)
C7	C8	Fe1	70.19(12)
C9	C8	Fe1	69.56(12)
C10	C9	C8	107.8(2)
C10	C9	Fe1	69.77(11)
C8	C9	Fe1	70.02(12)
C9	C10	C6	108.1(2)
C9	C10	Fe1	69.89(12)
C6	C10	Fe1	69.82(11)
C215	C015	C211	119.96(18)
C2	C21	S2	113.86(11)
C112	C111	C116	119.67(17)
C112	C111	P1	119.64(14)
C116	C111	P1	120.68(13)
C113	C112	C111	119.98(18)
C114	C113	C112	120.22(19)
C113	C114	C115	120.27(18)
C114	C115	C116	119.83(19)
C115	C116	C111	120.02(18)

C126	C121	C122	119.84(18)
C126	C121	P1	122.04(14)
C122	C121	P1	118.09(16)
C123	C122	C121	119.8(2)
C124	C123	C122	119.8(2)
C125	C124	C123	121.0(2)
C124	C125	C126	119.7(2)
C121	C126	C125	119.8(2)
C212	C211	C015	119.56(16)
C212	C211	P2	119.62(14)
C015	C211	P2	120.77(13)
C211	C212	C213	119.57(18)
C214	C213	C212	120.70(19)
C213	C214	C215	120.04(18)
C214	C215	C015	120.12(19)
C226	C221	C222	119.13(17)
C226	C221	P2	121.80(14)
C222	C221	P2	119.03(14)
C223	C222	C221	119.87(18)
C224	C223	C222	120.74(19)
C225	C224	C223	119.62(18)
C224	C225	C226	120.3(2)
C221	C226	C225	120.29(19)

(R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthylène hydrazine**(R/S)-IV-1****Table 1**

. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nm040113. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5237(1)	3075(1)	4056(1)	23(1)
P(1)	7406(1)	1896(1)	2795(1)	26(1)
N(1)	7690(2)	922(2)	5349(1)	32(1)
N(2)	8109(3)	249(2)	5635(1)	60(1)
C(1)	7586(2)	1182(2)	4632(1)	26(1)
C(3)	8716(3)	1141(2)	5163(2)	47(1)
C(4)	8407(3)	377(3)	6419(2)	50(1)
C(11)	6922(2)	2858(2)	3549(1)	21(1)
C(12)	7049(2)	2420(2)	4339(1)	22(1)
C(13)	6540(2)	3413(2)	4768(1)	25(1)
C(14)	6125(2)	4452(2)	4258(1)	27(1)
C(15)	6358(2)	4117(2)	3509(1)	26(1)
C(16)	4234(2)	1985(3)	3584(2)	46(1)
C(17)	4245(2)	1754(3)	4381(2)	46(1)
C(18)	3718(2)	2851(3)	4689(2)	47(1)
C(19)	3388(2)	3745(3)	4086(2)	52(1)
C(20)	3716(2)	3209(3)	3401(2)	51(1)

C(111)	6452(2)	2715(2)	2005(1)	28(1)
C(112)	5520(2)	2184(2)	1746(1)	38(1)
C(113)	4726(2)	2792(3)	1179(1)	45(1)
C(114)	4876(3)	3924(3)	861(1)	45(1)
C(115)	5825(3)	4442(2)	1093(1)	43(1)
C(116)	6612(2)	3841(2)	1665(1)	33(1)
C(121)	8882(2)	2332(2)	2526(1)	30(1)
C(122)	9429(2)	3117(2)	2900(1)	34(1)
C(123)	10559(2)	3398(2)	2657(2)	44(1)
C(124)	11140(2)	2892(3)	2036(2)	53(1)
C(125)	10610(3)	2105(3)	1665(2)	55(1)
C(126)	9492(2)	1811(3)	1906(1)	44(1)
Fe(2)	10163(1)	2958(1)	867(1)	23(1)
P(2)	12197(1)	1708(1)	2178(1)	26(1)
N(3)	12877(2)	1101(2)	387(1)	30(1)
N(4)	13568(2)	61(2)	718(1)	49(1)
C(2)	12658(2)	1240(2)	327(1)	25(1)
C(5)	13857(2)	1007(2)	298(2)	42(1)
C(6)	13435(3)	119(3)	1512(1)	44(1)

Annexes 2

C(21)	11777(2)	2749(2)	1458(1)	22(1)
C(22)	12016(2)	2422(2)	662(1)	21(1)
C(23)	11522(2)	3463(2)	271(1)	25(1)
C(24)	10997(2)	4426(2)	812(1)	28(1)
C(25)	11152(2)	3993(2)	1540(1)	27(1)
C(26)	9236(2)	1649(3)	1120(2)	55(1)
C(27)	9278(2)	1675(2)	334(2)	45(1)
C(28)	8691(2)	2836(2)	-160(2)	39(1)
C(29)	8291(2)	3538(3)	-837(2)	47(1)
C(30)	8632(2)	2791(3)	-1440(2)	56(1)
C(211)	11231(2)	2497(2)	-2970(1)	29(1)
C(212)	10229(2)	2008(3)	-3171(1)	39(1)
C(213)	9449(2)	2573(3)	-3753(2)	50(1)
C(214)	9669(3)	3623(3)	-4144(2)	56(1)
C(215)	10675(3)	4113(3)	-3966(2)	53(1)
C(216)	11456(2)	3543(2)	-3382(1)	40(1)
C(221)	13679(2)	2074(2)	-2495(1)	30(1)
C(222)	14257(2)	2882(2)	-2167(1)	34(1)
C(223)	15383(2)	3124(3)	-2443(2)	46(1)
C(224)	15921(2)	2552(3)	-3054(2)	55(1)
C(225)	15364(3)	1740(3)	-3382(2)	58(1)
C(226)	14252(2)	1485(3)	-3104(1)	45(1)

Table 2.

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nm040113. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \square^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	18(1)	26(1)	25(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
P(1)	31(1)	27(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	0(1)
N(1)	30(1)	34(1)	25(1)	5(1)	3(1)	7(1)
N(2)	84(2)	44(1)	34(1)	11(1)	10(1)	26(1)
C(1)	24(1)	28(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(3)	47(2)	32(1)	52(2)	5(1)	10(1)	9(1)
C(4)	59(2)	46(2)	38(1)	15(1)	-12(1)	-1(1)
C(11)	20(1)	24(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(12)	18(1)	26(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(13)	24(1)	31(1)	21(1)	-5(1)	1(1)	-5(1)
C(14)	27(1)	24(1)	30(1)	-7(1)	4(1)	-6(1)
C(15)	27(1)	24(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(16)	34(1)	57(2)	57(2)	-27(1)	7(1)	-21(1)
C(17)	36(1)	43(1)	63(2)	-3(1)	9(1)	-21(1)
C(18)	30(1)	67(2)	52(2)	-21(1)	17(1)	-22(1)
C(19)	18(1)	53(2)	84(2)	-21(2)	2(1)	1(1)
C(20)	28(1)	75(2)	53(2)	-4(1)	-13(1)	-13(1)
C(111)	32(1)	34(1)	18(1)	-6(1)	2(1)	-4(1)
C(112)	46(1)	44(1)	26(1)	-11(1)	1(1)	-15(1)
C(113)	42(1)	67(2)	30(1)	-16(1)	-4(1)	-16(1)
C(114)	43(1)	64(2)	25(1)	-6(1)	-9(1)	2(1)
C(115)	56(2)	44(1)	26(1)	2(1)	-7(1)	-5(1)

Annexes 2

C(116)	38(1)	39(1)	24(1)	-3(1)	-3(1)	-10(1)
C(121)	25(1)	36(1)	22(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(122)	24(1)	38(1)	35(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(123)	25(1)	47(2)	54(2)	13(1)	-1(1)	0(1)
C(124)	25(1)	74(2)	46(2)	26(1)	9(1)	6(1)
C(125)	37(1)	85(2)	29(1)	6(1)	13(1)	16(2)
C(126)	37(1)	62(2)	26(1)	-3(1)	5(1)	10(1)
Fe(2)	18(1)	24(1)	27(1)	-6(1)	3(1)	-2(1)
P(2)	27(1)	27(1)	22(1)	-6(1)	1(1)	-1(1)
N(3)	24(1)	34(1)	25(1)	2(1)	5(1)	4(1)
N(4)	57(1)	46(1)	31(1)	6(1)	5(1)	20(1)
C(2)	21(1)	28(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(5)	35(1)	33(1)	52(2)	6(1)	5(1)	3(1)
C(6)	46(2)	49(2)	36(1)	13(1)	-10(1)	-12(1)
C(21)	19(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(22)	18(1)	25(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(23)	23(1)	29(1)	26(1)	-8(1)	5(1)	-8(1)
C(24)	29(1)	20(1)	37(1)	-8(1)	6(1)	-6(1)
C(25)	27(1)	24(1)	28(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(26)	32(1)	56(2)	87(2)	-44(2)	17(1)	-21(1)
C(27)	36(1)	39(1)	65(2)	-6(1)	11(1)	-17(1)
C(28)	29(1)	48(1)	46(1)	-16(1)	15(1)	-15(1)
C(29)	18(1)	50(2)	70(2)	-7(1)	6(1)	1(1)
C(30)	24(1)	102(3)	48(2)	-18(2)	-4(1)	-20(2)
C(211)	28(1)	37(1)	22(1)	-9(1)	0(1)	-1(1)
C(212)	37(1)	53(2)	29(1)	-13(1)	1(1)	-9(1)
C(213)	33(1)	83(2)	33(1)	-18(1)	-4(1)	-5(1)
C(214)	46(2)	82(2)	29(1)	-10(1)	-10(1)	17(2)
C(215)	64(2)	56(2)	32(1)	6(1)	-5(1)	4(2)
C(216)	44(1)	45(1)	29(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)

Annexes 2

C(221)	22(1)	37(1)	23(1)	1(1)	4(1)	7(1)
C(222)	24(1)	34(1)	39(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(223)	28(1)	45(2)	60(2)	14(1)	3(1)	-2(1)
C(224)	27(1)	79(2)	45(2)	26(2)	13(1)	5(1)
C(225)	36(1)	95(2)	29(1)	0(1)	12(1)	15(2)
C(226)	34(1)	66(2)	29(1)	-10(1)	4(1)	8(1)

Table 3.

Les distances inter atomiques (Å)

Fe(1)-C(15)	2.037(2)
Fe(1)-C(20)	2.039(3)
Fe(1)-C(11)	2.039(2)
Fe(1)-C(19)	2.044(3)
Fe(1)-C(17)	2.045(3)
Fe(1)-C(13)	2.047(2)
Fe(1)-C(14)	2.047(2)
Fe(1)-C(16)	2.047(2)
Fe(1)-C(18)	2.048(2)
Fe(1)-C(12)	2.056(2)
P(1)-C(11)	1.814(2)
P(1)-C(121)	1.835(2)
P(1)-C(111)	1.838(2)
N(1)-C(1)	1.283(3)
N(1)-N(2)	1.365(3)
N(2)-C(4)	1.427(3)
N(2)-C(3)	1.432(3)
C(1)-C(12)	1.458(3)
C(11)-C(15)	1.432(3)
C(11)-C(12)	1.445(3)

C(12)-C(13)	1.435(3)
C(13)-C(14)	1.419(3)
C(14)-C(15)	1.425(3)
C(16)-C(20)	1.398(4)
C(16)-C(17)	1.417(4)
C(17)-C(18)	1.418(4)
C(18)-C(19)	1.402(4)
C(19)-C(20)	1.423(4)
C(111)-C(112)	1.390(3)
C(111)-C(116)	1.393(3)
C(112)-C(113)	1.390(4)
C(113)-C(114)	1.382(4)
C(114)-C(115)	1.382(4)
C(115)-C(116)	1.389(3)
C(121)-C(122)	1.384(3)
C(121)-C(126)	1.402(3)
C(122)-C(123)	1.397(3)
C(123)-C(124)	1.384(4)
C(124)-C(125)	1.373(5)
C(125)-C(126)	1.390(4)

Annexes 2

Fe(2)-C(26)	2.034(3)
Fe(2)-C(25)	2.039(2)
Fe(2)-C(30)	2.040(3)
Fe(2)-C(21)	2.042(2)
Fe(2)-C(27)	2.046(3)
Fe(2)-C(24)	2.049(2)
Fe(2)-C(23)	2.051(2)
Fe(2)-C(29)	2.052(3)
Fe(2)-C(22)	2.054(2)
Fe(2)-C(28)	2.057(2)
P(2)-C(21)	1.813(2)
P(2)-C(221)	1.832(2)
P(2)-C(211)	1.838(2)
N(3)-C(2)	1.286(3)
N(3)-N(4)	1.359(3)
N(4)-C(6)	1.418(3)
N(4)-C(5)	1.457(3)
C(2)-C(22)	1.463(3)
C(21)-C(25)	1.435(3)
C(21)-C(22)	1.444(3)

C(22)-C(23)	1.433(3)
C(23)-C(24)	1.423(3)
C(24)-C(25)	1.423(3)
C(26)-C(27)	1.402(4)
C(26)-C(30)	1.404(5)
C(27)-C(28)	1.406(4)
C(28)-C(29)	1.405(4)
C(29)-C(30)	1.427(4)
C(211)-C(216)	1.388(3)
C(211)-C(212)	1.393(3)
C(212)-C(213)	1.387(4)
C(213)-C(214)	1.374(5)
C(214)-C(215)	1.385(5)
C(215)-C(216)	1.391(3)
C(221)-C(222)	1.382(3)
C(221)-C(226)	1.404(3)
C(222)-C(223)	1.397(3)
C(223)-C(224)	1.383(4)
C(224)-C(225)	1.372(5)
C(225)-C(226)	1.387(4)

Table 3.

Les angles de liaisons (°)

C(15)-Fe(1)-C(20)	107.55(11)
C(15)-Fe(1)-C(11)	41.13(8)
C(20)-Fe(1)-C(11)	118.60(11)
C(15)-Fe(1)-C(19)	118.84(11)
C(20)-Fe(1)-C(19)	40.78(12)
C(11)-Fe(1)-C(19)	153.11(11)
C(15)-Fe(1)-C(17)	165.07(10)
C(20)-Fe(1)-C(17)	67.86(13)
C(11)-Fe(1)-C(17)	127.28(10)
C(19)-Fe(1)-C(17)	67.70(12)
C(15)-Fe(1)-C(13)	68.67(9)
C(20)-Fe(1)-C(13)	164.31(11)
C(11)-Fe(1)-C(13)	69.29(8)
C(19)-Fe(1)-C(13)	126.51(11)
C(17)-Fe(1)-C(13)	119.61(11)
C(15)-Fe(1)-C(14)	40.85(8)
C(20)-Fe(1)-C(14)	126.82(11)
C(11)-Fe(1)-C(14)	69.17(8)

C(19)-Fe(1)-C(14)	107.53(11)
C(17)-Fe(1)-C(14)	153.22(10)
C(13)-Fe(1)-C(14)	40.57(8)
C(15)-Fe(1)-C(16)	127.00(10)
C(20)-Fe(1)-C(16)	40.03(12)
C(11)-Fe(1)-C(16)	107.83(9)
C(19)-Fe(1)-C(16)	67.79(12)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.53(12)
C(13)-Fe(1)-C(16)	154.15(11)
C(14)-Fe(1)-C(16)	164.36(11)
C(15)-Fe(1)-C(18)	152.61(10)
C(20)-Fe(1)-C(18)	68.12(12)
C(11)-Fe(1)-C(18)	165.22(11)
C(19)-Fe(1)-C(18)	40.07(13)
C(17)-Fe(1)-C(18)	40.55(11)
C(13)-Fe(1)-C(18)	107.79(10)
C(14)-Fe(1)-C(18)	118.66(10)
C(16)-Fe(1)-C(18)	68.10(11)

C(15)-Fe(1)-C(12)	68.98(8)
C(20)-Fe(1)-C(12)	153.47(11)
C(11)-Fe(1)-C(12)	41.32(8)
C(19)-Fe(1)-C(12)	164.33(11)
C(17)-Fe(1)-C(12)	108.36(10)
C(13)-Fe(1)-C(12)	40.95(8)
C(14)-Fe(1)-C(12)	68.72(8)
C(16)-Fe(1)-C(12)	119.84(10)
C(18)-Fe(1)-C(12)	127.18(11)
C(11)-P(1)-C(121)	101.13(10)
C(11)-P(1)-C(111)	101.60(9)
C(121)-P(1)-C(111)	99.48(10)
C(1)-N(1)-N(2)	119.8(2)
N(1)-N(2)-C(4)	113.9(2)
N(1)-N(2)-C(3)	121.1(2)
C(4)-N(2)-C(3)	119.1(2)
N(1)-C(1)-C(12)	119.09(19)
C(15)-C(11)-C(12)	107.35(17)

Annexes 2

C(15)-C(11)-P(1)	129.70(15)
C(12)-C(11)-P(1)	122.96(15)
C(15)-C(11)-Fe(1)	69.37(11)
C(12)-C(11)-Fe(1)	69.97(11)
P(1)-C(11)-Fe(1)	125.32(10)
C(13)-C(12)-C(11)	107.50(17)
C(13)-C(12)-C(1)	127.14(18)
C(11)-C(12)-C(1)	125.35(18)
C(13)-C(12)-Fe(1)	69.18(11)
C(11)-C(12)-Fe(1)	68.70(11)
C(1)-C(12)-Fe(1)	126.74(14)
C(14)-C(13)-C(12)	108.46(17)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.73(12)
C(12)-C(13)-Fe(1)	69.87(11)
C(13)-C(14)-C(15)	108.16(18)
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.70(12)
C(15)-C(14)-Fe(1)	69.20(12)
C(14)-C(15)-C(11)	108.52(17)
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.94(12)
C(11)-C(15)-Fe(1)	69.50(12)
C(20)-C(16)-C(17)	108.1(2)
C(20)-C(16)-Fe(1)	69.67(15)
C(17)-C(16)-Fe(1)	69.66(14)

C(16)-C(17)-C(18)	107.9(3)
C(16)-C(17)-Fe(1)	69.81(15)
C(18)-C(17)-Fe(1)	69.85(15)
C(19)-C(18)-C(17)	107.7(3)
C(19)-C(18)-Fe(1)	69.81(15)
C(17)-C(18)-Fe(1)	69.60(14)
C(18)-C(19)-C(20)	108.3(3)
C(18)-C(19)-Fe(1)	70.11(14)
C(20)-C(19)-Fe(1)	69.40(14)
C(16)-C(20)-C(19)	108.0(3)
C(16)-C(20)-Fe(1)	70.30(15)
C(19)-C(20)-Fe(1)	69.82(15)
C(112)-C(111)-C(116)	119.0(2)
C(112)-C(111)-P(1)	118.01(18)
C(116)-C(111)-P(1)	123.02(17)
C(113)-C(112)-C(111)	120.5(2)
C(114)-C(113)-C(112)	119.8(2)
C(115)-C(114)-C(113)	120.3(2)
C(114)-C(115)-C(116)	119.9(3)
C(115)-C(116)-C(111)	120.4(2)
C(122)-C(121)-C(126)	118.6(2)
C(122)-C(121)-P(1)	124.53(16)
C(126)-C(121)-P(1)	116.8(2)

C(121)-C(122)-C(123)	120.7(2)
C(124)-C(123)-C(122)	119.9(3)
C(125)-C(124)-C(123)	119.8(2)
C(124)-C(125)-C(126)	120.6(3)
C(125)-C(126)-C(121)	120.2(3)
C(26)-Fe(2)-C(25)	130.59(11)
C(26)-Fe(2)-C(30)	40.34(13)
C(25)-Fe(2)-C(30)	108.77(12)
C(26)-Fe(2)-C(21)	108.26(10)
C(25)-Fe(2)-C(21)	41.17(8)
C(30)-Fe(2)-C(21)	116.48(10)
C(26)-Fe(2)-C(27)	40.20(12)
C(25)-Fe(2)-C(27)	168.97(10)
C(30)-Fe(2)-C(27)	67.86(13)
C(21)-Fe(2)-C(27)	129.84(10)
C(26)-Fe(2)-C(24)	169.18(12)
C(25)-Fe(2)-C(24)	40.75(8)
C(30)-Fe(2)-C(24)	130.51(12)
C(21)-Fe(2)-C(24)	69.13(8)
C(27)-Fe(2)-C(24)	149.30(10)
C(26)-Fe(2)-C(23)	149.37(12)
C(25)-Fe(2)-C(23)	68.58(9)
C(30)-Fe(2)-C(23)	168.87(12)

Annexes 2

C(21)-Fe(2)-C(23)	69.18(8)
C(27)-Fe(2)-C(23)	116.79(11)
C(24)-Fe(2)-C(23)	40.61(9)
C(26)-Fe(2)-C(29)	67.93(12)
C(25)-Fe(2)-C(29)	117.24(11)
C(30)-Fe(2)-C(29)	40.83(12)
C(21)-Fe(2)-C(29)	149.84(10)
C(27)-Fe(2)-C(29)	67.65(12)
C(24)-Fe(2)-C(29)	108.70(10)
C(23)-Fe(2)-C(29)	129.81(10)
C(26)-Fe(2)-C(22)	116.74(10)
C(25)-Fe(2)-C(22)	68.97(8)
C(30)-Fe(2)-C(22)	149.42(11)
C(21)-Fe(2)-C(22)	41.29(8)
C(27)-Fe(2)-C(22)	108.22(10)
C(24)-Fe(2)-C(22)	68.74(8)
C(23)-Fe(2)-C(22)	40.88(8)
C(29)-Fe(2)-C(22)	168.09(10)
C(26)-Fe(2)-C(28)	67.42(11)
C(25)-Fe(2)-C(28)	149.68(10)
C(30)-Fe(2)-C(28)	67.78(11)
C(21)-Fe(2)-C(28)	168.43(10)
C(27)-Fe(2)-C(28)	40.08(10)

C(24)-Fe(2)-C(28)	117.15(9)
C(23)-Fe(2)-C(28)	108.68(10)
C(29)-Fe(2)-C(28)	39.99(11)
C(22)-Fe(2)-C(28)	129.85(10)
C(21)-P(2)-C(221)	101.17(10)
C(21)-P(2)-C(211)	101.15(10)
C(221)-P(2)-C(211)	99.12(10)
C(2)-N(3)-N(4)	121.35(19)
N(3)-N(4)-C(6)	114.8(2)
N(3)-N(4)-C(5)	119.6(2)
C(6)-N(4)-C(5)	118.1(2)
N(3)-C(2)-C(22)	118.79(19)
C(25)-C(21)-C(22)	107.19(17)
C(25)-C(21)-P(2)	129.00(15)
C(22)-C(21)-P(2)	123.79(15)
C(25)-C(21)-Fe(2)	69.29(11)
C(22)-C(21)-Fe(2)	69.79(11)
P(2)-C(21)-Fe(2)	125.12(11)
C(23)-C(22)-C(21)	107.69(17)
C(23)-C(22)-C(2)	126.78(18)
C(21)-C(22)-C(2)	125.52(18)
C(23)-C(22)-Fe(2)	69.44(11)
C(21)-C(22)-Fe(2)	68.92(11)

C(2)-C(22)-Fe(2)	127.46(14)
C(24)-C(23)-C(22)	108.39(18)
C(24)-C(23)-Fe(2)	69.62(12)
C(22)-C(23)-Fe(2)	69.69(11)
C(23)-C(24)-C(25)	108.12(18)
C(23)-C(24)-Fe(2)	69.77(12)
C(25)-C(24)-Fe(2)	69.25(12)
C(24)-C(25)-C(21)	108.61(18)
C(24)-C(25)-Fe(2)	70.00(12)
C(21)-C(25)-Fe(2)	69.54(12)
C(27)-C(26)-C(30)	108.7(2)
C(27)-C(26)-Fe(2)	70.37(14)
C(30)-C(26)-Fe(2)	70.07(16)
C(26)-C(27)-C(28)	107.9(3)
C(26)-C(27)-Fe(2)	69.42(15)
C(28)-C(27)-Fe(2)	70.37(14)
C(29)-C(28)-C(27)	108.5(2)
C(29)-C(28)-Fe(2)	69.82(14)
C(27)-C(28)-Fe(2)	69.55(14)
C(28)-C(29)-C(30)	107.5(3)
C(28)-C(29)-Fe(2)	70.19(14)
C(30)-C(29)-Fe(2)	69.13(14)
C(26)-C(30)-C(29)	107.4(3)

Annexes 2

C(26)-C(30)-Fe(2)	69.59(15)
C(29)-C(30)-Fe(2)	70.04(15)
C(216)-C(211)-C(212)	118.5(2)
C(216)-C(211)-P(2)	123.45(18)
C(212)-C(211)-P(2)	118.03(19)
C(213)-C(212)-C(211)	120.9(3)
C(214)-C(213)-C(212)	119.8(3)
C(213)-C(214)-C(215)	120.4(3)
C(214)-C(215)-C(216)	119.6(3)

C(211)-C(216)-C(215)	120.7(3)
C(222)-C(221)-C(226)	118.9(2)
C(222)-C(221)-P(2)	123.84(16)
C(226)-C(221)-P(2)	117.2(2)
C(221)-C(222)-C(223)	120.7(2)
C(224)-C(223)-C(222)	119.5(3)
C(225)-C(224)-C(223)	120.5(3)
C(224)-C(225)-C(226)	120.2(3)
C(225)-C(226)-C(221)	120.1(3)

(R/S)- 2,2-diméthyl , 1-((2-diphénylphosphino) ferrocène) méthyl hydrazine PdCl₂**(R/S)-IV-2**

Table 1.

Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³)U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	Y	z	U(eq)
Pd(1)	733(1)	2542(1)	9596(1)	14(1)
Cl(1)	1225(1)	3629(1)	10588(1)	21(1)
Cl(2)	-1064(1)	1963(1)	10290(1)	26(1)
Fe(1)	-1210(1)	3601(1)	7571(1)	15(1)
P(1)	2062(1)	3182(1)	8774(1)	14(1)
N(1)	457(2)	1518(1)	8709(1)	16(1)
N(2)	679(2)	635(1)	8985(1)	19(1)
C(1)	865(2)	3236(1)	7803(1)	16(1)
C(2)	-37(2)	2496(1)	7506(1)	17(1)
C(3)	-789(2)	2724(1)	6686(1)	21(1)
C(4)	-367(2)	3592(1)	6490(1)	21(1)
C(5)	642(2)	3910(1)	7171(1)	19(1)
C(6)	-1889(2)	4070(1)	8633(1)	23(1)
C(7)	-2671(2)	3315(1)	8313(1)	26(1)
C(8)	-3341(2)	3500(1)	7471(1)	27(1)
C(9)	-2958(2)	4373(1)	7275(1)	24(1)

	x	Y	z	U(eq)
C(10)	-2061(2)	4726(1)	7990(1)	23(1)
C(21)	-26(2)	1642(1)	7918(1)	20 (1)
C(22)	1505(2)	576(1)	9832(1)	29(1)
C(23)	1324(2)	84(1)	8406(1)	29(1)
C(111)	2804(2)	4278(1)	8938(1)	15(1)
C(112)	4210(2)	4431(1)	8887(1)	19(1)
C(113)	4748(2)	5289(1)	8978(1)	24(1)
C(114)	3880(2)	5984(1)	9114(1)	24(1)
C(115)	2480(2)	5836(1)	9171(1)	23(1)
C(116)	1942(2)	4985(1)	9086(1)	20(1)
C(121)	3471(2)	2448 (1)	8607(1)	16(1)
C(122)	4333(2)	2111(1)	9319(1)	21(1)
C(123)	5384(2)	1507(1)	9239(1)	27(1)
C(124)	5559(2)	1231(1)	8445(1)	30(1)
C(125)	4712(2)	1567(1)	7733(1)	30(1)
C(126)	3664(2)	2181(1)	7807(1)	22(1)

Table 2.

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) The anisotropicdisplacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd(1)	15(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Cl(1)	26(1)	20(1)	17(1)	-6(1)	5(1)	-1(1)
Cl(2)	28(1)	22(1)	32(1)	3(1)	15(1)	-4(1)
Fe(1)	14(1)	18(1)	14(1)	0(1)	2(1)	1(1)
P(1)	13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N(1)	18(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
N(2)	24(1)	14(1)	19(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(1)	14(1)	19(1)	15(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(2)	18(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	22(1)	25(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(4)	24(1)	27(1)	13(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(5)	19(1)	21(1)	17(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(6)	20(1)	32(1)	19(1)	0(1)	7(1)	5(1)
C(7)	20(1)	30(1)	31(1)	4(1)	11(1)	1(1)
C(8)	15(1)	32(1)	34(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)
C(9)	20(1)	30(1)	24(1)	2(1)	2(1)	8(1)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(10)	23(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	7(1)	3(1)
C(21)	21(1)	16(1)	20(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	39(1)	19(1)	25(1)	2(1)	-4(1)	2(1)
C(23)	38(1)	19(1)	30(1)	-1(1)	12(1)	5(1)
C(111)	17(1)	15(1)	14(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(112)	18(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(113)	22(1)	27(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-8(1)
C(114)	33(1)	18(1)	21(1)	1(1)	3(1)	-9(1)
C(115)	30(1)	17(1)	22(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(116)	20(1)	19(1)	22(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(121)	15(1)	15(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(122)	21(1)	25(1)	18(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(123)	20(1)	28(1)	31(1)	6(1)	1(1)	5(1)
C(124)	21(1)	26(1)	42(1)	-6(1)	6(1)	6(1)
C(125)	26(1)	33(1)	30(1)	-14(1)	7(1)	4(1)
C(126)	20(1)	27(1)	19(1)	-6(1)	3(1)	1(1)

Table 3.

Distances interatomiques [Å]

Pd(1)-N(1)	2.0920(14)
Pd(1)-P(1)	2.2210(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.2852(4)
Pd(1)-Cl(2)	2.3894(4)
Fe(1)-C(2)	2.0311(16)
Fe(1)-C(3)	2.0389(17)
Fe(1)-C(9)	2.0410(18)
Fe(1)-C(8)	2.0436(19)
Fe(1)-C(4)	2.0477(17)
Fe(1)-C(7)	2.0494(18)
Fe(1)-C(1)	2.0498(16)
Fe(1)-C(10)	2.0537(18)
Fe(1)-C(5)	2.0576(17)
Fe(1)-C(6)	2.0622(17)
P(1)-C(1)	1.7793(17)
P(1)-C(111)	1.8058(16)
P(1)-C(121)	1.8120(17)
N(1)-C(21)	1.293(2)
N(1)-N(2)	1.4110(19)
N(2)-C(22)	1.461(2)
N(2)-C(23)	1.468(2)
C(1)-C(5)	1.430(2)

C(1)-C(2)	1.447(2)
C(2)-C(3)	1.436(2)
C(2)-C(21)	1.451(2)
C(3)-C(4)	1.425(3)
C(4)-C(5)	1.420(3)
C(6)-C(7)	1.415(3)
C(6)-C(10)	1.424(3)
C(7)-C(8)	1.426(3)
C(8)-C(9)	1.422(3)
C(9)-C(10)	1.421(3)
C(111)-C(112)	1.395(2)
C(111)-C(116)	1.401(2)
C(112)-C(113)	1.397(2)
C(113)-C(114)	1.385(3)
C(114)-C(115)	1.390(3)
C(115)-C(116)	1.385(2)
C(121)-C(122)	1.393(2)
C(121)-C(126)	1.394(2)
C(122)-C(123)	1.387(3)
C(123)-C(124)	1.384(3)
C(124)-C(125)	1.385(3)
C(125)-C(126)	1.393(3)

Table 4.

Les angles de liaisons [°].

N(1)-Pd(1)-P(1)	86.17(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.31(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.843(16)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	91.85(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	169.017(17)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	90.898(16)
C(2)-Fe(1)-C(3)	41.31(7)
C(2)-Fe(1)-C(9)	154.80(8)
C(3)-Fe(1)-C(9)	117.75(8)
C(2)-Fe(1)-C(8)	119.83(8)
C(3)-Fe(1)-C(8)	102.51(8)
C(9)-Fe(1)-C(8)	40.75(8)
C(2)-Fe(1)-C(4)	69.11(7)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.83(7)
C(9)-Fe(1)-C(4)	103.89(7)
C(8)-Fe(1)-C(4)	118.47(8)
C(2)-Fe(1)-C(7)	107.65(8)
C(3)-Fe(1)-C(7)	120.82(8)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.33(8)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.78(8)
C(4)-Fe(1)-C(7)	155.72(8)
C(2)-Fe(1)-C(1)	41.53(7)
C(3)-Fe(1)-C(1)	69.21(7)
C(9)-Fe(1)-C(1)	160.12(7)
C(8)-Fe(1)-C(1)	159.09(8)

C(4)-Fe(1)-C(1)	68.47(7)
C(7)-Fe(1)-C(1)	125.99(7)
C(2)-Fe(1)-C(10)	163.06(7)
C(3)-Fe(1)-C(10)	155.27(7)
C(9)-Fe(1)-C(10)	40.61(8)
C(8)-Fe(1)-C(10)	68.44(8)
C(4)-Fe(1)-C(10)	121.78(7)
C(7)-Fe(1)-C(10)	68.08(8)
C(1)-Fe(1)-C(10)	126.72(7)
C(2)-Fe(1)-C(5)	69.36(7)
C(3)-Fe(1)-C(5)	68.82(7)
C(9)-Fe(1)-C(5)	121.79(8)
C(8)-Fe(1)-C(5)	155.74(8)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.48(7)
C(7)-Fe(1)-C(5)	162.83(8)
C(1)-Fe(1)-C(5)	40.75(7)
C(10)-Fe(1)-C(5)	109.57(7)
C(2)-Fe(1)-C(6)	125.84(7)
C(3)-Fe(1)-C(6)	159.17(8)
C(9)-Fe(1)-C(6)	68.16(8)
C(8)-Fe(1)-C(6)	68.26(8)
C(4)-Fe(1)-C(6)	160.00(8)
C(7)-Fe(1)-C(6)	40.27(8)
C(1)-Fe(1)-C(6)	112.52(7)
C(10)-Fe(1)-C(6)	40.47(7)

C(5)-Fe(1)-C(6)	126.96(7)
C(1)-P(1)-C(111)	105.55(8)
C(1)-P(1)-C(121)	106.73(8)
C(111)-P(1)-C(121)	107.10(8)
C(1)-P(1)-Pd(1)	100.91(6)
C(111)-P(1)-Pd(1)	124.63(6)
C(121)-P(1)-Pd(1)	110.43(6)
C(21)-N(1)-N(2)	117.15(14)
C(21)-N(1)-Pd(1)	123.25(11)
N(2)-N(1)-Pd(1)	119.33(11)
N(1)-N(2)-C(22)	112.43(13)
N(1)-N(2)-C(23)	113.27(14)
C(22)-N(2)-C(23)	109.63(15)
C(5)-C(1)-C(2)	107.94(14)
C(5)-C(1)-P(1)	130.76(13)
C(2)-C(1)-P(1)	121.20(12)
C(5)-C(1)-Fe(1)	69.92(9)
C(2)-C(1)-Fe(1)	68.54(9)
P(1)-C(1)-Fe(1)	129.71(9)
C(3)-C(2)-C(1)	107.33(15)
C(3)-C(2)-C(21)	126.69(16)
C(1)-C(2)-C(21)	125.48(15)
C(3)-C(2)-Fe(1)	69.64(10)
C(1)-C(2)-Fe(1)	69.93(9)
C(21)-C(2)-Fe(1)	131.98(13)

Annexes 2

C(4)-C(3)-C(2)	107.91(15)
C(4)-C(3)-Fe(1)	69.92(10)
C(2)-C(3)-Fe(1)	69.05(9)
C(5)-C(4)-C(3)	108.88(15)
C(5)-C(4)-Fe(1)	70.13(10)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.26(10)
C(4)-C(5)-C(1)	107.94(15)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.38(10)
C(1)-C(5)-Fe(1)	69.33(9)
C(7)-C(6)-C(10)	108.01(17)
C(7)-C(6)-Fe(1)	69.38(10)
C(10)-C(6)-Fe(1)	69.45(10)
C(6)-C(7)-C(8)	108.34(17)
C(6)-C(7)-Fe(1)	70.35(10)
C(8)-C(7)-Fe(1)	69.39(11)
C(9)-C(8)-C(7)	107.52(17)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.53(10)
C(7)-C(8)-Fe(1)	69.83(11)
C(10)-C(9)-C(8)	108.27(17)
C(10)-C(9)-Fe(1)	70.17(10)
C(8)-C(9)-Fe(1)	69.72(11)

C(9)-C(10)-C(6)	107.86(17)
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.21(10)
C(6)-C(10)-Fe(1)	70.08(10)
N(1)-C(21)-C(2)	123.51(15)
C(112)-C(111)-C(116)	119.83(15)
C(112)-C(111)-P(1)	120.62(13)
C(116)-C(111)-P(1)	119.50(13)
C(111)-C(112)-C(113)	119.81(16)
C(114)-C(113)-C(112)	119.73(17)
C(113)-C(114)-C(115)	120.79(16)
C(116)-C(115)-C(114)	119.74(17)
C(115)-C(116)-C(111)	120.08(16)
C(122)-C(121)-C(126)	119.92(16)
C(122)-C(121)-P(1)	117.33(13)
C(126)-C(121)-P(1)	122.66(14)
C(123)-C(122)-C(121)	120.47(17)
C(124)-C(123)-C(122)	119.55(18)
C(123)-C(124)-C(125)	120.34(18)
C(124)-C(125)-C(126)	120.49(18)
C(125)-C(126)-C(121)	119.22(18)

(R/S)- [1,2- diphenylphosphine, 2-((2- méthyl sulfinato) ferrocène)]₂ · (Pd Cl)₂
(C₂₃H₂₀ClFeP Pd S)₂
(R/S)-IV-4

Table 1

Les coordonnées atomiques et facteur de déplacement isotrope
Équivalent (Å²)

	x/a		y/b		z/c		Uiso*/Ueq	
Pd1	0.925411	-7	0.095017	-14	0.732651	-7	0.01769	-5
Fe1	0.881158	-13	-0.04219	-3	0.524251	-14	0.01968	-7
Cl1	0.86299	-2	0.15245	-6	0.79979	-3	0.03189	-13
S1	0.99385	-2	0.02674	-5	0.6791	-2	0.01897	-10
P1	0.85153	-2	0.14917	-5	0.64028	-2	0.01744	-10
C1	0.87006	-9	0.12045	-19	0.56396	-10	0.02	-4
C2	0.9317	-9	0.11053	-18	0.55651	-10	0.0198	-4
C3	0.92626	-10	0.09225	-19	0.48813	-10	0.0229	-4
H3	0.9595		0.0831		0.4689		0.027*	
C4	0.8629	-10	0.09	-2	0.45367	-10	0.0263	-5
H4	0.8466		0.0791		0.4076		0.032*	
C5	0.82813	-10	0.1068	-2	0.4998	-10	0.0236	-4
H5	0.7845		0.1087		0.4899		0.028*	
C6	0.87618	-11	-0.1753	-2	0.58992	-11	0.0297	-5
H6	0.8779		-0.1636		0.635		0.036*	
C7	0.92688	-11	-0.1970	-2	0.56451	-12	0.0308	-5
H7	0.9687		-0.2026		0.5895		0.037*	
C8	0.90476	-12	-0.2090	-2	0.49527	-12	0.0328	-5
H8	0.929		-0.2242		0.4657		0.039*	
C9	0.84006	-12	-0.1943	-2	0.47806	-12	0.034	-5

H9	0.8133		-0.1975		0.4348		0.041*	
C10	0.82223	-11	-0.1738	-2	0.53666	-13	0.0323	-5
H10	0.7814		-0.1614		0.5397		0.039*	
C21	0.99066	-9	0.1246	-2	0.60896	-10	0.023	-4
H21A	0.9951		0.2096		0.6239		0.028*	
H21B	1.0255		0.1052		0.5905		0.028*	
C111	0.77901	-9	0.07201	-19	0.6337	-10	0.0217	-4
C112	0.77877	-11	-0.0334	-2	0.66927	-11	0.0264	-5
H112	0.8159		-0.0616		0.6985		0.032*	
C113	0.72484	-12	-0.0975	-2	0.6625	-12	0.0356	-6
H113	0.7251		-0.1702		0.6864		0.043*	
C114	0.67068	-12	-0.0556	-3	0.62088	-13	0.0423	-7
H114	0.6336		-0.0994		0.6164		0.051*	
C115	0.67004	-12	0.0494	-3	0.58571	-13	0.0417	-6
H115	0.6325		0.078		0.5573		0.050*	
C116	0.72424	-10	0.1136	-2	0.59182	-11	0.0304	-5
H116	0.7238		0.1858		0.5674		0.036*	
C121	0.83252	-9	0.3093	-19	0.63502	-10	0.0205	-4
C122	0.85682	-11	0.3865	-2	0.59653	-12	0.0293	-5
H122	0.8826		0.3553		0.5716		0.035*	
C123	0.84346	-12	0.509	-2	0.59445	-13	0.0362	-6

Annexes 2

H123	0.8599		0.5613		0.5678		0.043*	
C124	0.80635	-12	0.5549	-2	0.63092	-12	0.0343	-5
H124	0.7977		0.6389		0.6297		0.041*	
C125	0.78166	-11	0.4791	-2	0.66928	-12	0.0326	-5
H125	0.7557		0.5108		0.694		0.039*	
C126	0.79494	-10	0.3563	-2	0.6716	-11	0.028	-5
H126	0.7783		0.3043		0.6982		0.034*	

Table 2
Les paramètres de déplacement atomique de Ueq (Å²)

	U^{11}		U^{22}		U^{33}		U^{23}		U^{13}		U^{12}	
Pd1	0.01777	-8	0.01998	-8	0.01567	-8	0	-6	0.00511	-6	0.00112	-6
Fe1	0.02284	-14	0.01817	-15	0.01825	-14	-0.00331	-12	0.00593	-11	-0.00204	-11
Cl1	0.0253	-3	0.048	-4	0.0237	-3	0.01	-2	0.0089	-2	-0.0016	-2
S1	0.0183	-2	0.0214	-3	0.0174	-2	-0.00077	-19	0.00517	-18	-0.00184	-19
P1	0.0187	-2	0.0161	-2	0.0177	-2	0	-19	0.00521	-19	0.00143	-19
C1	0.0238	-10	0.018	-10	0.0176	-9	-0.0004	-8	0.0047	-8	0.0014	-8
C2	0.025	-10	0.016	-10	0.0194	-10	-0.0021	-8	0.0079	-8	0.0005	-8
C3	0.0279	-11	0.022	-11	0.0206	-10	-0.0043	-9	0.0096	-8	0.0007	-8
C4	0.0331	-12	0.0263	-12	0.0185	-10	-0.0012	-9	0.0052	-9	0.0017	-9
C5	0.0255	-10	0.0235	-11	0.0203	-10	0	-9	0.0036	-8	0.0024	-8
C6	0.0455	-13	0.0175	-11	0.0284	-11	-0.0066	-10	0.0138	-10	-0.0001	-9
C7	0.0338	-12	0.0187	-11	0.0394	-13	-0.0017	-9	0.0088	-10	0.0022	-10
C8	0.0446	-14	0.0201	-11	0.0401	-13	-0.0013	-10	0.0223	-11	-0.0056	-10
C9	0.0408	-13	0.0265	-12	0.032	-12	-0.0105	-10	0.0053	-10	-0.0110	-10
C10	0.0313	-12	0.0226	-12	0.0466	-14	-0.0100	-10	0.0166	-11	-0.0071	-10
C21	0.0236	-10	0.0272	-12	0.0197	-10	-0.0060	-9	0.0085	-8	-0.0013	-8
C111	0.0226	-10	0.0233	-11	0.021	-10	-0.0051	-8	0.0087	-8	-0.0031	-8
C112	0.0344	-12	0.0252	-12	0.0233	-10	-0.0030	-9	0.014	-9	-0.0010	-9
C113	0.0516	-15	0.0292	-13	0.0327	-12	-0.0147	-11	0.0229	-11	-0.0067	-10
C114	0.0386	-14	0.0518	-17	0.041	-14	-0.0256	-13	0.0184	-12	-0.0186	-13
C115	0.0259	-12	0.0559	-18	0.0404	-14	-0.0090	-12	0.0038	-10	-0.0050	-13
C116	0.0251	-11	0.0348	-13	0.0291	-12	-0.0045	-10	0.0038	-9	0.0025	-10
C121	0.0206	-9	0.0168	-10	0.0221	-10	0	-8	0.0026	-8	-0.0004	-8
C122	0.0345	-12	0.0237	-12	0.0332	-12	-0.0024	-9	0.015	-10	0.0016	-9
C123	0.0468	-15	0.0226	-12	0.0417	-14	-0.0037	-11	0.0162	-12	0.0039	-10

Annexes 2

C124	0.0425	-14	0.0174	-11	0.0402	-13	0	-10	0.0061	-11	-0.0005	-10
C125	0.0369	-13	0.027	-12	0.0348	-13	0.01	-10	0.0112	-10	-0.0030	-10
C126	0.0327	-12	0.0255	-12	0.0278	-11	0	-9	0.0115	-9	0.0028	-9

Table 3

Les distances inter atomiques (Å)

Pd1—S1	2.2758	-5
Pd1—P1	2.2779	-5
Pd1—C11	2.3402	-5
Pd1—S1i	2.3522	-5
Pd1—Pd1i	3.2473	-3
Fe1—C5	2.023	-2
Fe1—C1	2.032	-2
Fe1—C10	2.038	-2
Fe1—C9	2.04	-2
Fe1—C6	2.048	-2
Fe1—C4	2.051	-2
Fe1—C2	2.052	-2
Fe1—C8	2.062	-2
Fe1—C7	2.063	-2
Fe1—C3	2.063	-2
S1—C21	1.821	-2
S1—Pd1i	2.3522	-5
P1—C1	1.799	-2
P1—C111	1.819	-2
P1—C121	1.822	-2
C1—C5	1.436	-3
C1—C2	1.446	-3

C2—C3	1.43	-3
C2—C21	1.492	-3
C3—C4	1.419	-3
C4—C5	1.418	-3
C6—C7	1.409	-3
C8—C9	1.416	-4
C121—C122	1.391	-3
C121—C126	1.393	-3
C123—C124	1.379	-4
C124—C125	1.385	-4
C6—C10	1.417	-3
C7—C8	1.418	-3
C9—C10	1.419	-3
C111—C112	1.389	-3
C111—C116	1.39	-3
C112—C113	1.383	-3
C113—C114	1.379	-4
C114—C115	1.379	-4
C115—C116	1.391	-3
C122—C123	1.389	-3
C125—C126	1.391	-3

Table 4
Les angles de liaisons (°)

S1—Pd1—P1	95.78	-18
S1—Pd1—Cl1	172.55	-2
P1—Pd1—Cl1	91.457	-19
S1—Pd1—S1i	78.56	-2
P1—Pd1—S1i	174.044	-19
Cl1—Pd1—S1i	94.147	-18
S1—Pd1—Pd1i	46.406	-13
P1—Pd1—Pd1i	131.93	-15
Cl1—Pd1—Pd1i	128.356	-16
S1i—Pd1—Pd1i	44.486	-12
C5—Fe1—C1	41.47	-8
C5—Fe1—C10	104.79	-9
C1—Fe1—C10	115.13	-9
C5—Fe1—C9	113.01	-10
C1—Fe1—C9	147.05	-9
C10—Fe1—C9	40.7	-10
C5—Fe1—C6	128.59	-9
C1—Fe1—C6	108.92	-9
C10—Fe1—C6	40.59	-10
C9—Fe1—C6	68.15	-10
C5—Fe1—C4	40.74	-9
C1—Fe1—C4	69.08	-8
C10—Fe1—C4	126.49	-10
C9—Fe1—C4	105.47	-10
C6—Fe1—C4	165.8	-10
C5—Fe1—C2	69.45	-8
C1—Fe1—C2	41.47	-8

C10—Fe1—C2	150.62	-9
C9—Fe1—C2	168.58	-9
C6—Fe1—C2	119.77	-9
C4—Fe1—C2	68.68	-8
C5—Fe1—C8	146.99	-9
C1—Fe1—C8	171.24	-9
C10—Fe1—C8	68.05	-10
C9—Fe1—C8	40.38	-10
C6—Fe1—C8	67.73	-9
C4—Fe1—C8	116.26	-9
C2—Fe1—C8	132.29	-9
C5—Fe1—C7	168.39	-9
C1—Fe1—C7	132.17	-9
C10—Fe1—C7	67.87	-10
C9—Fe1—C7	67.82	-10
C6—Fe1—C7	40.1	-9
C4—Fe1—C7	150.87	-9
C2—Fe1—C7	112.18	-9
C8—Fe1—C7	40.2	-10
C5—Fe1—C3	68.48	-9
C1—Fe1—C3	68.89	-8
C10—Fe1—C3	165.61	-9
C9—Fe1—C3	128.75	-9
C6—Fe1—C3	153.24	-9
C4—Fe1—C3	40.36	-9
C2—Fe1—C3	40.65	-8
C8—Fe1—C3	110.18	-9

C7—Fe1—C3	120.72	-9
C21—S1—Pd1	108.83	-7
C21—S1—Pd1i	107.74	-7
Pd1—S1—Pd1i	89.107	-18
C1—P1—C111	105.69	-9
C2—C1—P1	125.04	-15
C5—C1—Fe1	68.95	-12
C1—P1—C121	103.04	-10
C111—P1—C121	105.13	-10
C1—P1—Pd1	115.25	-7
C111—P1—Pd1	112.18	-7
C121—P1—Pd1	114.5	-7
C5—C1—C2	107.35	-17
C5—C1—P1	127.59	-16
C2—C1—Fe1	70.02	-12
P1—C1—Fe1	127.65	-11
C3—C2—C1	107.32	-18
C3—C2—C21	125.48	-18
C1—C2—C21	127.1	-18
C3—C2—Fe1	70.09	-12
C1—C2—Fe1	68.51	-11
C21—C2—Fe1	129.56	-15
C4—C3—C2	108.67	-18
C4—C3—Fe1	69.34	-12
C2—C3—Fe1	69.25	-11
C5—C4—C3	108.29	-18
C5—C4—Fe1	68.59	-12

C3—C4—Fe1	70.3	-12
C4—C5—C1	108.38	-19
C4—C5—Fe1	70.66	-13
C1—C5—Fe1	69.58	-12
C7—C6—C10	108.2	-2
C7—C6—Fe1	70.54	-13
C10—C6—Fe1	69.35	-13
C6—C7—C8	108.2	-2
C6—C7—Fe1	69.36	-13
C8—C7—Fe1	69.85	-14
C9—C8—C7	107.8	-2
C9—C8—Fe1	68.99	-13
C6—C10—C9	107.7	-2
C6—C10—Fe1	70.06	-13
C9—C10—Fe1	69.72	-13
C2—C21—S1	111.91	-14
C112—C111—C116	119.3	-2
C112—C111—P1	119.26	-17
C116—C111—P1	121.35	-17
C113—C112—C111	120.5	-2
C114—C113—C112	119.8	-2
C115—C114—C113	120.4	-2
C114—C115—C116	120.1	-2
C111—C116—C115	119.9	-2
C122—C121—C126	119.3	-2
C122—C121—P1	120.76	-16
C126—C121—P1	119.93	-16
C123—C122—C121	120.2	-2
C124—C123—C122	120.2	-2
C123—C124—C125	120.2	-2
C124—C125—C126	119.8	-2
C125—C126—C121	120.3	-2

RESUME:

La synthèse de nouveaux ligands chiraux pouvant servir comme catalyseurs, a soulevé un intérêt grandissant en chimie de coordination et en catalyse, en vue non seulement de réaliser de nouvelles réactions, mais aussi pour améliorer celles déjà existantes.

Pour notre part, nous avons développé de nouveaux ligands thiophosphino-ferrocéniques à chiralité planaire de type hydrazones et soufrés.

Les ligands sont obtenus par des voies synthétiques en un nombre d'étapes défini avec caractérisation préliminaire des produits intermédiaires à chaque étape au moyen de spectroscopie RMN multinoyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P), en plus de la spectroscopie de masse à haute résolution ESI+ et de la diffraction des rayons X sur monocristal pour les ligands cibles.

Des complexes de palladium(II) ont été obtenus, par complexation directe des proligands sur le précurseur de Pd(II).

Les complexes de Pd(II) ont été structuralement caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et leur chimie de coordination étudiée.

Une valorisation de ces ligands notamment en réaction catalytique de couplage croisé de Suzuki- Miyaura, a été initiée et son optimisation ainsi que d'autres essais catalytiques sont prévus en prolongement à ce travail.

Mots Clés : chiralité /ferrocène/ hydrazone/ thiophosphine/ complexes de Pd(II) /caractérisation structurale/ catalyse.

ABSTRACT:

Since the synthesis of novel chiral ligands used as catalysts increased much interest in organometallic chemistry, we decided to develop a new class of thiophosphino ferrocenyl hydrazone and dithionophosphine ligands with planar chirality in order to improve existing reactions as well as inventing new ones in asymmetric synthesis area.

In this context, ligands were obtained following defined synthetic pathways, with NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) preliminary characterization of intermediate products at every step in addition to mass high resolution spectroscopy ESI+ and X ray diffraction on monocrystal for our target ligands.

Pd(II) Complexes were obtained, by direct metallation.

Pd(II) Complexes have been characterized by NMR spectroscopy and X ray diffraction on monocrystal and their coordination chemistry studied.

Finally, we carry out some preliminary catalytic tests in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with the obtained ligands complexes and as a prolongation to our work, we project to do more catalytic investigations.

Key words: chirality /ferrocènes/ hydrazone/thiophosphine/ Pd(II) complexes/structural characterization/ catalysis.

ملخص:

- إن تحضير مركبات لا تناظرية جديدة لها خصائص محفزة في التفاعلات العضوية أثارت اهتماما كبيرا في أبحاث الكيمياء العضوية المعدنية و ذلك لتطوير التفاعلات الحالية و اكتشاف تفاعلات جديدة .
- و قد قمنا في عملنا بتطوير مركبات عضوية حديدية ذات لا تناظر مستوى كبريتية و هيدروزونية :
- تم التحصل عليها بإتباع مراحل محددة مع دراسة بنية كل مركب في كل مرحلة عن طريق الإشعاع المغناطيسي الذري ل (^1H , ^{13}C , ^{31}P)، سبيكتروسكوبي الكتلة و الأشعة السينية.
- معقدات لهذه المركبات مع معادن انتقالية ل PdII ، تم الحصول عليها .
- معقدات PdII تم تشخيص بنيتها و دراستها عن طريق الأشعة السينية .
- تقييم فعالية هذه المركبات في التفاعلات المحفزة اللاتناظرية Suzuki- Miyaura كمشروع لإتمام هذا البحث .

الكلمات المفتاحية :

- لا تناظرية
- المركبات الحديدية
- الهيدرازون
- معقدات PdII
- دراسة البنيوية للمادة
- التفاعلات المحفزة اللاتناظرية .