



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université de Constantine I

Faculté des Sciences

Département de Chimie

N°d'ordre :.....\.....\2014

Série :... \.....\2014

Mémoire

Présenté par :

Ghallab Rochdi

Pour obtenir le Diplôme de magister en Chimie Inorganique

Intitulé

Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium

Devant le jury :

S.E. BOUAOUD

Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi

Président

H. MERAZIG

Professeur à l'université de Constantine I

Rapporteur

A. CHEROUANA

Professeur à l'université de Constantine I

Examinatrice

C. BOUDAREN

Professeur à l'université de Constantine I

Examineur

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Première partie	
Premier chapitre : Etude théorique sur le ferrocène	
I.1. Généralités sur le ferrocène	3
I.1.1. Synthèse du ferrocène	4
I.1.2. Propriétés du ferrocène	5
I.1.2.1. Substitution du ferrocène	6
I.1.3. Importance du ferrocène	8
Deuxième chapitre : Etude préliminaire diffraction des rayons x	
II.2. Principe de synthèse	9
II.2.1. Appareillage	9
II.2.2. Principe	10
II.2.3. Règles de sécurité	11
II.2.4. Mise en route de la rampe	12
II.2.5. Opération de dégazage du solvant	13
II.2.6. Mise en œuvre de la réaction de méthylation sous azote	14
II.2.7. Arrêt de la rampe	15
II.3. Principe de diffraction	16
II.3.1. Appareillage	16
II.3.2. Préparation du monocristal	18
II.3.3. Observation visuelle	18
II.3.4. Choix du cristal	19
II.4. Enregistrement des données	19
II.4.1. Centrage du cristal	19
II.4.2. Analyse des résultats et identification	19
II.4.3. Enregistrement	20
II.4.4. Intégration des intensités	20
II.4.6. Traitement des intensités	21
II.5. Résolution structurale	21
II.5.1. Résolution structurale	21
II.5.2. Affinement de la structure	23
II.5.3. Corrections d'absorption et d'extinction secondaire	24
II.5.4. Détermination des positions des atomes d'hydrogène	24
II.5.5. Analyse interprétation et présentation des résultats	25
References	26

Deuxième partie :
Premier chapitre : Étude expérimentale
Synthèse et étude structurale des deux ligands thiophosphine
dithiophosphino ferrocène et (R/S)-(2-
diphenylthiophosphoryl) ferrocényl méthyle
diméthylammonium diphenyldithiophosphinate
(C₃₇H₃₇S₃P₂NFe) et (C₃₅H₃₀S₃P₂Fe)

I. Introduction	29
II. mode opératoire	33
III. étude cristallographique du (R/S)-(2-diphenylthiophosphoryl) Ferrocényl méthyle diméthylammoniumDiphenyldithiophosphinate	34
III.1. enregistrement des intensités	34
III.2. Résolution et affinement de la structure	35
III.3. Description de la molécule	38
III.4. Description de la structure	42
III.5. conclusion	48
IV. étude cristallographique du thiophosphine Dithiophosphino ferrocène	49
IV.1. enregistrement des intensités	49
IV.2. Résolution et affinement de la structure	49
IV.3. Description de la molécule	53
IV.4. Description de la structure	55
IV.5. Conclusion	57
V. Conclusion	61

Deuxième chapitre :
Synthèse et étude structurale du dithionophosphine méthyle
Ferrocène chlorure de palladium
C₂₃H₂₀SCIPFePd

I. Introduction	62
II. Mode opératoire	63
III. Etude cristallographique dithionophosphine méthyle ferrocène chlorure de palladium	64
III.1. enregistrement des intensités	64
III.2. Résolution et affinement de la structure	65
III.2. Description de la molécule	68
III.3. Description de la structure	72
IV. conclusion	74
Conclusion générale	77
Références	
Annexes 1	
Annexes 2	
Annexes 3	
Résumés (arabe, français, anglais)	

REMERCIEMENTS

J'exprime mes remerciements et ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont apportés de l'aide et l'assistance nécessaire à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur H. MERAZIG qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans ça ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie Monsieur S.E BOUAOUD, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je veux aussi remercier Monsieur C. BOUDAREN et Madame A. CHEROUANA pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens à remercier Madame Y. BOUAOUD pour sa générosité et la grande patience dont elle a su faire preuve ainsi que l'ensemble de l'équipe de L'UR CHEMS,

J'exprime aussi mes sincères reconnaissances à tous mes enseignants pour leurs efforts fournis durant toute la période d'étude.

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille et plus particulièrement à ma mère et mon père
qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans les
difficultés.

Introduction générale

La catalyse homogène constitue un enjeu économique important dans le monde de l'industrie et de la pharmacologie. Elle implique l'utilisation de métaux de transition associés à des ligands et constitue un outil de choix pour le développement des composés difficilement accessibles par des voies de synthèse organique classiques. Bien que de faibles quantités de complexes soient généralement utilisées, les métaux catalytiques restent souvent coûteux.

Au cours de ces dernières années, la catalyse asymétrique a pris beaucoup d'intérêt, en raison de son importance énorme dans la synthèse de chimie organique.

Le concevoir de nouveaux catalyseurs chiraux est essentiel pour explorer de nouvelles réactions catalytiques asymétriques et pour améliorer les réactions existantes, en terme de sélectivité, surtout l'énantiosélectivité. Mais, aussi en activité, robustesse,... etc.

Le développement des systèmes catalytiques asymétriques, reste un majeur défi en raison de son importance en chimie organique et dans la fabrication des produits chimiques en chimie fine. Les catalyseurs chiraux homogènes sont largement utilisés pour une variété de transformation organique et des complexes de métaux de transition avec des ligands homochiraux.

Le passage de la catalyse homogène vers le procédé hétérogène est devenu un moyen très utile pour la synthèse avec de grands rendements, ainsi pour la production industrielle de la chimie fine, où les résidus de catalyseurs peuvent être enlevés par une manipulation simple avant d'être soumis à la réaction suivante (réutilisation et/ou recyclage).

En effet, l'élimination efficace des complexes métalliques chiraux à partir du mélange de la réaction du procédé catalytique asymétrique permettrait non seulement la récupération des métaux nobles onéreux et l'auxiliaire chiral, mais aussi la production de composés chiraux non contaminés par des espèces métalliques pour fournir une utilisation biologique améliorée.

Les phosphines associées aux métaux de transition se sont révélées être des systèmes particulièrement efficaces pour les réactions de catalyse. Cependant, leur tendance à la dissociation du métal ou leur dégradation pendant les réactions catalytiques nécessite leur présence en excès par rapport au métal. Le coût élevé de ce type de ligands a poussé les chimistes à s'orienter vers la recherche de nouveaux ligands aussi efficaces, moins coûteux et conduisant à des complexes plus stables.

Les thiophosphines sont des ligands, dont la synthèse est peu coûteuse et qui sont facilement préparés. Leur association aux métaux de transition conduit à des complexes généralement plus stables que leurs analogues avec des phosphines, et leur utilisation en catalyse a montré ces dernières années que leurs performances peuvent égaler et dépasser celles des phosphines. Parmi ces récents travaux, des ligands ferrocéniques ont été développés, et ils ont permis d'obtenir des complexes très actifs pour diverses réactions catalytiques¹.

Notre projet de recherche s'inscrit dans le cadre de ces travaux. Nous avons choisi de préparer de nouveaux ligands ferrocéniques de type PN et PS, PP, PNHC, PO, afin de pouvoir combiner leurs propriétés pour la catalyse asymétrique.

I - Etude théorique

I.- 1 - Généralités sur le ferrocène :

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il se présente sous forme d'un solide orange avec une odeur caractéristique, **figure 1**. Il fait partie de la famille des métallocènes².



Figure 1: Ferrocène sous forme de poudre

Ils sont aussi appelés composés « sandwich »². Comme pour beaucoup de produits, la première synthèse du ferrocène fut accidentelle. En 1951, Pauson et Kealy obtinrent une poudre orangée³, d'une remarquable stabilité au lieu du fulvalène désiré, **figure 2**. Puis, grâce aux résultats d'analyses aux rayons X, Fischer proposa en 1952 une structure en double cône, alors que Wilkinson et Woodward proposèrent la structure « sandwich »⁴.

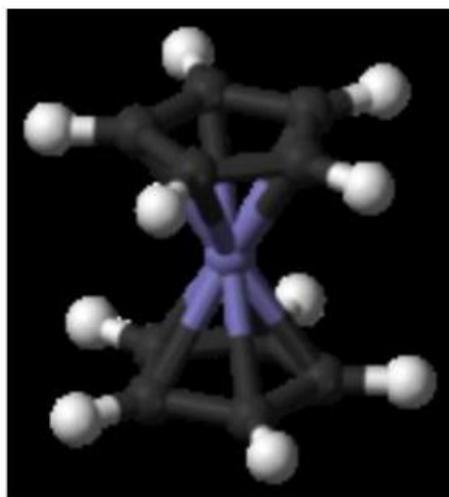
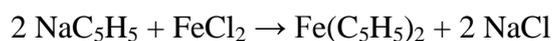


Figure 2 : Structure sandwich du ferrocène.

Ces nouveaux résultats générèrent un engouement sans précédent pour la chimie des métaux de transition. En 1973, Fischer et Wilkinson reçurent le prix Nobel⁴ pour leurs travaux réalisés indépendamment sur les composés organométalliques.

I - 1 – 1 -Synthèse du ferrocène :

Les ferrocènes sont facilement obtenus par la réaction du cyclopentadiényle de sodium sur le chlorure de fer anhydre, en milieu étheré^{5,6}.



Ils sont constitués de deux anions cyclopentadiényles parallèles complexant un ion Fe^{2+} . Les deux cyclopentadiényles donnent chacun six électrons, ce qui confère une grande stabilité au complexe. En plus, le fer fournit six électrons, ce qui donne lieu à un complexe à dix-huit électrons, figure 3.

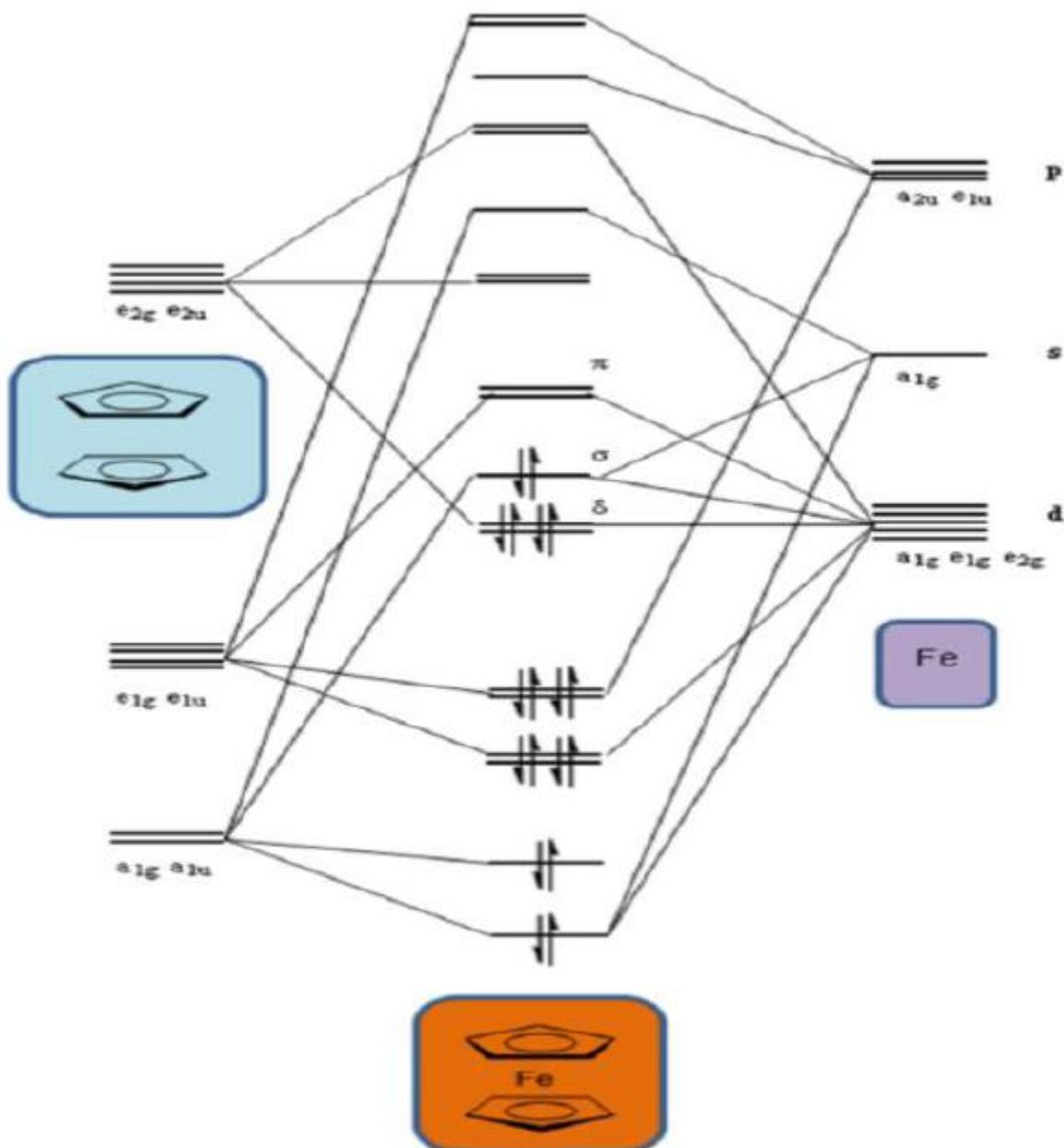


Figure 3 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires d'un ferrocène

I - 1 – 2 - Propriétés du ferrocène :

Le ferrocène possède une masse molaire de 186,04 g/mol, un point de fusion de 174 °C et un point d'ébullition de 249 °C. Il sublime dès une température supérieure à 100 °C. Il a une densité de 2,69 g/cm³ à 20 °C⁶. Au niveau des distances entre les atomes, les valeurs qui ont été observés sont : Cp-Cp = 3,40 Å, Fe-C = 2,07 Å et C-C = 1,40 Å. Les deux cycles peuvent tourner librement et par conséquent une barrière énergétique très basse de rotation est trouvée. Elle vaut environ de 4 à 8 kJ/mol selon la substitution. Deux conformations peuvent être adoptées, décalées (*D*5d) et éclipsée (*D*5h)^{8,9}, **figure 4**.

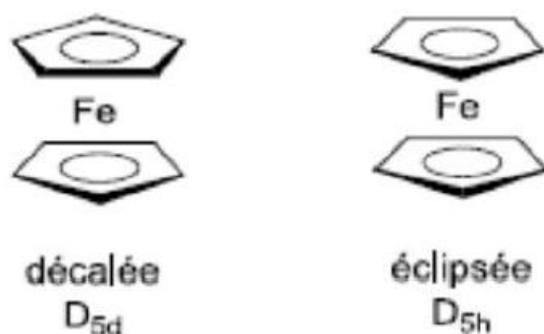


Figure 4 : Les deux conformations principales du ferrocène.

Le Ferrocène est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est très stable thermiquement et peut être facilement fonctionnalisé de manière très variée⁷. Dès lors, ces nouveaux dérivés organométalliques ont trouvé des applications pratiques en catalyse, en science des matériaux et plus récemment en chimie biomédicale. En effet, ses propriétés d'oxydo-réduction font du Ferrocène un bon donneur d'électrons, caractère qui s'amplifie avec l'alkylation du cyclopentadiène, faisant du ferrocène perméthyle une espèce très sensible à l'oxydation, propriété que nous exploiterons dans ce travail⁹, **figure 5**.

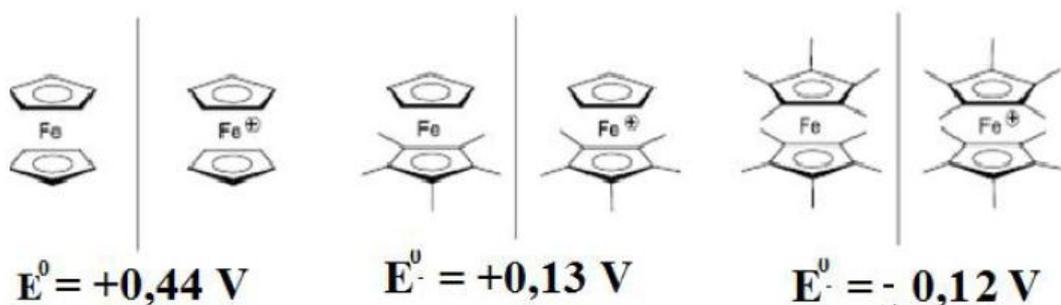


Figure 5 : Potentiels d'oxydo-réduction des couples de ferrocène (Fe^{2+})/ferrocénium (Fe^{3+}) diversement substitués

I – 1 – 2 – 1 - Substitution du ferrocène :

Il existe plusieurs voies de synthèse pour obtenir des ferrocènes mono- ou polysubstitués. Cependant, l'isolement des dérivés monosubstitués n'est pas toujours trivial. La grande difficulté consiste à séparer les monosubstitués des polysubstitués. Deux réactions sont souvent utilisées pour obtenir les dérivés de base, la substitution électrophile et la mercuration. Toutefois, le ferrocène est sensible à l'oxydation et ainsi des réactions telles que

l'halogénéation et la nitration ne peuvent pas être employées pour la synthèse des ferrocènes substitués¹¹.

La métallation du ferrocène a longtemps été la meilleure méthode pour obtenir les dérivés halogénés et ces espèces sont les intermédiaires essentiels dans la synthèse des hétéroatomes-substitués du ferrocène. Les intermédiaires utiles dans la synthèse des ferrocènes monosubstitués sont brièvement résumés dans la **figure 6**. La lithiation est probablement la méthode la plus commode dans la préparation des dérivés du ferrocène. La lithiation avec le *n*-butyle lithium (*n*-BuLi) mène généralement au mélange des espèces mono et 1,1'-dilithiées, **figure 7**, bien que le dilithioferrocène puisse être formé exclusivement quand le *n*-BuLi est employé avec du *t*-meda dans l'hexane. Pour obtenir exclusivement le monolithioferrocène, le *t*-BuLi doit être employé dans une solution de diéthyle éther¹².

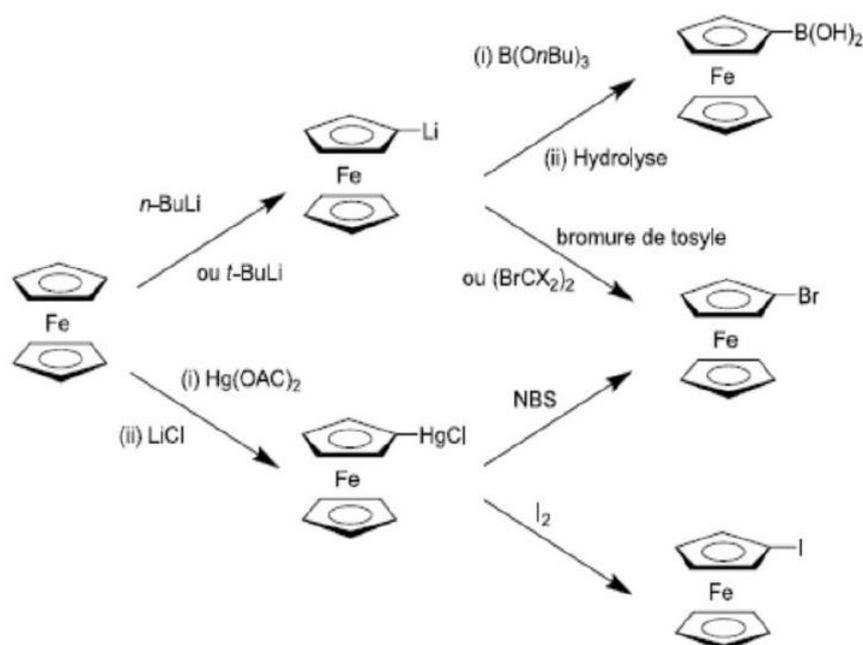


Figure 6 : les deux substitutions du ferrocène utilisés pour l'incorporation des hétéroatomes

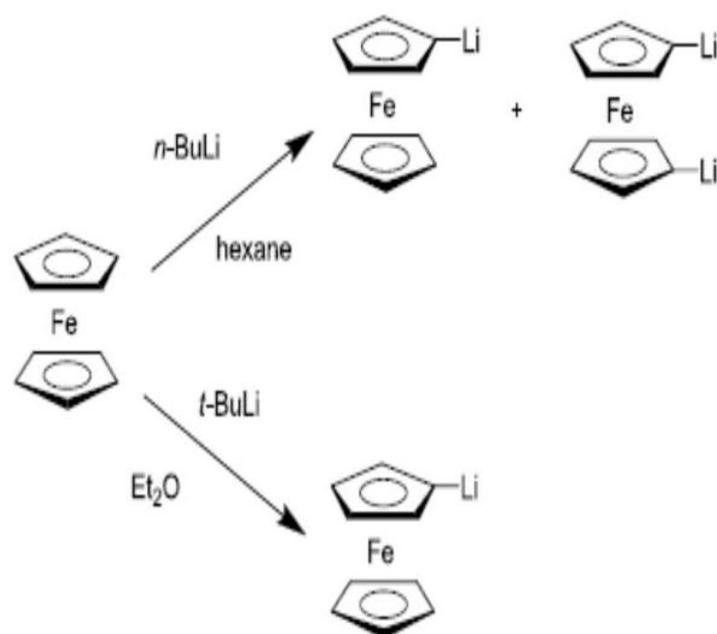


Figure 7 : Formation des Lithioferrocènes en utilisant le n- ou le t-BuLi

I – 1 - 3 –Importance du ferrocène :

Le ferrocène possède plusieurs atouts qui expliquent ses multiples applications. L'un de ses avantages, qui en fait un réactif de choix, de son prix qu'est peu élevé (autour de 175 €/kg +99 %). Le squelette ferrocénique possède une géométrie et un encombrement stérique, ce qui lui permet au sein d'un ligand d'éventuellement créer un environnement chiral approprié. Ainsi, une chiralité planaire peut être introduite si deux substituants différents sont greffés sur le même cyclopentadiène. Il peut être aussi utilisé comme un groupement possédant un encombrement stérique très important. Du point de vue de la réactivité, le ferrocène est facilement fonctionnalisé. Le ferrocène est un composé aromatique riche en électron et peut être engagé dans des réactions de substitution électrophile aromatique (3.10^6 fois plus rapide que pour le benzène). De plus, les réactions de lithiation et de dilithiation sont aussi possibles pour introduire de nombreux autres groupements. Le squelette ferrocénique est stable vis-à-vis de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène.

II - 2 - Principe de synthèse :

II - 2 - 1 - Appareillage

La rampe à vide est un appareil inventé par Wilhelm Schlenk afin de manipuler et de synthétiser des échantillons sensibles à l'air. Cet appareil comprend une double tubulure : une pour le vide et une autre pour le gaz inerte. Le vide est créé par une pompe mécanique. Un piège d'azote liquide est placé entre cette pompe et la partie principale de la rampe à vide. Ce piège sert à recueillir la plupart des gaz et des liquides qui s'évaporent au cours de l'expérience, afin d'empêcher des composés organiques ou corrosifs d'endommager la pompe mécanique. L'azote liquide, dont le point d'ébullition est de -196°C , sert à condenser les gaz ou les vapeurs qui traversent le piège. Cela est à l'origine de l'un des principaux dangers des rampes à vide, l'oxygène aussi se condense à cette température. L'oxygène liquide peut facilement exploser et il faut l'éviter à tout prix.



Figure 8: Vue globale d'une rampe à vide

II – 2 – 2 - Principe

Une "rampe à vide" est en fait composée de deux rampes :

- l'une mise sous vide et
- l'autre mise sous azote,



- Un robinet à trois voies permet de brancher un montage alternativement sur le vide ou sur l'azote.



A la sortie de la rampe, se trouvent deux colonnes, l'une au mercure pour le vide et l'autre à l'huile pour l'azote. et un piège à azote liquide protège la pompe à vide à l'entrée de la rampe.



II – 2 -3 - Règles de sécurité :

La manipulation sur rampe est soumise aux règles de sécurité générales du laboratoire. Quelques précautions particulières s'imposent :

- La rampe montrée ci-dessus est en verre donc fragile. Il est nécessaire de la manipuler avec soin. Il faut notamment veiller à toujours tourner les clefs des robinets d'une main tout en tenant le corps du robinet de l'autre main.
- Avant la mise du montage sous vide, il est nécessaire de vérifier soigneusement l'état de toutes les parties en verre, afin de détecter d'éventuelles fissures.
- Ne jamais mettre un piège dans l'azote liquide avant qu'il ne soit sous vide afin de ne pas condenser de dioxygène (liquide bleu) dans le piège.
- Lors d'une manipulation sous flux de gaz, veiller à ce que le circuit de gaz soit toujours ouvert vers la sortie (bulleur).

II – 2 - 4 - Mise en route de la rampe :

Avant de manipulé avec la rampe, il faut vérifier au préalable que les robinets 1, 3, 5, 5', 6 sont fermés.

- Partie sous N₂

- En début de séance, purger la rampe de l'air qu'elle contiendrait en y faisant passer du diazote (ouvrir la molette d'arrivée). Contrôler le débit à l'aide du bulleur à mercure relié à la rampe (1 bulle/s).

- Partie sous vide

- Vérifier que le piège est propre et sec avant de le connecter à la rampe.
- S'assurer que la rampe à vide est complètement fermé à toute arrivée potentielle d'air avant d'allumer la pompe (robinets 2 et 4 fermés).

On peut considérer que la ligne de vide est constituée de trois parties que l'on peut isoler les unes des autres :

A) de la pompe au robinet 1,

B) du robinet 1 au robinet 3,

C) du robinet 3 au robinet 6.

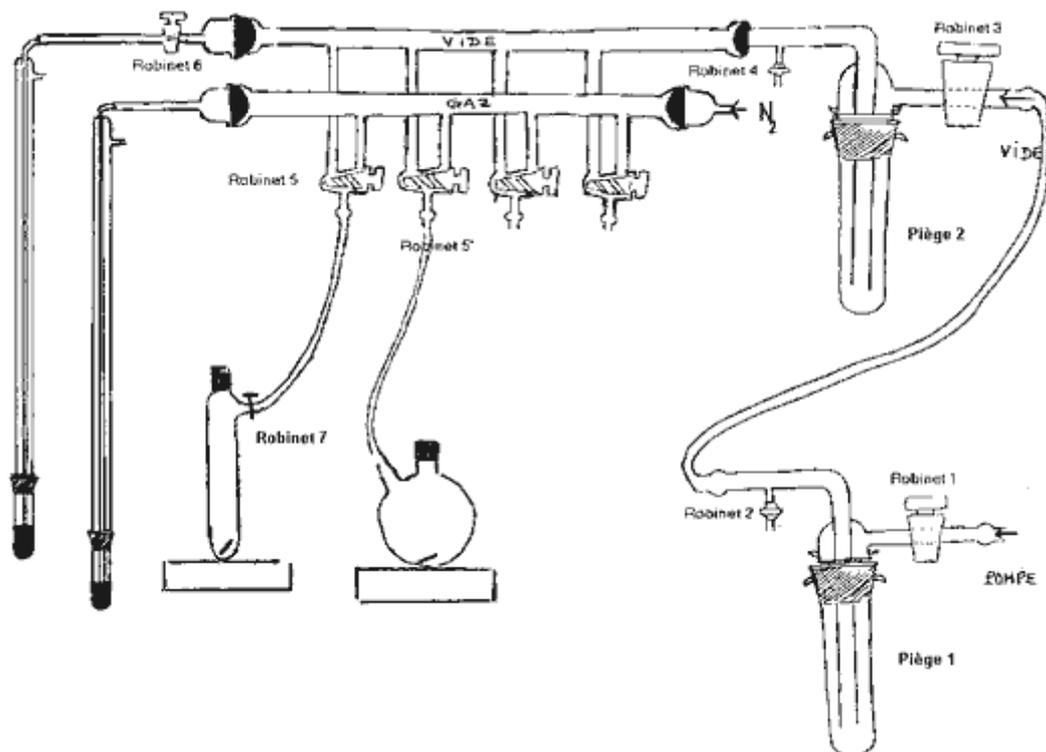
La procédure décrite ci-dessous correspond à une mise sous vide successive des trois parties A à C.

-Allumage de la pompe à palettes : Basculer l'interrupteur puis ouvrir successivement les robinets 1 et 3. Vérifier qu'il n'y a pas de fuites (bruits de pompe, sifflements suspects).

- Remplir à moitié les Dewar d'azote liquide et y immerger doucement les pièges. Ne jamais mettre un piège dans l'azote liquide avant qu'il ne soit sous vide. Ouvrir le robinet 6.

On procède dans cet ordre de façon à ne pas condenser trop de dioxygène (liquide bleu) dans le piège et éviter ainsi des explosions liées à la revalorisation ou à l'oxydation des solvants organiques. On veillera, par la suite, à réalimenter le dewar en azote liquide en cas de baisse importante du niveau de fluide réfrigérant.

N° robinets	1	2	3	4	5	5'	6
Situation	O	F	O	F	F	F	O



II – 2 - 5 - OPERATIONS DE DEGAZAGE DU SOLVANT :

On procède par des cycles successifs de mise sous vide et sous diazote de façon à chasser l'air et le remplacer par N₂.

-Sous vide

Connecter le tube de Schlenk rempli de solvant (robinet 7 fermé) à une des sorties de la rampe (robinet 5 fermé) puis faire le vide d'abord dans le tuyau de connection (robinet 5 ouvert sur la voie vide) puis dans le tube de Schlenk en ouvrant doucement le robinet 7 (Si besoin, refroidir le solvant à dégazer de façon à limiter son évaporation et l'obstruction du piège). Après un laps de temps de 5 mn, fermer, dans l'ordre les robinets 7 et 5.

En cas d'obstruction du piège 1 (détectable au niveau du bulleur à mercure), procéder à son nettoyage en se conformant aux instructions décrites dans le paragraphe " Remise à pression atmosphérique de la ligne de vide (partie C)" en fin d'annexe 1.

-Sous N₂

Basculer lentement le robinet 5 vers la ligne du diazote en surveillant attentivement le bulleur (En effet, le tuyau de connection au tube de Schlenk étant sous vide, l'ouverture du robinet 5 peut entraîner une forte aspiration que le débit de N₂ entrant dans la rampe ne saura compenser ? en prévision augmenter ce dernier momentanément). Prendre les mêmes précautions à l'ouverture du robinet 7. Après 5 mn, fermer les robinets 7 puis 5 et procéder de nouveau à une mise de l'échantillon sous vide puis sous azote.

II – 2 - 6 - MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE METHYLATION SOUS AZOTE :

-Balayage de diazote

Le ballon bicol équipé d'un bouchon à jupe et d'un raccord pour une connection à la rampe (ou un tube de Schlenk) est relié à cette dernière puis l'air qu'il contient est chassé par aspiration en ouvrant le robinet 5' vers le vide. Quand le vide est atteint dans le ballon (vérifier au niveau de la colonne de mercure), introduire de l'azote en basculant le robinet 5' sur la ligne de gaz inerte.

-Introduction d'un solide

Le courant de diazote étant maintenu, on enlève momentanément le bouchon à jupe puis on procède à l'ajout rapide du complexe de cobalt(III) avant de replacer le septum. Cette opération doit être effectuée assez rapidement afin d'éviter toute entrée de dioxygène.

-Prélèvement puis ajout de solvant

Durant le prélèvement du solvant, il est recommandé d'isoler le ballon bicol contenant le complexe de cobalt (III) en fermant au moins le robinet 5'.

Le tube de Schlenk renfermant le méthanol étant balayé par N₂ (robinets 5 et 7 ouverts vers N₂), on prélève le méthanol avec une seringue de 10 ml munie d'une aiguille séchée à l'étuve. Pour ce faire, il est recommandé de purger, d'abord l'aiguille de l'air qu'elle contient et de le remplacer par du diazote en utilisant une sortie de rampe équipée d'un bouchon à jupe. Lors du prélèvement du solvant, le débit de diazote de la ligne peut être augmenté de façon à compenser la dépression générée dans le tube de Schlenk lors des mouvements du piston laquelle pourrait occasionner des rentrées d'air. Ne pas oublier de réajuster le débit d'azote à

sa valeur normale ensuite. Le méthanol ainsi prélevé est transféré dans le ballon bicol contenant le complexe après réouverture du robinet 5' vers l'azote.

Remarque : Pour les ajouts de NaBH₄ (solide) et de MeI (liquide), suivre les protocoles détaillés pour l'introduction d'un solide et l'ajout d'un liquide (cf cas du solvant).

II – 2 - 7 - ARRET DE LA RAMPE :

-Partie sous N₂ :

Il suffit de fermer l'arrivée d'azote grâce à la molette.

-Partie sous vide :

• Remise à pression atmosphérique de la ligne de vide (partie C)

Cette opération permet de nettoyer le piège 2 en cas d'obstruction à n'importe quel moment de la manipulation. Fermer le robinet 3 et s'assurer que les robinets utilisateurs 5, 5' sont fermés. Baisser le Dewar pour sortir le piège de l'azote liquide, puis remettre la rampe à pression atmosphérique en ouvrant le robinet 4. Attendre que le liquide gelé dégèle avant d'enlever le piège puis jeter son contenu dans le flacon de récupération de solvant adapté. Le piège est lavé à l'acétone puis séché à l'air comprimé avant de le remettre en place (graisser si nécessaire le rodage).

• Remise à pression atmosphérique des parties A et B

Baisser le Dewar (piège 1), ouvrir le robinet 2 puis éteindre immédiatement la pompe. En procédant dans cet ordre, on cherche à éviter une aspiration de l'huile de la pompe vers le montage encore en dépression. Fermer le robinet 1.

N° robinets	1	2	3	4	5	5'	6
Situation	F	O	F	O	F	F	F

II –3 - Principe de diffraction :

Etudier un composé, c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques, qui deviennent indirectement accessibles devant le grand pouvoir de pénétration des rayons -X à travers la matière cristalline. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires, qui nécessitent deux grandes étapes :

- La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.
- La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

La chaîne de programmes « wingX »¹³, permet d'effectuer la résolution structurale.

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laüe et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline.

II – 3 – 1 -Appareillage :

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal s'effectuent sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Bruker-Nonius équipé d'une caméra CCD¹⁴, figure 4. Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

Les rayons X sortent du tube vertical, le cristal est placé au centre et fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique qui fait tourner le cristal dans toutes les orientations, dans la direction du faisceau de rayons X.

Une caméra vidéo permet de contrôler que le cristal est bien centré.

L'existence d'un puits qui sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal et d'un système de refroidissement qui permet de refroidir le cristal.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des intensités. Il est composé de cellules (cristaux de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible.

Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité d'une image composé de 620 x 576 pixels de 0,11 x 0,11mm, soit une surface de 6,8 x 6,3 cm pour le détecteur, figure 5.



Figure 4 : Diffractomètre automatique à quatre cercle kappa CCD de Bruker-nonius.

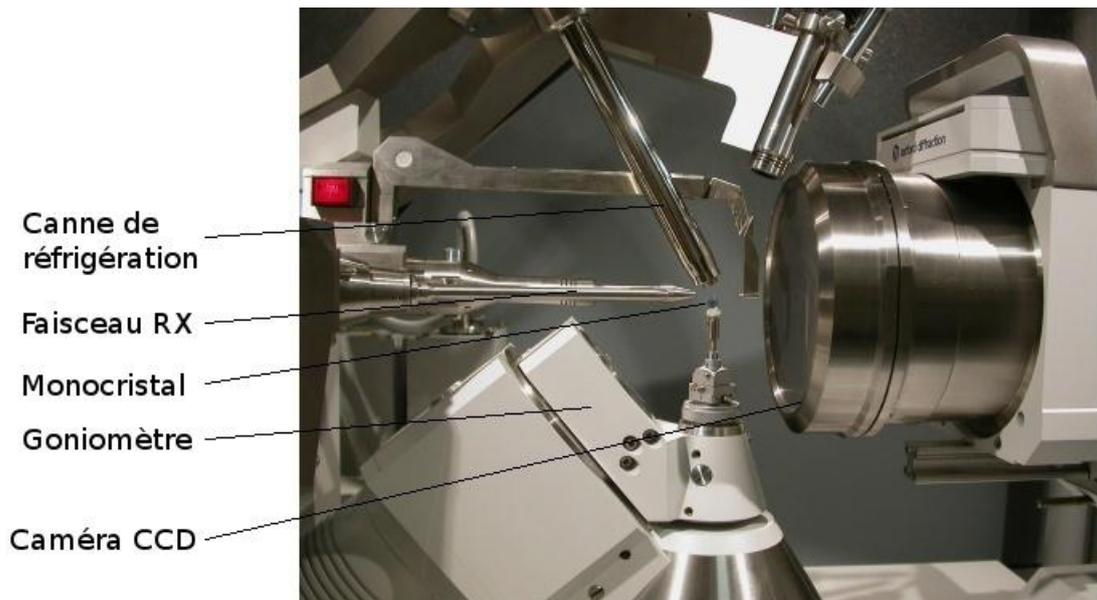


Figure 5 : Vue de l'ensemble du dispositif

II – 3 – 2 - Préparation du monocrystal :

Il faut commencer par choisir un monocrystal, sans macles ni inclusions apparentés, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'une aiguille. On note la taille et la morphologie du cristal, puis on le colle sur une tige de verre.

II – 3 - 3. Observation visuelle :

Une fois la synthèse effectuée, chaque type de cristaux est systématiquement observé grâce à une **loupe binoculaire** grossissant jusqu'à 40 fois. Cette étape permet d'apercevoir la présence d'éventuels cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative. Les informations recueillies lors de cette première observation sont d'une importance primordiale, car elles permettent de donner une idée sur la qualité des cristaux à analyser.

II – 3 – 4 - Choix du cristal :

Parmi les monocristaux qui présentent des formes bien définies, on choisit un monocristal pour l'étude radiocristallographique. En général, il est recommandé de choisir un cristal de taille moyenne pour éviter les phénomènes d'absorption.

II – 4 - Enregistrement des données :

II – 4 – 1 - centrage du cristal :

Il est important de bien centrer le cristal c'est-à-dire coïncider son barycentre avec le point de rencontre des axes de rotation du goniomètre. Car il s'ensuivra des erreurs sur les paramètres de maille et à la limite des mesures d'intensité de qualité médiocre, car toute l'intensité diffractée peut ne plus être mesurée intégralement, si la tache de diffraction déborde la fenêtre du compteur.

II – 4 – 2 - Analyse des résultats et identification :

Un premier examen des 8 à 10 images établies lors de l'étude préliminaire renseigne sur la qualité effective du cristal. Des taches en forme de croissants ou la présence d'anneaux indiquent un objet mal cristallisé (visible sur les $\Phi\chi$ -scans). Des taches supplémentaires peuvent indiquer la présence d'une inclusion ou de plusieurs objets accolés. Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir de ces images et une maille est proposée à l'aide du logiciel DIRAX¹⁵ de Bruker Nonius, qui essaie d'indexer le plus de réflexions possibles. On a également accès au groupe de Laüe et au mode de réseau. Ce logiciel est particulièrement adapté à la mise en évidence de plusieurs réseaux, donc en particulier aux cristaux maclés ou modulés. Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ICSD ou déterminées à partir d'une étude bibliographique.

Ces dernières sont comparées également aux autres mailles issues des études préliminaires antérieures de cristaux de structures encore inconnues ou déjà résolues. On peut ainsi savoir de manière fiable si la structure est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue.

II – 4 – 3 - Enregistrement :

Le diffractomètre Kappa CCD présenté ci-dessus, figure 4 a été utilisé pour l'enregistrement des données des cristaux étudiés lors de ce mémoire.

L'utilisation du molybdène comme anticathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur, soit une longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Le rayon de la sphère de diffraction associé $r_{SE} = 1/\lambda$ est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer (θ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en θ , pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles.

En effet, plus le nombre de réflexions collectées (les réflexions faibles en l'occurrence) est important, plus on a une meilleure statistique, donc l'erreur sur la mesure est minimum en plus, on pourra affiner les paramètres indépendantes lors de la résolution structurale.

D'une manière générale, le cristal est distant de 34 mm du détecteur. Les réflexions mesurées jusqu'à un angle maximal $\theta \cong 45^\circ$ en fonction de la qualité du cristal et de l'intensité des réflexions. L'ordinateur calcule une stratégie basée sur des scans en ϕ et en ω . Pour former une image. Le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation de $0,2^\circ$ à 2° autour de ϕ . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Notons qu'il y a fréquemment une différence marquée entre les réflexions les plus intenses (à bas θ), la plupart des réflexions sont des réflexions faibles (à haut θ). Pour avoir une bonne mesure de l'intensité de ces taches faibles, on dépasse en général le temps de saturation calculé, pour les taches les plus intenses.

On effectue alors des scans supplémentaires avec un temps de pose plus court pour avoir également une bonne mesure des taches intenses à bas θ .

II – 4 – 4 - Intégration des intensités :

L'intensité d'une réflexion est calculée à l'aide du programme EVAL-14¹⁶, qui traite chacune des images en boîtes contenant une réflexion.

A partir d'un masque, notamment défini par le faciès et la taille du cristal, le logiciel sépare pour chaque boîte les N_P pixels d'intensité P , attribués au pic de diffraction (typiquement 200) des N_B pixels d'intensités, B attribués au bruit de fond (typiquement 1500), et fait une moyenne $\langle B \rangle$ du bruit de fond. L'intensité nette et l'erreur associée sont calculées suivant les formules ci-dessus :

$$I_{\text{net}} = \sum_{N_p} (P - \langle B \rangle)$$

et

$$\sigma(I_{\text{net}}) = \left[\sum_{N_p} P + (N_p/N_B)^2 \sum_{N_B} B \right]^{1/2}$$

II – 4 – 6 - Traitement des intensités :

Les données sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation par le programme EVAL-14²³. On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées, pendant l'enregistrement à l'aide du programme POSTREF¹⁷. En général, on recommence l'intégration avec ces nouveaux paramètres. Le logiciel NANNY¹⁸ produit en fichier listant, pour chaque réflexion hkl, son intensité et l'erreur associée et affiche les statistiques du jeu de données. Il donne en particulier des valeurs (R_{sym} et R_{mes}) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix du groupe de Laue. R_{mes} , toujours supérieur à R_{sym} , est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois, où chaque réflexion a été mesurée (redondance). Idéalement, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%, voire 15% au maximum.

Le programme SADABS¹⁷ est fréquemment utilisé. Il produit un fichier de données corrigées, à partir du fichier produit précédemment. Il permet de s'affranchir à des erreurs systématiques de l'enregistrement, d'effectuer une correction empirique de l'absorption du cristal et de visualiser certaines statistiques de l'enregistrement utiles lors de la résolution. Une valeur de R_{sym} plus petite est ainsi généralement obtenue.

II – 5 - Résolution structurale :

II – 5 – 1 - Résolution structurale :

La résolution d'une structure cristalline est le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier.

Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille. La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise, à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite.

Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux importantes méthodes de détermination structurale, la méthode de **Patterson** et les **méthodes directes**, qui diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde, fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

Les méthodes directes :

Les deux programmes utilisés sont : **SHELXS-86**²⁰ et **Sir**²¹, qui existent sous différentes versions :

- Les programmes SHELX :

1- La plus ancienne version est **SHELX-86** qui permet d'obtenir la structure, soit par les **méthodes directes**, soit par la méthode de **Patterson**.

2- **SHELXS-97** est une version plus récente, qui fournit les mêmes informations que **SHELXS-86**, à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé.

3- Le dernier programme de George Sheldrick est **SHELXD**, qui est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

- les programmes Sir :

Les deux versions pour les petites molécules sont **Sir92** et **Sir97**.

- Les programmes **Sir92** et **Sir97** sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure, si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH₂Cl₂, CHCl₃,...).

- Le programme **Sir2004** est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

La différence avec les programmes **SHELXS**, est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics.

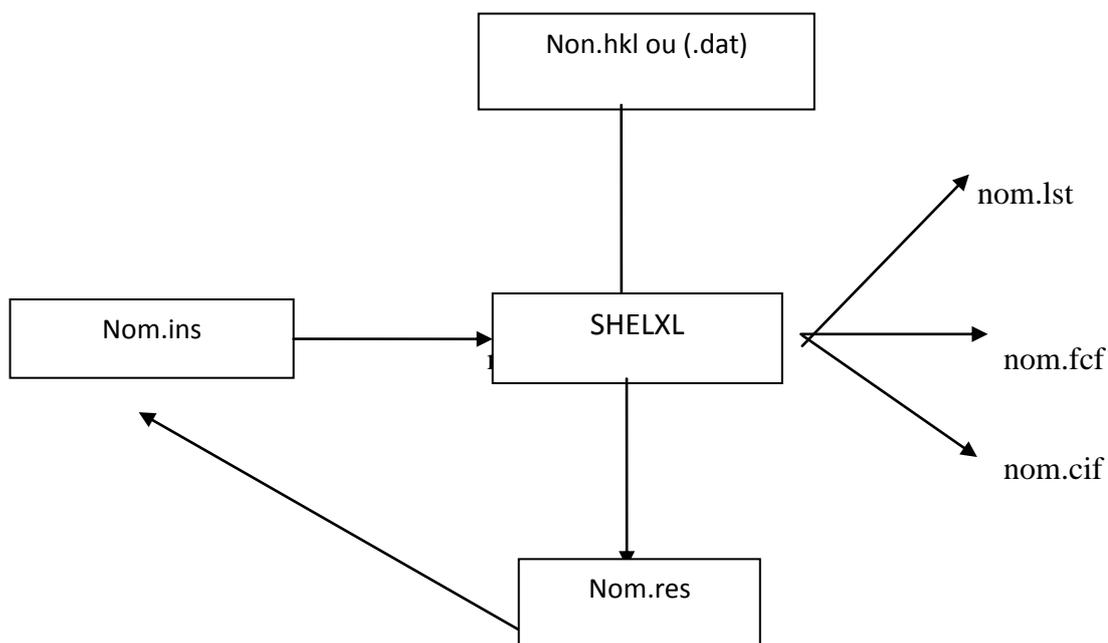
L'ensemble de ces programmes, possède une sortie au **.res**, au format **SHELXL-97** qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**.

II – 5 – 2 - Affinement de la structure

A la fin des étapes précédentes, on obtient les coordonnées atomiques, soit de la totalité du motif hors hydrogène, soit seulement d'une partie de la structure. Fréquemment et en particulier, lorsque le modèle est trouvé grâce aux méthodes directes, l'assignation des atomes peut être correcte et certains atomes n'ont même pas d'assignation c'est-à-dire de pics. De plus, les coordonnées sont très souvent approximatives et de nombreux détails de la structure restent à déterminer : atomes légers, hydrogènes, solvants, désordres, etc. Le chemin qui mène au modèle initial à la structure finale est appelé, Affinement de la structure.

Dans la plupart des cas, ce chemin conduit très rapidement à la structure, mais peut être parfois très difficile.

Le programme le plus utilisé dans l'affinement, est le **SHELXL**. Le principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous.



Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **.hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$ et le fichier **.ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **.lst**. Après plusieurs

cycles d'affinement, un fichier **.res** est généré. Les fichiers **.cif** et **.fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement, lorsque la structure est totalement résolue. Toutes les instructions sont basées sur un maximum de quatre caractères, comme **TITL**, **CELL**, **ZERR** (Z nombre de motifs dans la maille, **ERR** écart types sur les paramètres de la maille), **LATT**, **SFAC**, **UNIT**, **MERG**, etc... .

Les atomes doivent être placés entre l'instruction **UNIT** et la dernière instruction **HKLF**.

Le programme **SHELXL** rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (merging) sont contrôlé par l'instruction **MERG**.

Les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques.

II – 5 – 3 - Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :

A la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$ où ℓ représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} , qui dépend de la composition atomique du cristal.

Plus μ est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du facies (i.e. en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et acceptable si $1 < \mu \cdot x < 3$.

Une correction empirique est suffisante si $\mu \cdot x < 1$, elle est faite par le logiciel **SADABS**²². Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

II – 5 – 4 - Détermination des positions des atomes d'hydrogène :

Il existe deux méthodes pour la localisation des atomes d'hydrogènes : La méthode de calcul et la méthode de différence de fourrier.

la méthode de calcul et la méthode de différence de fourrier.

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence.

Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta / \lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène.

Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement.

On observe généralement des distances O-H autour de 1Å. La liaison étant d'autant plus forte que cette distance est plus courte.

On peut affiner les paramètres des atomes d'hydrogène, en tenant compte les considérations géométriques (liaisons et angles).

La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut être affinée soit librement, soit en contraignant tous, ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope, équivalent de l'atome auquel il est lié.

II – 5 – 5 - Analyse, interprétation et présentation des résultats :

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule,

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

Ces facteurs doivent converger vers un minimum.

Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- **Le facteur pondéré** basé sur les F^2 : **wR** (ou **wR2** dans **SHELXL**), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

$$R = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_0^2]$$

- Le deuxième **facteur non pondéré** est basé sur les F : **R** (ou **RI** dans **SHELXL**).

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

Le dernier facteur est connu sous le nom de « **goodness of fit** » : **Goof**, ou simplement **S**.

$$S = [\sum w (F_0^2 - F_C^2)^2 / (N_R - N_P)]^{1/2}$$

Dans cette équation, N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés (nombre de variables).

Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de S doit être voisine de un.

En résumé, pour juger la validité d'une structure, il faut s'assurer des critères suivants :

- 1 - Les valeurs des facteurs d'accords R et wR^2 .
- 2 - L'examen des facteurs de température anisotropes.
- 3 - Vérifier la bonne convergence de l'affinement et la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type, qui doit être le plus petit possible (mean shift / esd).
- 4 - Le goodness of fit (**GOF**) doit être voisin de Un.
- 5 - La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3, Mercury, Diamand, Platon et POV-Ray, sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective et en projection des molécules et de leurs structures.

Ce qui permet de générer des vues des structures et aussi de calculer les différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié (liaisons, angles de liaisons).

Ces cinq acquisitions s'appuient sur une observation technique de la représentation graphique des structures étudiées, selon les trois directions de l'espace et en fonction du choix de style de dessin : Stick ou Ball.

Ces programmes, permettent d'établir une vue de l'unité asymétrique isolée mono ou stéréo ou une vue en perspective. Les atomes sont généralement représentés par des sphères ayant différentes tailles en fonction des rayons atomiques correspondants, sauf pour le programme ORTEP, qui prend en considération les facteurs d'agitation thermique et par suite les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïde

Notons, que ces programmes nous ont aidés considérablement à la compréhension et à la description des structures moléculaires et cristallines.

L'accès à la dernière étape sera souscrit, ce dernier consiste à tabuler les différentes paramètres de la structure, à savoir :

Les tables des $F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}$

Les tables des coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes.

Les tables des principales distances et angles intra et inter moléculaires

Table du fourrier finale.

References :

- [1] N.Mouas, H.Merazig, J-C.Daran & E. Manoury (2012). *Acta Cryst.* E68, m381–m382.
- [2] r. dagani, 3 december 2001 « fifty years of ferrocene chemistry », *chemical and engineering news*, vol. 79, n° 49, p. 37–38
- [3] t. j. kealy et p. l. pauson, (1951), *nature*, 168, 1039
- [4] g.j. wilkinson.(1975) . *organomet. chem.*, 100 :273.
- [5] l.f. fieser, k.l. williamson (1998). *organic experiments*, d.c. heath & co.
- [6] m. blanchard-desce, b. fosset ,f. guyot ,l. jullien & s. palacin (1998). *chimie organique expérimentale*, hermann ed., coll enseignement des sciences.
- [7] solomons, graham, and craig fryhle. *organic chemistry*. 9th ed. états-unis: john wiley & sons, inc., (2006).
- [8] j. dunitz, l. orgel, a. rich,(1951), « the crystal structure of ferrocene », *acta crystallographica*, vol. 9, p. 373–5
- [9] pierre laszlo, roald hoffmann,(2000), « ferrocene: ironclad history or rashomon tale? », *angewandte chemie international edition*, vol. 39, p. 123–124
- [10] a. togni, t. hayashi,(1995), *ferrocène*, edn vch: weinheim.
- [11] t. lanez,(1989) thesis ph.d.,4-5.
- [12] Carl L. Yaws, (1999) *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, New York, page 567
- [13] l. j. farrugia, (1999). *j. appl. cryst.* 32, 837–838.
- [14] Bruker (2013). APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [15] r.j -hill and r.x. j.fisher,(1990) *appl. cryst.*,23; 462-468
- [16]-b. raveau, *proc. indian acad. sci.*(1986) ,chem. sci., 96, 419-448
- [17] nonius (1998). *kappaccd server software*. nonius bv, delft, the netherlands.
- [18] z.otwinowski, & w. minor, (1997). *methods in enzymology*, vol. 276, macromolecular crystallography, part a, edited by c. w. carter jr & r. m.sweet, pp. 307–326. new york:
- [19] sadabs: area-detector absorption correction; siemens industrial automatic, inc, madison, wi,(1996).
- [20] shelxs-97- program for crystal structure solution (release 97-2). g. m sheldrick,

institut für anorganische chemie der universität, tammanstrasse 4, d-3400 göttingen, germany,
(1998).

[21] m. c burla, m.camalli, b.carrozzini, g.cascarano, , giacovazzo, c.,polidori, g. & spagna, r.
(2003). j. academic press. l.

[22]C.H. Görbitz,. B55 (1999) Acta Cryst 1090-1098. SADABS

[23]J. Appl. Cryst. **36**, (2003) 220-229.eval-14

Introduction

La synthèse des dérivés ferrocéniques chiraux a suscité beaucoup d'intérêt dans de nombreux domaines de recherche, les ferrocènes de chiralité planaire ont démontré une grande efficacité comme catalyseurs dans les synthèses asymétriques¹. Depuis sa découverte en 1951, le complexe métallocénique type sandwich nommé ferrocène n'a cessé de montrer son efficacité dans la réalisation de synthèses asymétriques notamment les ligands phosphorés chiraux qui sont certainement une des classes de ligands les plus développés jamais utilisés en catalyse asymétrique¹, la littérature s'intéresse non seulement à leur synthèse et leur chimie de coordination mais aussi à leur complexes métalliques extrêmement riches et variés largement utilisés en catalyse ; de surcroit, ils représentent un rare exemple de l'utilisation de catalyseurs chimiques énantiosélectif dans le processus industriel, de par leur grande stabilité, l'introduction aisée de la chiralité planaire^{2,3} et les propriétés stéréoélectroniques de l'entité ferrocène. Parmi les dérivés ferrocènes les plus intéressants nous relaterons les dérivés énantio-pures substitués en position 1,2 :- de type **P, P** comme le TRAP^{4,6}, JOSIPHOS²², XILIPHOS⁶, TANIAPHOS^{7,8} et WALPHOS⁹. - De type **P, N**¹⁰ comme pyrazoline-phosphines^{11,5} ou phosphine oxazoline DIPOFs¹², et plus récemment les ligands type **P.S** comme Fesulphos¹³. Leur importance est incomparable mais il est certain que leur efficacité fut prouvée notamment dans l'hydrogénation asymétrique^{14,15}, hydroboration asymétrique des alcènes^{11,16}, hydrophosphination asymétrique¹⁷, la réaction asymétrique de Heck^{18,19}, la réaction de Diels-Alder^{20,21}.

Dans la même lignée, de nombreux ligands ferrocènes de chiralité planaire (type P, O; P, S; P, P; P, NHC...) ont été synthétisés au LCC (l'équipe de chimie de coordination) de Toulouse, par l'équipe G et leur coordination avec différents métaux de transition prisés en catalyse asymétrique (Pd, Rh, Ir, Pt) a été étudiée afin d'évaluer leur potentiel catalytique notamment en substitution allylique (e.e>93%), methocarbonylation asymétrique (e.e>17%), couplage de Suzuki (e.e>42%)... ; et les essais sur de nouvelles réactions ou l'amélioration et l'optimisation de celles déjà existantes reste en cours ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes et cinétique réactionnelle, permettant ainsi de relever de nouveaux challenges en catalyse asymétriques¹.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands ferrocéniques qui comprennent généralement une seule fonction en position 1et 2, qui est la fonction thiophosphine SPh_2 .

Car, les ferrocènes substitués en position 1,2 ; appartiennent à la classe des ligands qui ont connu les plus grands succès en catalyse asymétrique².

Tous les ligands thiophosphino ferrocéniques ont été synthétisés à partir d'un intermédiaire commun : l'alcool ferrocénique primaire le (R/S)-(diphényle thiophosphine méthanol) ferrocène de chiralité planaire sous atmosphère inerte en utilisant une rampe à vide, nous avons adapté pour cela des voies de synthèses classiques d'après une procédure déjà publiée²³.

Pour accéder à notre composé, nous avons pris comme produit de départ la DMAF , une amine ferrocénique commerciale accessible, à laquelle nous avons fait subir une ortho-lithiation contrôlée hautement diastéréosélective avec le $n-BuLi$, afin d'accéder à la chiralité planaire du dérivé ferrocénique, suivie d'un piégeage électrophile par le chlorure di diphényle phosphine PPh_2Cl des espèces lithiées et la protection de la fonction phosphine par sulfuration pour obtenir l'amine ferrocénique thiophosphine (Rdt=91%), à partir de ce composé intermédiaire qui est traité par l'anhydride acétique pour conduire à l'acétate par une substitution nucléophile et finalement en alcool ferrocénique primaire (R/S)-(diphényle thiophosphine méthanol) ferrocène par simple saponification.

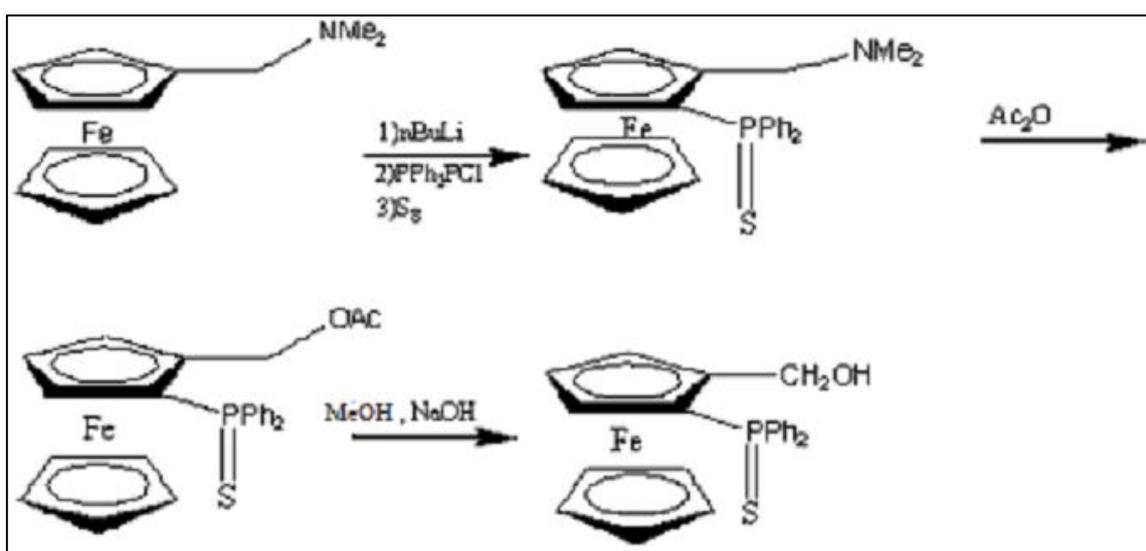


Schéma 1 :Synthèse de l'alcool ferrocénique primaire

Le composé (R/S)-(diphényle thiophosphine méthanol) ferrocène, sera par la suite, oxydé en carbaldéhyde correspondant (R/S) diphenyle thiophosphino methanoate ferrocène, à l'aide d'une méthode développée par Sharpless et ses collaborateurs³⁰, en utilisant l'oxyde de N-méthylmorpholine (NMO) comme oxydant en présence d'un complexe de Ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ³⁴.

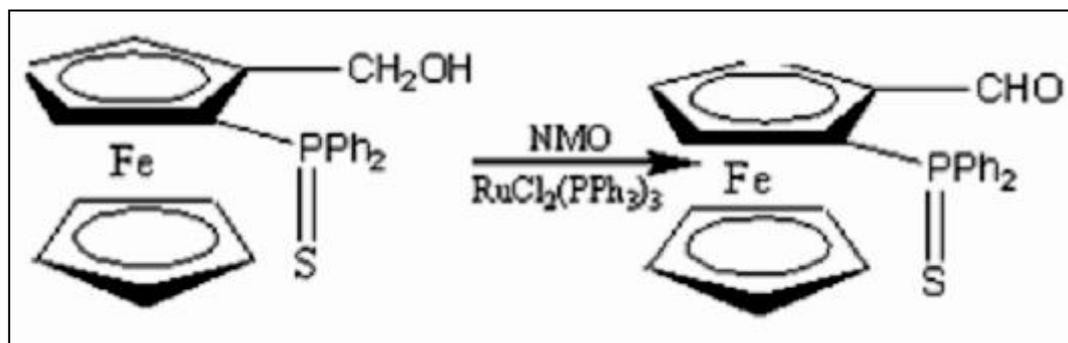


Schéma 2 :Synthèse du carbaldéhyde ferrocénique

Cependant, une fraction de l'amine thiophosphino ferrocénique intermédiaire (R/S)-2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino)ferrocène)méthyl amine sous forme d'une poudre jaune purifiée, a pu être obtenu.

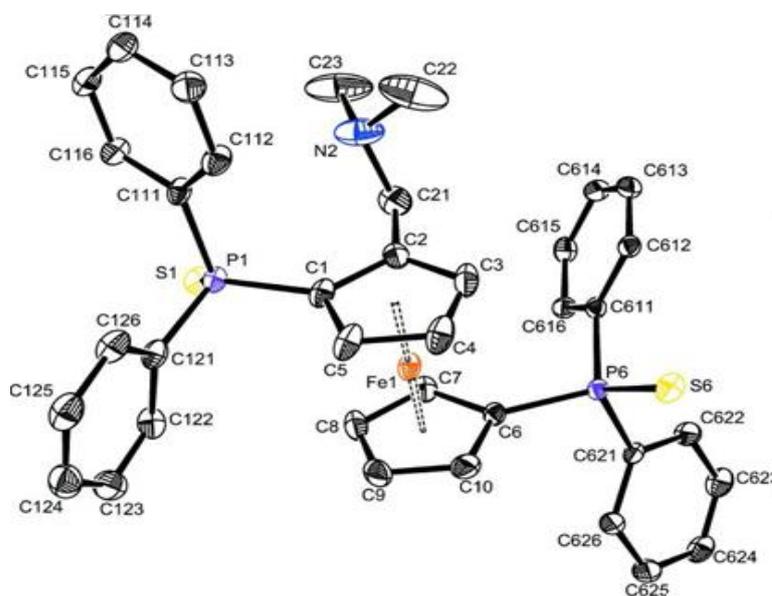
Lors de la synthèse de notre alcool thiophosphino ferrocénique (R/S)-(diphényle thiophosphine méthanol) ferrocène, nous avons pu isoler une fraction de sel comme produit intermédiaire, le (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocényl methyl dimethylammonium diphenyldithiophosphate, sa formation est du vraisemblablement à un excès de phosphine et de soufre en présence du composé (R/S)-2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino)ferrocène)méthyl amine sans purification, ce qui a conduit à un composé ionique sous forme d'une poudre verte.

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DES DEUX LIGANDS

C₃₇H₃₇S₃P₂NFe et C₃₅H₃₀S₃P₂Fe

I. Introduction:

L'équipe (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,S ; P,N ; P,O ; P,NHC ...etc. Dans ce domaine, la présente investigation de structures cristallines des deux composés : C₃₇H₃₇S₃P₂NFe et C₃₅H₃₀S₃P₂Fe, s'inscrit dans le cadre le plus large d'une investigation systématique des ligands ferrocéniques de types P, N et P,S. un exemple de ligands ferrocéniques synthétisés au LC3 et publié en 2012 est donné sur la figure²⁸



Les formules générales des deux ligands ont été confirmées par l'étude cristallographique, dans le but de définir la stéréochimie des deux molécules, dans ce type de composés.

II- mode opératoire :

Dans un tube de Schlenk sous argon, 4g de brut (2-diphényl) diméthylaminométhyl ferrocène (0,47 mmol) ont été dissous dans 100 ml de dichlorométhane, 1,7 g de soufre (53 mmol) ont ensuite été ajoutés et la solution a été chauffée à reflux, pendant 2 h. Le produit brut a été purifié à température ambiante. 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 orange sous forme d'aiguilles que nous avons caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

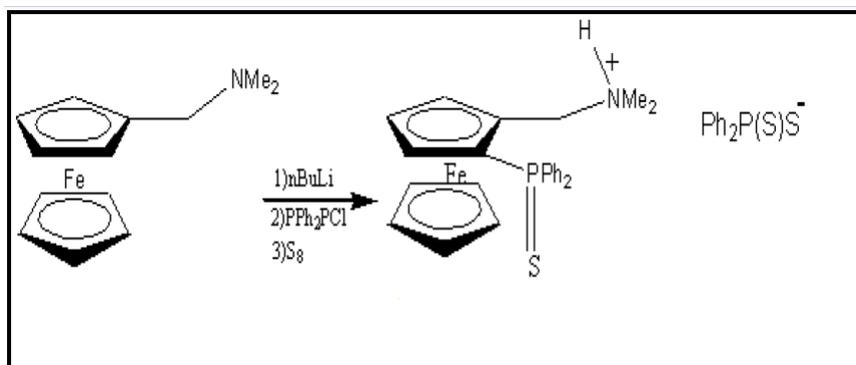


Schéma 3: Synthèse du composé

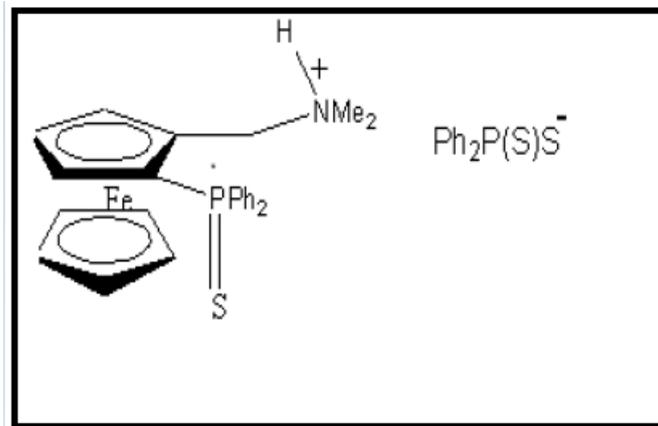
En réalité, nous avons obtenue en même temps deux composés le (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocényl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate et un autre ligand ferrocénique bidenté le thiophosphine dithiophosphino ferrocène, où le fragment amonium du composé (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocényl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate a été substitué par une fonction S(S) PPh₂. Pour démontrer que notre sel ferrocénique, est bien un produit intermédiaire qui s'est formé à partir du produit (R/S)-2,2-diméthyl, 1-((2-diphénylthiophosphino)ferrocène)méthyl amine, et s'est transformer pour donner le composé, thiophosphine dithiophosphino ferrocène, nous avons mis une quantité de sel ferrocénique au reflux de toluène pendant une nuit. Le composé thiophosphine dithiophosphino ferrocène est ainsi formé sous forme d'une poudre marron, ce qui a confirmé notre hypothèse.

Le produit pur, a été cristallisé par diffusion lente dans l'hexane, pour obtenir après quelques jours des monocristaux sous forme de plaquettes marron.

III- Etude cristallographique du

(R/S)-(2-diphenylthiophosphoryl) ferrocèneyl méthyle

diméthylammonium diphenyldithiophosphate:



III-1-Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0,75×0,25×0,10) mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Oxford GEMINI²⁹, en utilisant la radiation monochromatique K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de 2.98° à 27.10°.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN²⁷ a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

37299 réflexions ont été enregistrées dans le domaine (h :-20→19 /k :-24→24 /l :-18→17), seules 6931 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à $2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure.

III - 2 - Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline de ce composé a été résolue en utilisant le programme WinGX grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (C, Fe, P, S, N).

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été fixés géométriquement par la méthode de calcul au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97³⁵, avec une longueur de liaisons C-H de 0.96Å dans les méthyles, de 0.97Å dans le méthylène et de 0.93 Å dans les cycles aromatiques avec une agitation thermique de $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}$ pour les atomes carbone du méthylène et pour les cycles aromatiques et de $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}$ pour les atomes de carbone du méthyle.

Alors que l'atome d'hydrogène attaché à l'atome d'azote a été localisé avec une fourrier finale, une longueur de 0.85 Å et affiné avec une agitation thermique $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}$.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs de reliabilités se sont stabilisés aux valeurs suivantes : R=3.57 % et WR=9.60 % avec un GOF de 1.048.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans le tableau 2.

Les coordonnées atomiques suivies par leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques et les angles de liaisons sont consignés dans les tableaux 1, 3, 4, 5, respectivement.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin :

ORTEP³⁰ et MERCURY³¹.

Tableau 1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements structuraux du composé $C_{37}H_{37}S_3P_2NFe$.

1) Données cristallographiques :

Formule chimique: $C_{37}H_{37}S_3P_2NFe$

Masse moléculaire : 709.65 g/mole

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : $P 2_1/c$

Paramètres : $a = 14.7800 (3) \text{ \AA}$,

$b = 18.3770 (3) \text{ \AA}$,

$c = 13.6318 (3) \text{ \AA}$

$\beta = 112.557$

Volume = $3419.31 (2) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

Densité : 1.379

Radiation : Mo $K\alpha$

Longueur d'onde : 0.71073 \AA

Facteur d'absorption : 0.746 mm^{-1}

$F(000) : 1480$

Température : 180 K

Dimension du monocristal (mm) : 0.75 0.25 0.10

Forme et couleur : aiguille orange

2) Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre : Agilent GEMINI

Limites de θ° : 2.98-27.10

Limites h,k,l : h : -20 → 19 / k : -24 → 24 / l : -18 → 17

Réflexion mesurées : 37299

Réflexion indépendantes : 7498

Réflexion $I > 2\sigma(I)$: 6931

3) Condition d'affinement : F^2

R : 0.0960

WR : 0.0357

GOF : 1.0480

Nombre de paramètre : 399

III-3- Discussion :

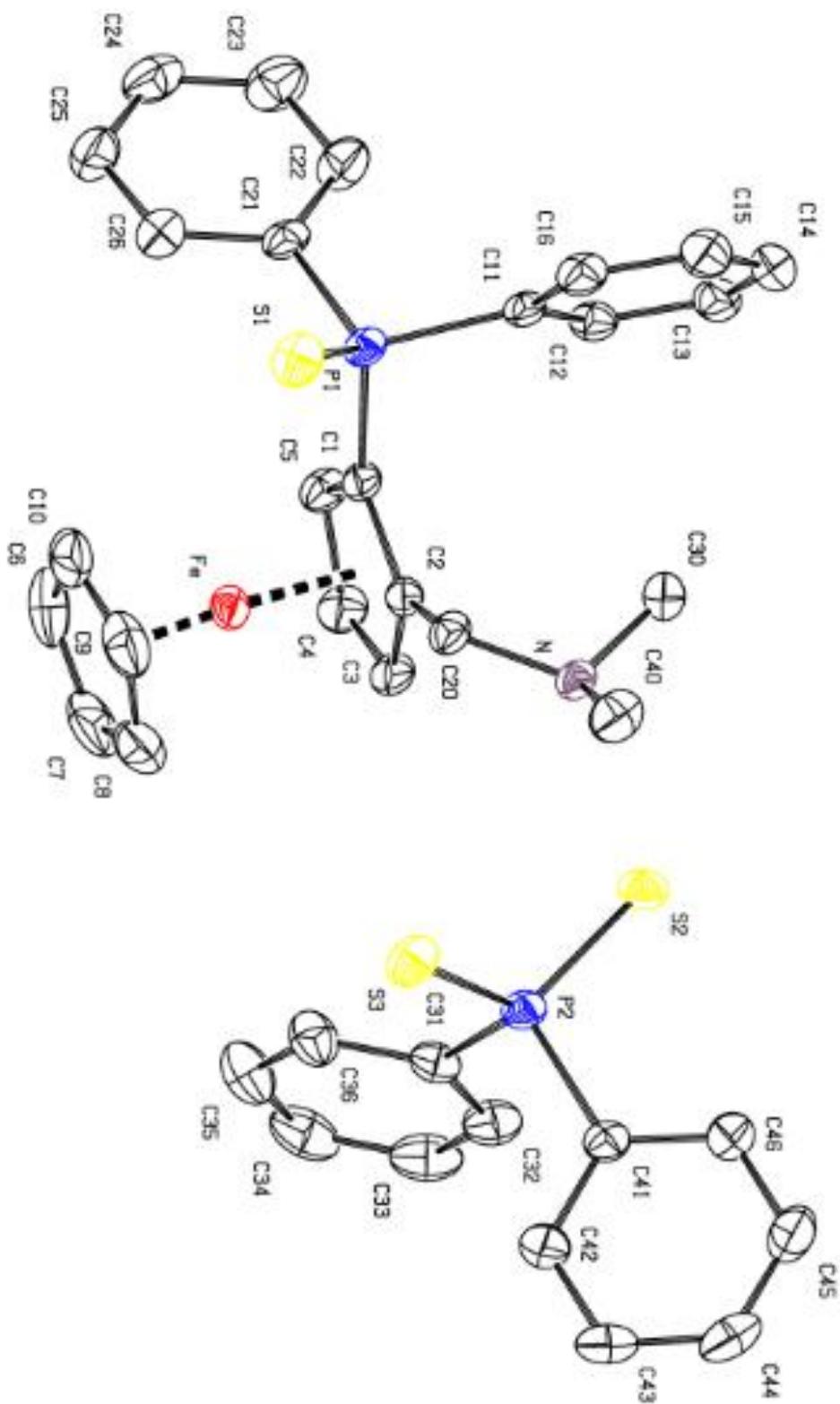


Figure -1- Vue en perspective de l'unité asymétrique

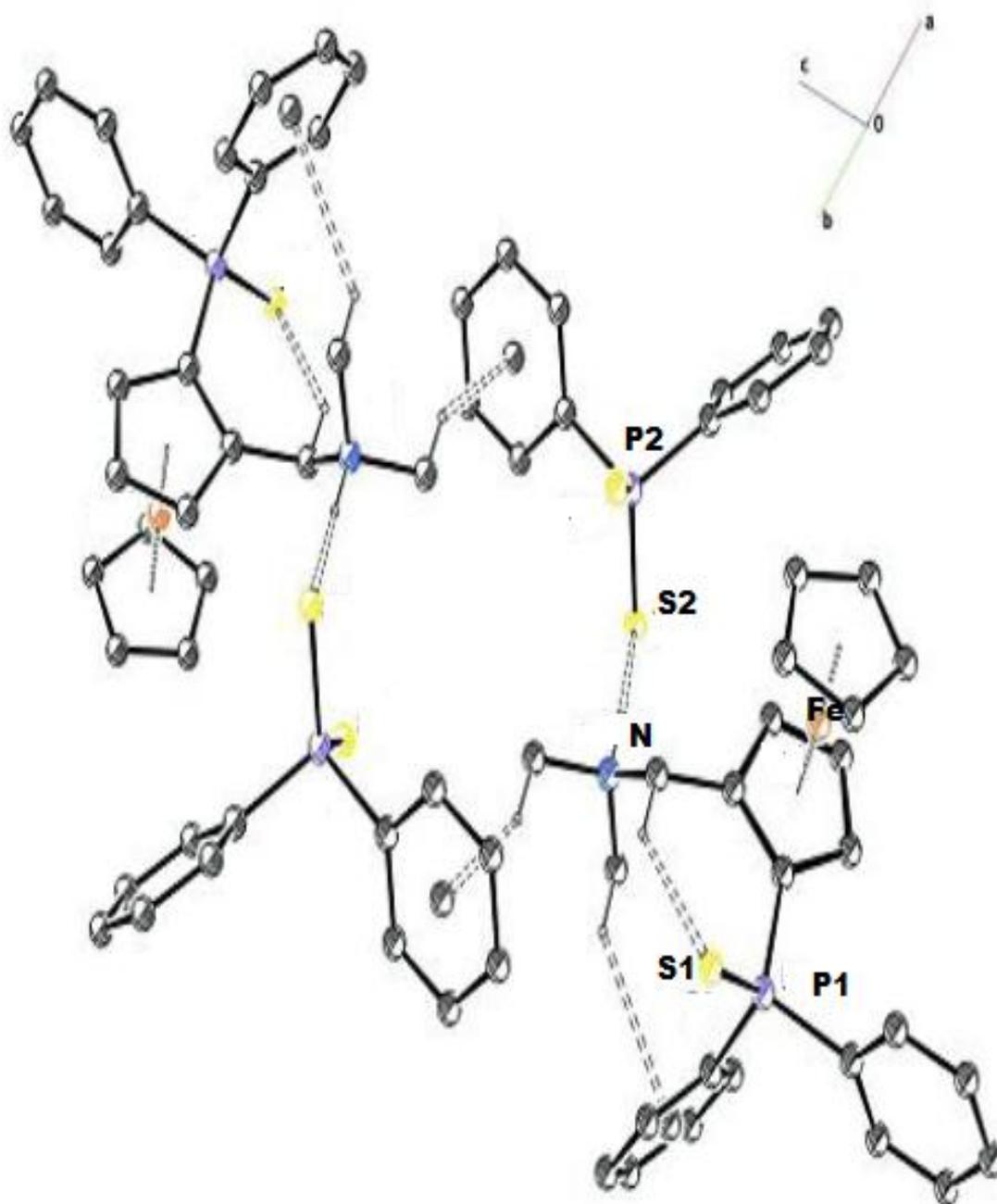


Figure -2- Vue en perspective de la molécule

Ayant un centre de symétrie la molécule de (R/S)-(2-diphenylthiophosphoryl) ferrocényl methyl dimethylammonium diphenyldithiophosphate, de formule brute $C_{74}H_{74}S_6P_4N_2Fe_2$, présente une structure moléculaire qui peut être envisagée en considérons la molécule comme constituée par deux éléments structuraux de base de formule chimique $C_{37}H_{37}S_3P_2NFe$, considérée comme unité asymétrique, formant ainsi un pseudo dimer, ou chaque monomère regroupe une entité anionique et une autre cationique non symétrique, maintenues par trois types de liaisons hydrogène : le premier type N-H...S, le deuxième de type C-H ... S et le troisième de type C-H... π . Deux vues en perspective de l'unité asymétrique et de la molécule obtenues à l'aide du programme ORTEP³⁰ sont données sur les figures (I) et (II) respectivement.

1 -l'entité cationique est composée par trois éléments structuraux de base :

Un ligand ferrocénique di substitué par un diphenylthiophosphoryl en position (1) et par un méthyle dimethylammonium en position (2)

L'étude géométrique peut être alors focalisée autour de ces trois groupements, figure (I).

Dans la limite des erreurs expérimentales, les caractéristiques géométriques des cycles pentadiènes et des cycles phényles, ne présentent aucune particularité. Les longueurs de liaisons C-C dans les cycles pentadiènes C_1/C_5 et C_6/C_{10} , présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes de 1.40 Å et 1.42 Å respectivement et de 1.37 Å et 1.44 Å dans les cycles phényles C_{11}/C_{16} et C_{21}/C_{26} , respectivement. Ces valeurs sont presque égales entre elles et comparables à celles observées dans la littérature, de 1.421Å³² et de 1.383 Å³² respectivement. Les longueurs de liaisons des atomes de carbone C_{11} et C_{21} des deux phényles ainsi que celle du pentadiène, avec l'atome de phosphore est de 1.81Å, cette valeur est comparable à celles trouvées dans la littérature de 1.816 Å³³. La double liaison P=S de 1.95Å, ne diffère pas des valeurs généralement admises de 1.955Å³³. La liaison C_5-C_{20} , dans l'enchaînement de 1.59Å est proche de celle trouvée dans la littérature qui a une valeur de 1.50Å³¹. Il faut noter que les longueurs de liaisons des atomes de carbone avec l'atome d'azote de 1.48Å, 1.49Å et 1.50Å dans la chaîne, sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature de 1.481Å , 1.490 Å et 1.501Å³² respectivement.

Dans la partie cationique, les deux cycles pentadiènes sont pratiquement éclipsés avec un angle de torsion de 20.6°. L'angle dièdre entre les deux cycles est de 4.78(13) °, cette valeur est proche de celle observé dans la littérature³³.

L'atome de soufre est déplacé en endo par rapport à l'atome de fer à une distance de 1.149Å du cycle pentadiène. L'angle entre la chaîne C₂-C₂₀-N et le cycle pentadiène de 58.9° est différente de celle observée dans le cation ferrocényl ammonium, qui présentait une valeur de 79°, tout en remarquant que la distance C₂₀-N de 1.502Å est proche de celle observée dans le cation cité ci-dessus de 1.526Å³⁷.

Les angles intra cycliques de 107.94° pour les cycles pentadiène et de 119.95° pour les cycles phényles, restent voisins aux valeurs standards de 108° et 120°²⁷. Par ailleurs, les angles extra cycliques C₂₁P₁C₁₁, C₁P₁C₁₁, C₁P₁S₁ et S₁P₁C₂₁ de 108.70°, 102.05°, 115.48°, 112.09°, respectivement, sont probablement des conséquences des interactions cités ci-dessus, il en est de même pour les angles extra cycliques ayant pour sommets C₂₀ et N.

2 -L'entité anionique qui est formée par deux cycles phényles et deux atomes de soufre, liées à un atome de phosphore, ne présente aucune particularité par rapport au substituant diphenylthiophosphoryl sauf, qu'elle contient un atome de soufre en plus, Figure I.

Aux erreurs expérimentales près, les longueurs des liaisons C-C dans les deux cycles phényles de valeurs moyennes de 1.37Å et de 1.44 Å et les longueurs de liaison : P₂-C₃₁, P₂-C₄₁, P₂-S₂ et P₂=S₃ de 1.83Å, 1.82Å, 2.00Å et 1.98Å , respectivement sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le diphenylthiophosphoryl lié au ligand ferrocénique et qui ne s'écartent pas des valeurs caractéristiques généralement observées dans la littérature³². En outre, les angles de liaisons ont des valeurs considérées comme standards de 119.95° - 119.96°.

III – 4 - Description de la structure :

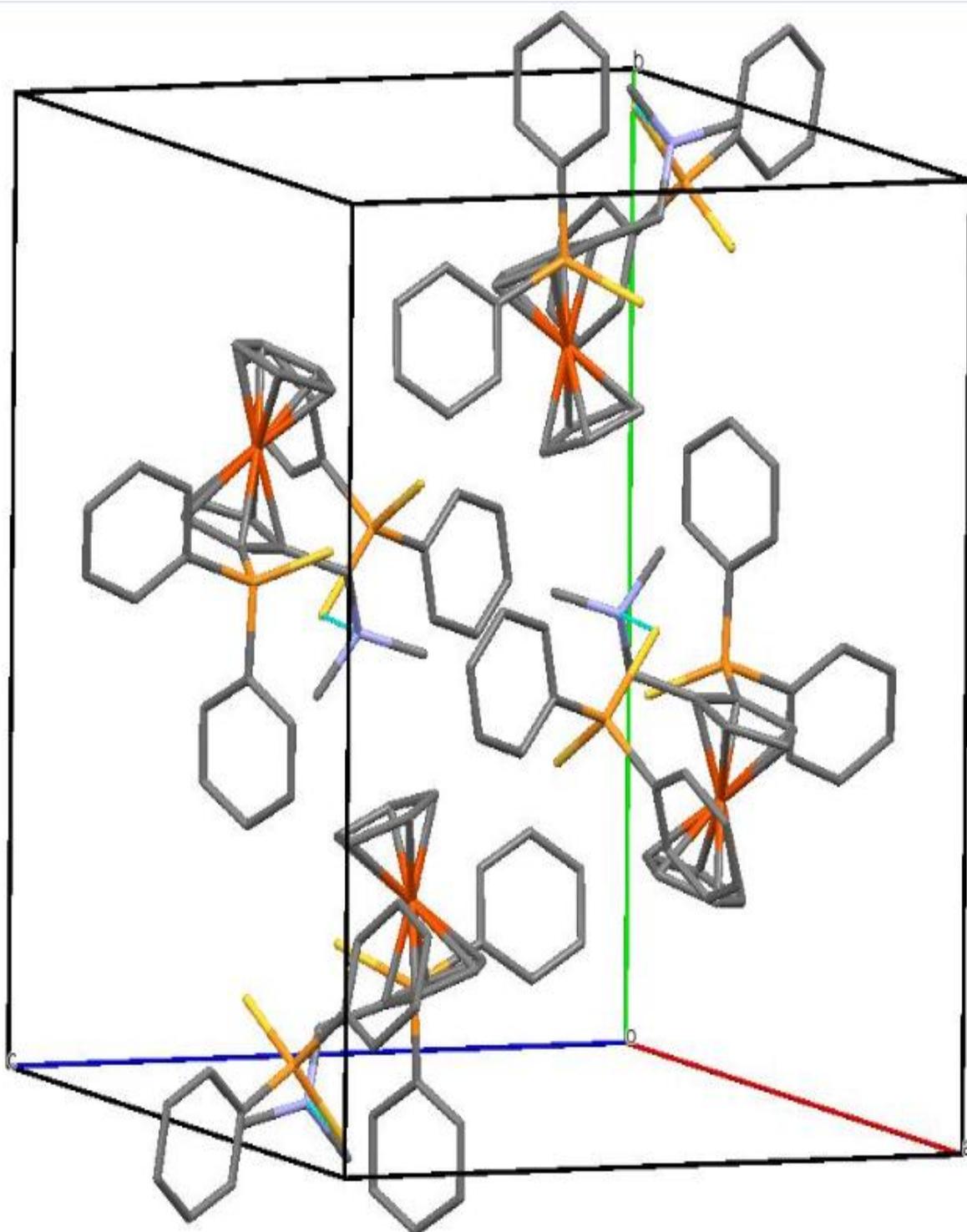


Figure- III - Vue stéréoscopique de la maille élémentaire

L'organisation géométrique de la présente structure, peut être décrite par la juxtaposition des unités formulaires de $C_{37}H_{37}S_3P_2NFe$, qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie relatives aux éléments du groupe d'espace $P2_1/c$, où tous les atomes occupent les positions générales, dans la maille cristalline.

La Centro symétrie du groupe spatial est confirmée par l'existence des centres de symétrie, La vue stéréoscopique des quatre molécules de la maille élémentaire, est représenté sur la figure III.

Dans l'édifice cristallin, l'organisation de l'empilement Centro symétrique, se fait selon l'ensemble des molécules, qui s'enroulent classiquement autour des six axes hélicoïdaux 2_1 , situés à $(0\ 0\ \frac{1}{4})$ $(0\ 0\ \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}\ 0\ 0)$ $(\frac{3}{4}\ 0\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4})$, formant ainsi, des chaînes en hélices, le long de l'axe b. la projection de chaque hélice sur le plan (ab), figure (IV), montre la distribution des molécules, disposées en (tête – queue), par action des plans de glissement de type c, qui se trouvent à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b.

Ces chaînes, se développent et s'insèrent selon un système de plans privilégiés, et révèle une organisation parfaitement définie de l'arrangement géométrique.

Les figures (V) et (IV), qui représentent les projections de la structure sur les plans (ac) et (ab), respectivement, tentent de donner une idée de l'arrangement moléculaire dans le réseau, décrit ci-dessus. L'arrangement tridimensionnel des molécules, peut donc être décrit comme des chaînes parallèles et infinies d'hélices, s'étendant le long de chaque plan de glissement, figure (IV). Le réseau tridimensionnel ainsi formé ménage des tunnels à aspect ondulé, qui se propagent le long de l'axe c situées à 0 de l'axe a, figure (V).

L'examen des distances intermoléculaires, montre que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène intra et inter moléculaire, auxquelles s'ajoutent d'autres liaisons de type Van Der Waals.

Notant enfin, que les entités cationiques qui ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation du réseau, mais par translation et par une inversion, tel que chaque entité cationique est reliée à son équivalente par de faibles interactions de type hydrogène, tableau 7.

En revanche, l'entité anionique n'est engagée dans aucune liaison inter anionique. Ceci s'explique plus difficilement. Il est possible que ceci soit certainement attribué à l'entourage dissymétrique de cette dernière et au mode d'empilement moléculaire.

Tableau 7 : Liaisons hydrogène:

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N-H...S ₂	0.85(2)	2.10(2)	2.8920(17)	157(2)
C ₁₆ -H ₁₆ ...S ₁	0.93	2.85	3.353(2)	115
C ₄₀ -H ₄₀₃ ...S ₃	0.96	2.87	3.626(2)	136
C ₂₀ -H ₂₀₂ ...S ₁	0.97	2.78	3.503(2)	132
C ₃₆ -H ₃₆ ...S ₃	0.93	2.75	3.225(2)	113
C ₁₅ -H ₁₅ ...S ₁	0.93	2.78	3.408(2)	126
C ₃₀ -H ₃₀ ...Cg ₃	0.96	2.79	3.516(2)	133
C ₄₀ -H ₄₀₂ ...Cg ₆	0.96	2.56	3.349(2)	155

Code de symetrie(i)-x,-y, 1-z

Cg₃ et Cg₆ sont respectivement les centroides des deux cycles phényles C₁₁-C₁₆ et C₄₁-C₄₆.

Les liaisons hydrogène C₁₆-H₁₆ ...S₁, C₂₀-H₂₀₂...S₁ et C₃₆-H₃₆...S₃ sont des interactions intra moléculaire.

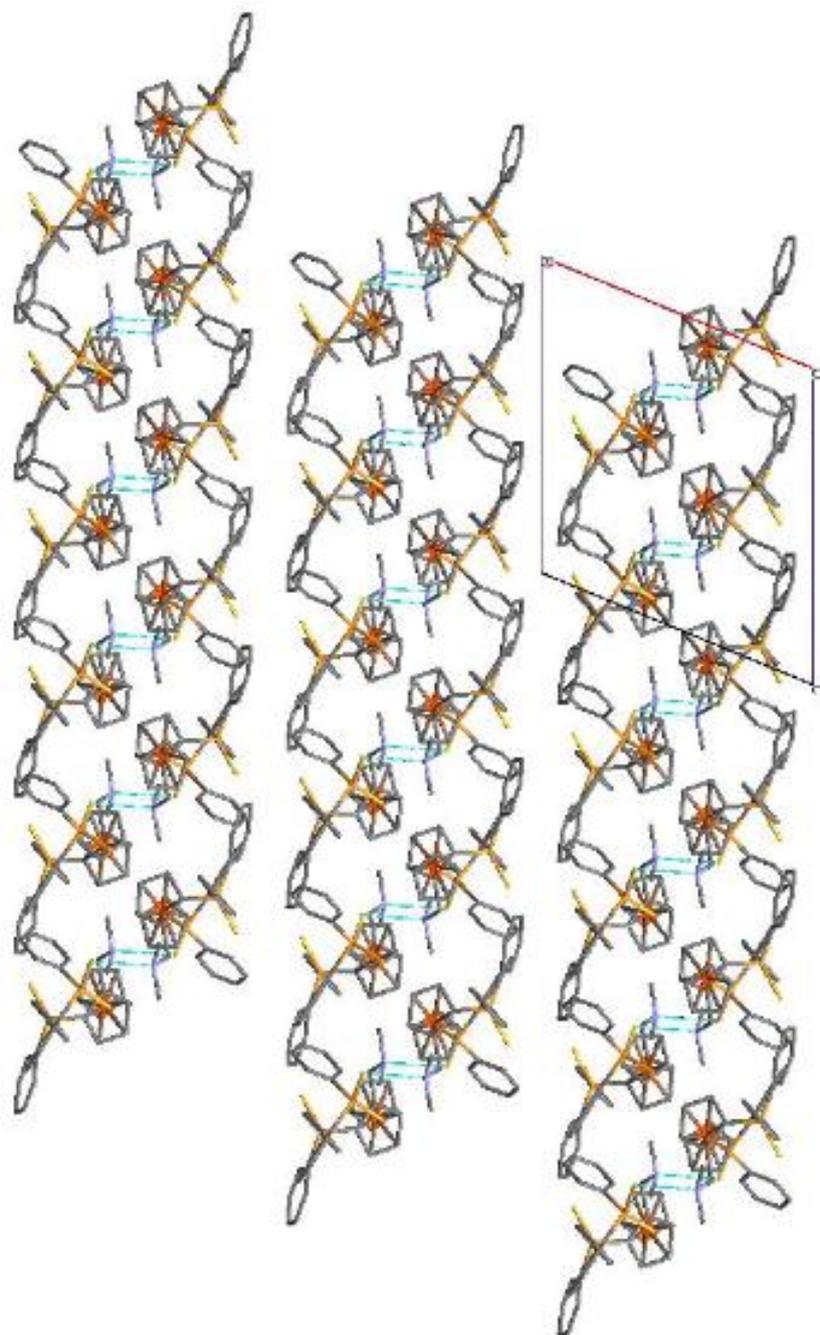


Figure – IV - Projection de la structure sur le plan (ac)

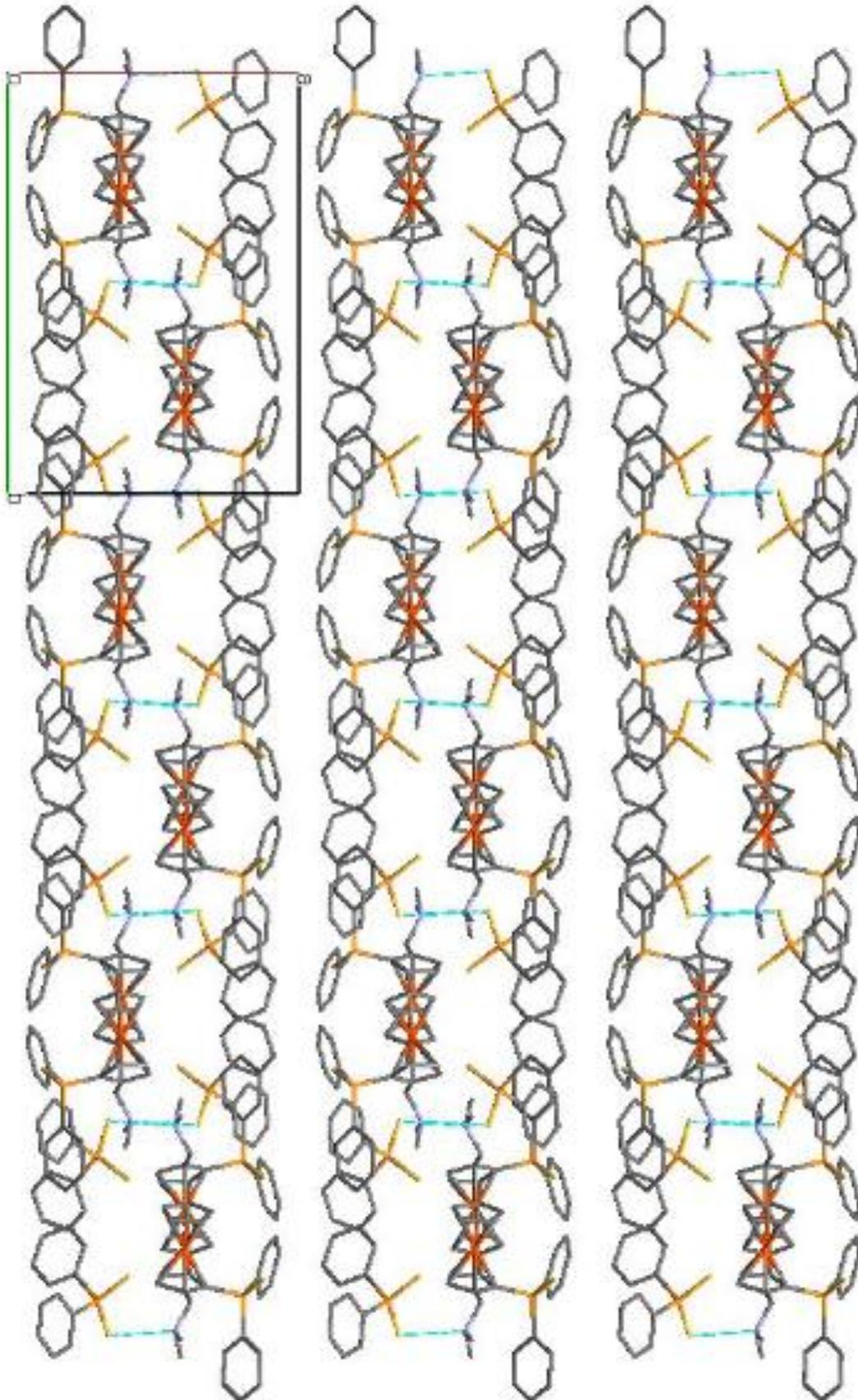


Figure – V - Projection de la structure sur le plan (ab)

III – 5 - Conclusion :

En conclusion, nous pouvons dire qu'un nouveau composé ferrocénique de chiralité planaire a été synthétisé par une voie non conventionnelle, mais s'avère être très prometteuse le (R/S)-(2-diphénylthiophosphoryl) ferrocényl méthyl diméthylammonium diphenyldithiophosphinate de formule générale $[\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{PSNFe}]^+[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PS}_2]^-$, qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique.

Les entités anionique et cationique, qui sont des matrices organiques monoprotonées, forment des chaînes en hélices le long de l'axe b et s'alternent parallèlement à l'axe c et qui se développent et s'insèrent selon un système de plans privilégiés et révèle une organisation parfaitement définie de l'arrangement géométrique.

La cohésion cristalline est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène inter et intra moléculaires de type N-H...S, C-H...S et C-H... π , auxquelles s'ajoutent d'autres liaisons de type Van Der Waals.

Notant enfin que la cohésion entre les différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène types: NH...S₂, CH...S₁, CH...S₃ de 2.10Å, 2.78Å et 2.75Å, respectivement.

IV-1-Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0,75×0,62×0,50) mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique XCALIBUR Sapphire 1 en utilisant la radiation monochromatique K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de 3.07° à 27.1°.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN²⁷ a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

33057 réflexions ont été enregistrées dans le domaine (h :-14→14 /k :-30→30 /l :-16→16), seules 6075 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à 2 $\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure.

III.2.Résolution et affinement de la structure :

Le nombre de 33057 de réflexions est très grand pour résoudre de façon convenable la structure. Ce qui nous a conduit à utiliser 6075 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à 2 $\sigma(I)$.

La structure a été résolue toujours par programme WinGX grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la molécule (C, Fe, P, S).

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été fixés géométriquement par la méthode de calcul, avec une longueur de liaisons C-H : de 0.96Å dans les méthyles, de 0.97Å dans le méthylène et de 0.93 Å dans les cycles aromatiques avec une agitation thermique de $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}$ pour les atomes de carbone du méthylène et ceux des cycles aromatiques et $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}$ pour les atomes de carbone du méthyle.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermiques anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs se sont fixés aux valeurs suivantes : $R_2=3.10\%$ et $WR_1=7.30\%$ avec un GOF de 1.033.

Une série de Fourier finale, ne fait ressortir aucun pic significatif.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 3, 4, 5.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin :

ORTEP³⁰, MERCURY³¹.

Tableau 1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements structuraux du composé $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$.

1) Données cristallographiques :

Formule chimique: $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$

Masse moléculaire : 664.56 g/mole

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : $P 2_1/c$

Paramètres : $a = 10.7284 \text{ \AA}$; $b = 23.9422 \text{ \AA}$; $c = 12.0949 \text{ \AA}$

$\beta = 97.311^\circ$

Volume = 3081.5 \AA^3

$Z = 4$

Densité : 1.432 Mg/m^3

Radiation : $Mo K\alpha$

Longueur d'onde : 0.71073 \AA

Facteur d'absorption : 0.821 mm^{-1}

$F(000) : 1376$

Température : 180 K

Dimension du mono cristal (mm): 0.75 0.62 0.50

Forme et couleur : plaquettes marron

2) Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre : XCALIBUR Sapphire 1

Limites de θ° : 3.07-27.1

Limites h, k, l : h : -14 \rightarrow 14 / k : -30 \rightarrow 30 / l : -16 \rightarrow 16

Réflexion mesurées : 33057

Réflexion indépendantes : 7157

Réflexion $I > 2\sigma(I)$: 6075

3) Condition d'affinement : F^2

R_2 : 0.031

WR_1 : 0.073

GOF : 1.033

Nombre de paramètre : 370

IV – 3 - Discussion :

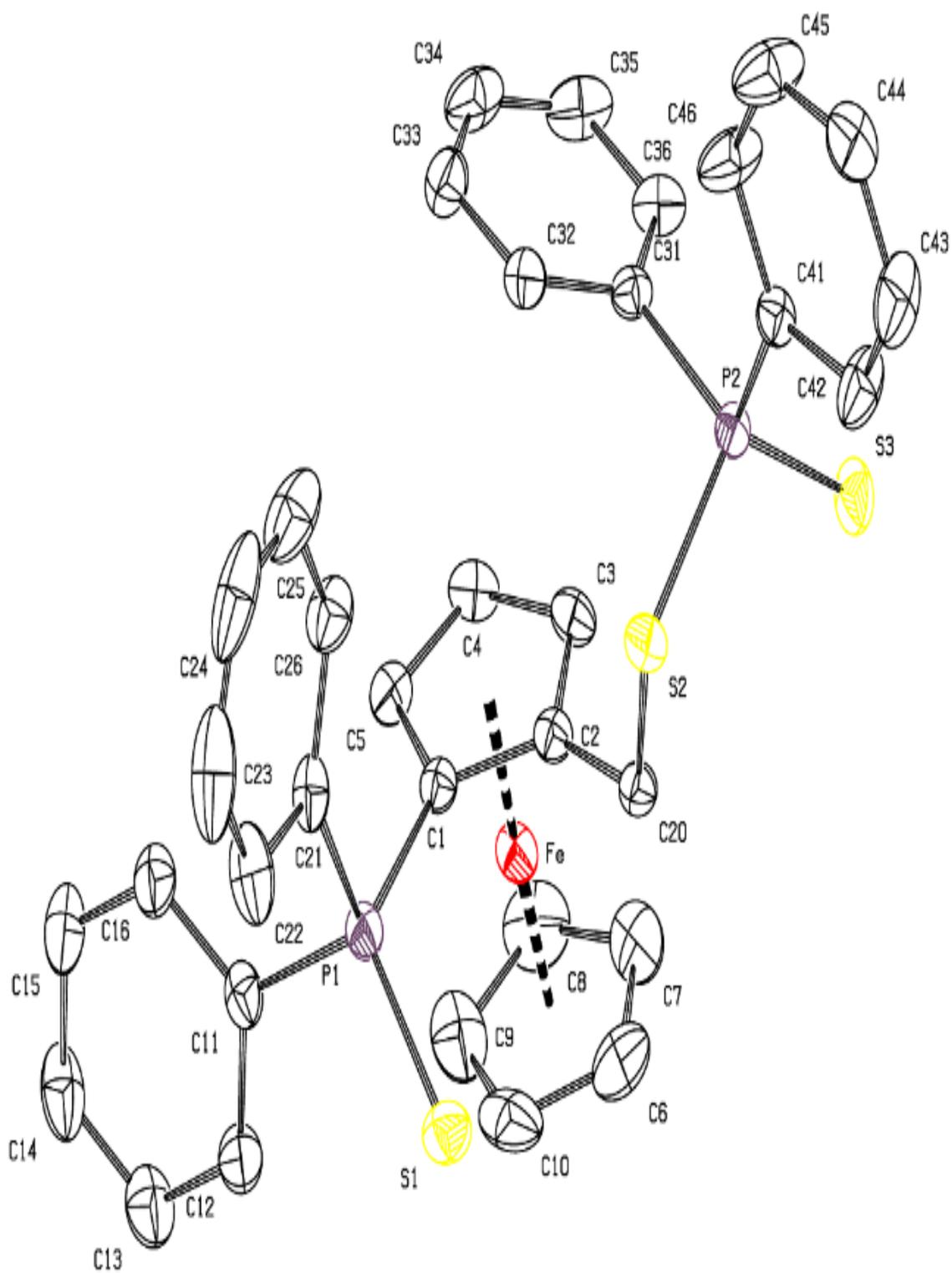


Figure-1- Vue en perspective de l'unité asymétrique

N'ayant pas de centre de symétrie l'unité formulaire du thiophosphine dithiophosphino ferrocène, de formule brute $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$, présente une structure moléculaire qui peut être envisagée en considérons la molécule comme constitué par trois éléments structuraux de base.

Un ferrocène di substitué par, un di phényle thiophosphine en position (1) et par un méthyle diphényle dithiophosphino en position (2)

L'étude géométrique peut être alors focalisée autour de ces trois entités.

Une vue en perspective de la molécule obtenue à l'aide du programme Ortep³⁰, est donnée sur la figure I.

Dans la limite des erreurs expérimentales, les caractéristiques géométriques des cycles penta et des cycles phényles ne présentent aucune particularité. Les longueurs de liaisons C-C présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes de 1.415Å dans les cycles pentadiènes et de 1.382Å dans les cycles phényle. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans la littérature, de 1.420 Å et de 1.383 Å respectivement³¹.

Les longueurs de liaisons P-C_{pentadiène} de 1.792 Å et P-C_{phényle} de 1.809Å, sont comparables à celles trouvées dans la littérature, de 1.800Å et de 1.816Å, respectivement³².

La liaison C₂-C₂₀ dans l'enchaînement de 1.488 Å est dans la gamme de 1.464Å³³

Il faut noter que les longueurs de liaisons, S=P, P₂-S₂ et C₂₀-S₂, de 1.949 Å, de 2.088 Å et de 1.834 Å respectivement, sont comparables à celles trouvées dans la littérature de 2.3074Å, de 2.3102 Å et de 2.2311 Å, respectivement³³.

Les deux cycles pentadiènes du ferrocène sont pratiquement éclipsés avec un angle de torsion égale à 2.31(11) ° et sont légèrement inclinés l'un par rapport à l'autre formant un angle dièdre de 2.56°. L'atome de soufre S1 est légèrement endo par rapport au cyclopentadiène.

Les angles intra cycliques de 107,95° pour les cycles pentadiène et de 119.95° pour les cycles phényles, restent voisins aux valeurs standards de 108° et de 120° respectivement³³.

Par ailleurs, les angles extra cycliques C₂₁P₁C₁₁, C₃₁P₂C₄₁ et C₂₀S₂P₂, de 104.5°, de 107.2° et de 101.0°, respectivement sont probablement des conséquences des interactions S₃---C₂₃-H₂₃

de 2.948Å et S₃---C₈-H₈ de 2.967Å

IV – 4 - Description de la structure :

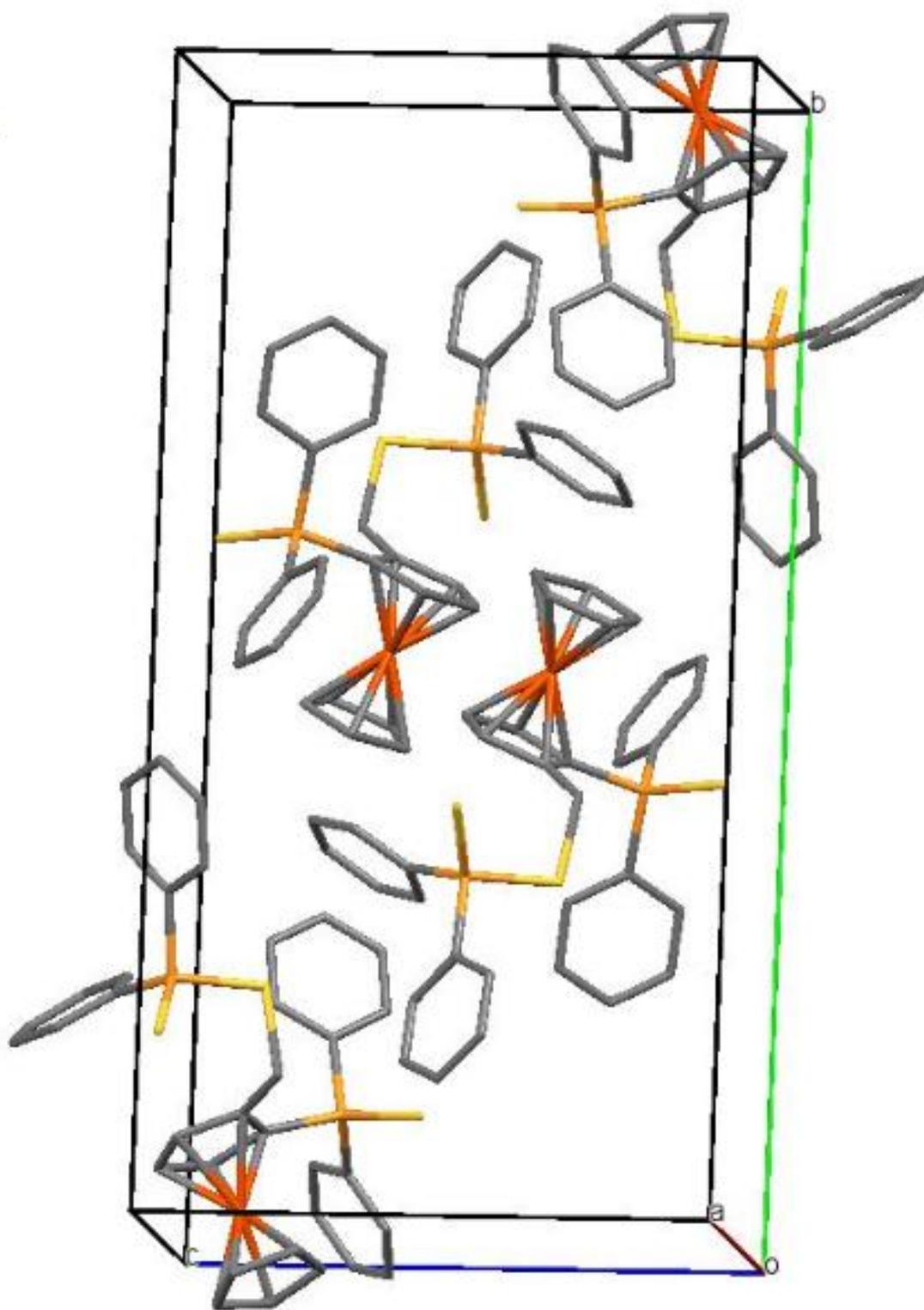


Figure -II- Vue stéréoscopique des quatre molécules de la maille élémentaire

L'état solide cristallin de la structure du composé $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$, est caractérisé par un enfilement ordonné d'entités $[C_{35}H_{30}S_3P_2Fe]$.

La représentation en perspective du contenu de la maille, montre la disposition dans l'espace des quatre molécules, qui occupent les positions générales. La mise en ordre des molécules, se fait par les deux opérations de symétrie, selon le groupe de symétrie $P2_1/c$, Figure II.

Les molécules qui constituent la séquence, ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation du réseau, mais par des axes hélicoïdaux 2_1 , situés à 0, à $\frac{1}{4}$ et à $\frac{3}{4}$ de l'axe c et à 0, à $\frac{1}{4}$, à $\frac{3}{4}$ et à $\frac{1}{2}$ de l'axe a et des plans de glissement de type c, qui se trouvent à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b, tel que chaque molécule est reliée à son équivalente, par de faibles interactions, formant ainsi des chaînes en hélices, à aspect ondulé, le long de l'axe b, Figure III.

Ces chaînes, se développent et s'insèrent selon un système de plans privilégiés, et révèle une organisation parfaitement définie de l'arrangement géométrique. Figure III

La figure (3) qui représentent la projection de la structure sur le plan (ab), tente de donner une idée de l'arrangement moléculaire dans le réseau, décrit ci-dessus. L'arrangement tridimensionnel des molécules, peut donc être décrit comme des chaînes parallèles et infinies d'hélices délimitant entre elles des tunnels à aspect ondulé, qui se propagent le long de l'axe b situées à 0 de l'axe a.

La projection de la structure sur le plan (ac), montre l'existence des tunnels le long de l'axe b à $\frac{1}{4}$ et à $\frac{3}{4}$ de l'axe c.

La projection de la structure sur le plan (bc), révèle les positions des centres de symétrie suivant les milieux des trois axes et au milieu de la maille.

L'examen des distances intermoléculaires, montre que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène inter et intra moléculaire de type CH...S et des interactions de type Van Der Waals.

On peut observer aussi une interaction de type S--- π entre le doublet du soufre S2 et le cycle phényle C31-C36 avec une distance S---centroïde de 3,50(1) Å.

Tableau 7 : Liaisons hydrogène:

Code de symétrie (i) x,-y+1/2,z+1/2

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C ₂₀ -H ₂₀₁ ...S ₁	0.97	2.756	3.565(2)	141.29
C ₂₀ -H ₂₀₂ ...S ₃	0.97	2.851	3.457(2)	123.00
C ₄₆ -H ₄₆ ...S ₂	0.93	2.948	3.863(2)	147.81
C ₂₃ -H ₂₃ ...S ₃	0.93	2.948	3.863(2)	168.03
C _{g3} ...S ₂	0.93	2.870	3.490(2)	124.00
C _{g4} ...S ₂	0.93	2.720	3.526(2)	142.00

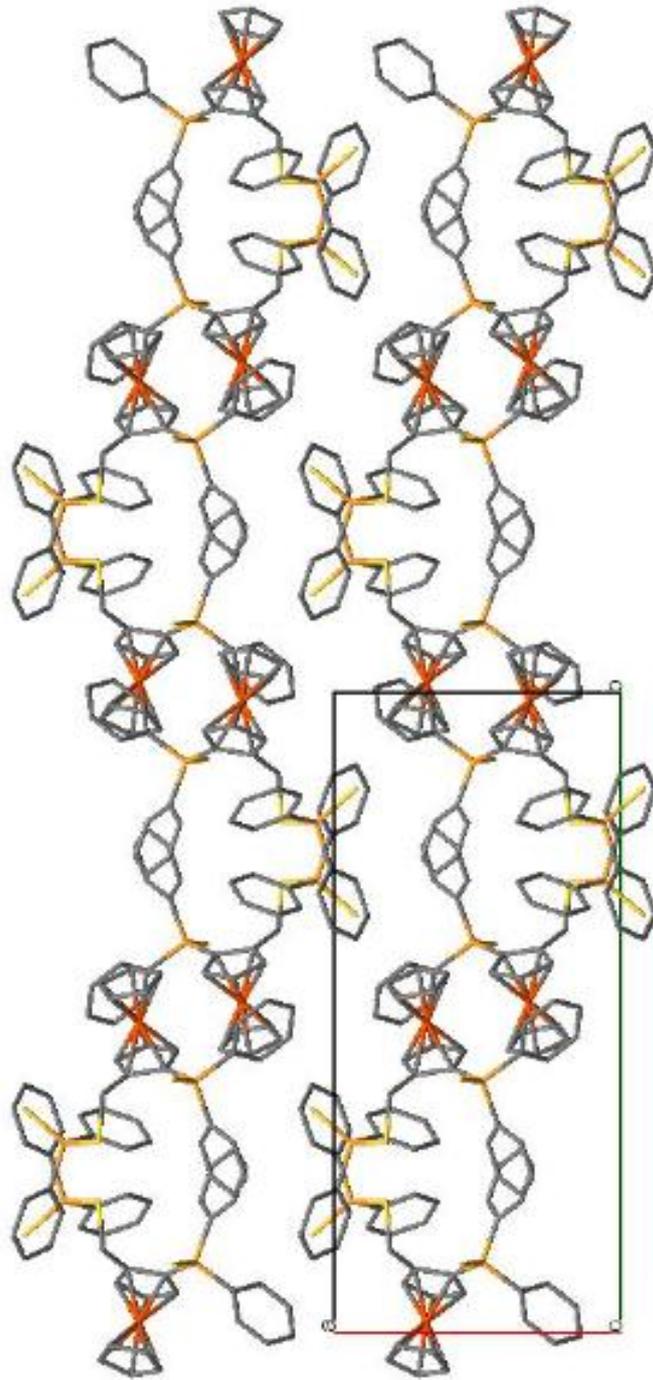


Figure -3- Projection de la structure sur le plan (ab)

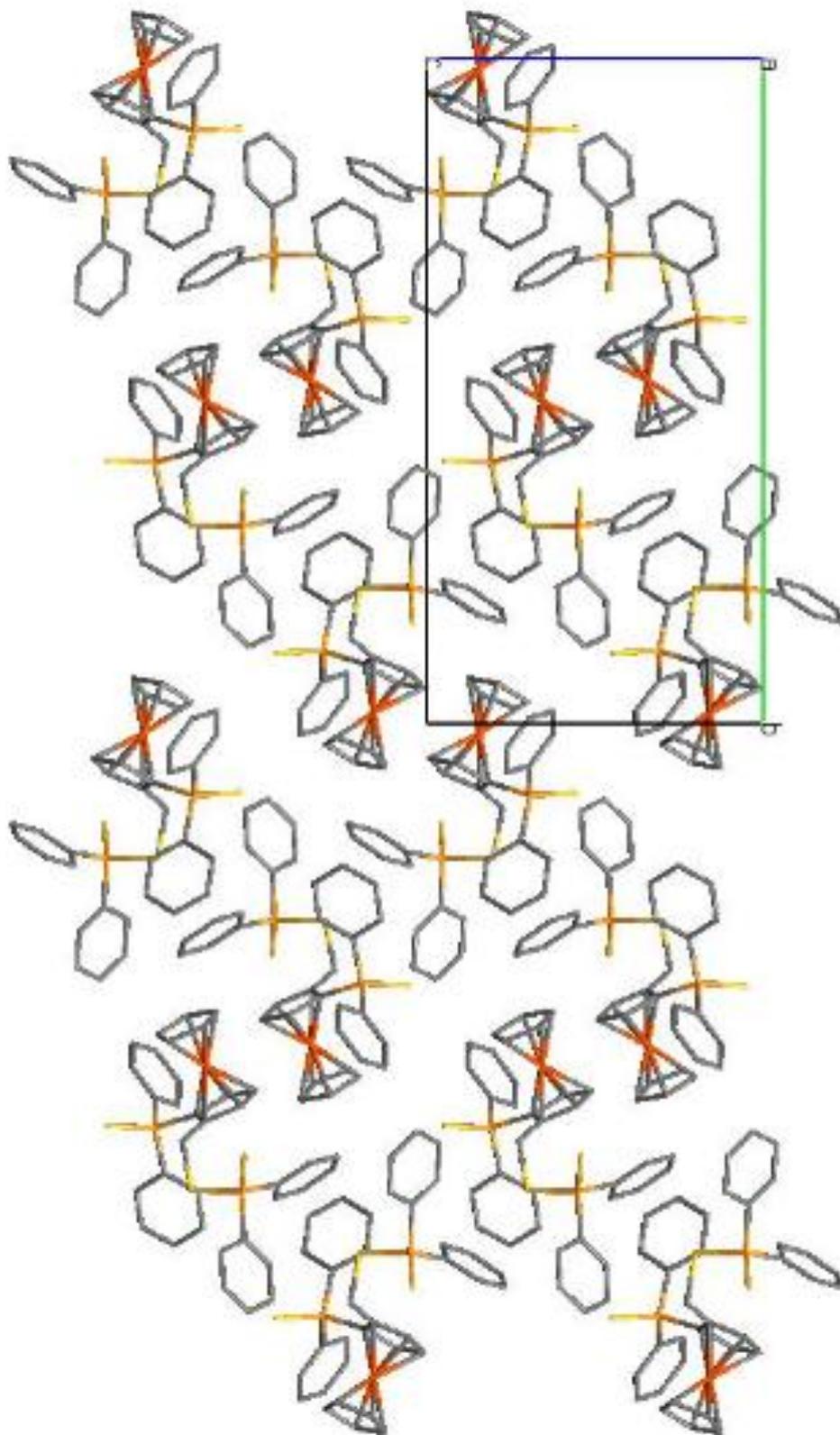


Figure -4- Projection de la structure sur le plan (bc)

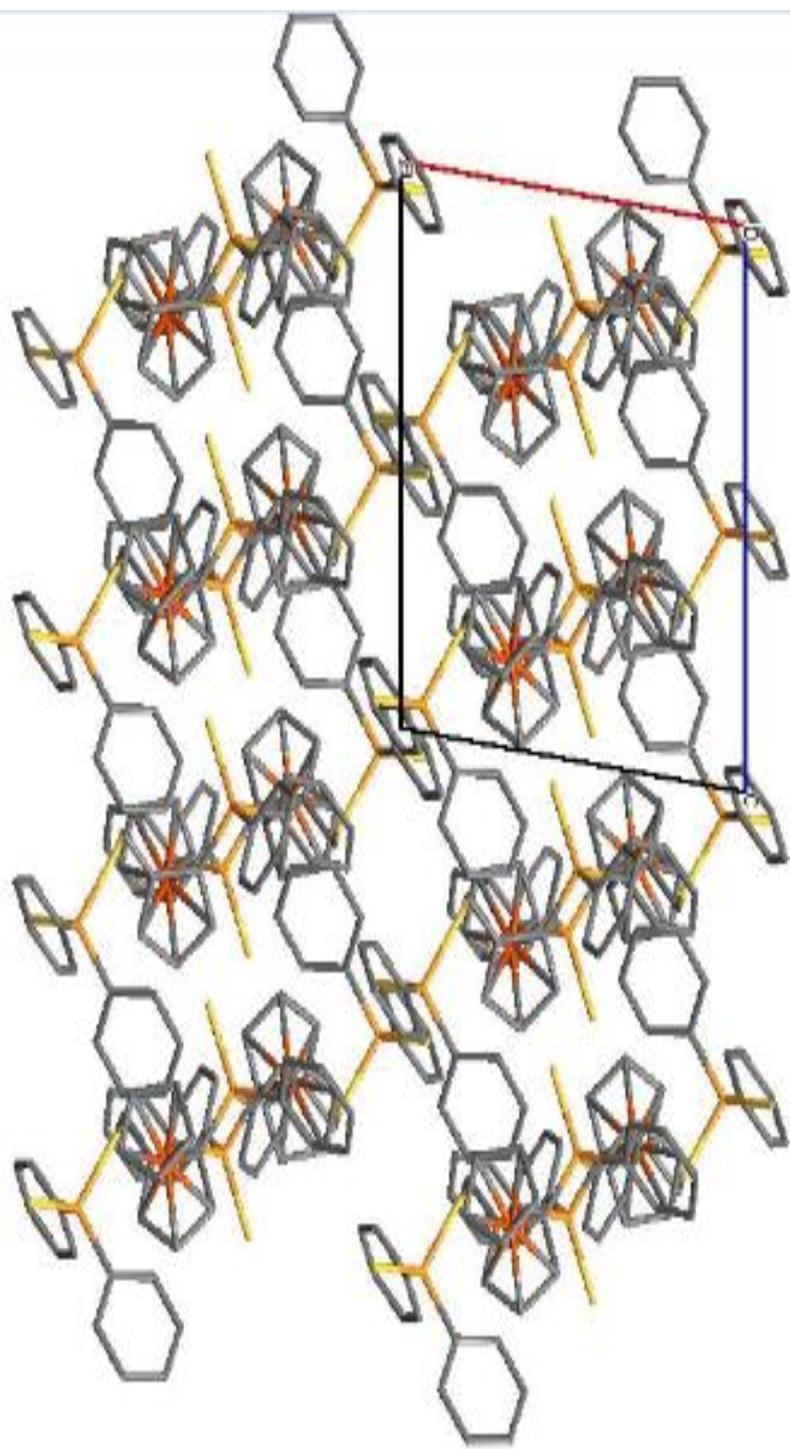


Figure -5- Projection de la structure sur le plan (ac)

IV -5 - Conclusion :

Un nouveau composé ferrocénique de chiralité planaire a été synthétisé par une voie non conventionnelle, mais s'avère être très prometteuse le thiophosphine dithiophosphino ferrocène de formule $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$. Il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/C$ du système monoclinique.

Les molécules forment des chaînes en hélices le long de l'axe c et s'alternent parallèlement à l'axe b. la structure est maintenue par des faibles liaisons hydrogène et interactions de type Van Der Waals.

La cohésion entre les différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène faible de types $CH...S$, $CH...π$ et $S...π$.

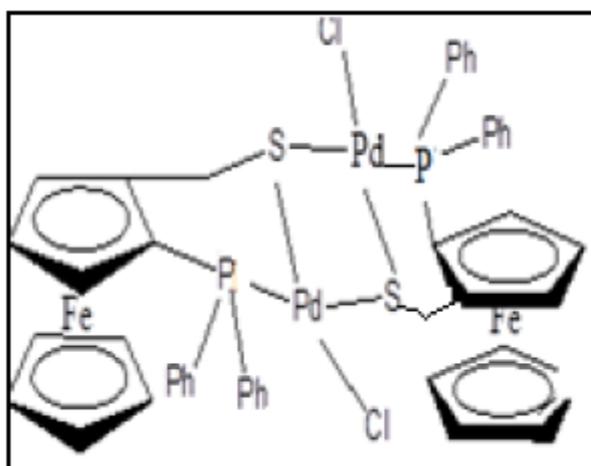
V- conclusion:

En conclusion nous pouvons dire qu'on a pu démontrer que notre synthèse nous a produit deux composés en même temps : le (R/S)-(2-diphenylthiophosphoryl) ferrocényl méthyle dimethylammonium diphenyldithiophosphate et le thiophosphine dithiophosphino Ferrocène, dont le premier est considéré comme une phase primaire pour l'obtention du deuxième, et qui cristallisent dans le même groupe d'espace $P 2_1/C$ du système monoclinique.

On note, que l'entreprise de l'étude structurale de ces ligands, a permis de confirmer l'existence des deux composés et de mettre en évidence un seul mode d'enchaînement des molécules par les éléments de symétrie du groupe d'espace : 2_1 et C .

Notons enfin que la cohésion cristalline dans les deux structures est assurée par les mêmes types d'interactions.

V - Synthèse et étude structurale du
dithionophosphine méthyle Ferrocène chlorure de
palladium



V – 1 - Introduction :

Depuis les années 70, les complexes cyclométallés à chiralité planaire ont été étudiés, le premier complexe cyclométallé à chiralité énantio-enrichi a été étudié par V.I Sokolov³⁴. Il s'agit d'une cycloplallation de la N, N-diméthyl,2-ferrocényléthylamine pro-chirale.

A la lumière des résultats obtenus, de nombreuses voies de recherche ont été explorées, dans le but de découvrir des applications pour les métallocycles à chiralité planaire scalémiques (non racémiques), en catalyse asymétrique homogène.

Les chélates de métaux de transition à chiralité planaire, sont considérés de bons catalyseurs chiraux par leurs capacités à induire une haute énantiosélectivité, en raison du rôle de la chiralité planaire dans les états de transitions.

Plusieurs complexes de palladium et de dérivés de diphenylphosphinoferrocènes ont déjà été synthétisés et leurs efficacités prouvées en substitution allylique par l'équipe toulousaine, ces complexes sont obtenus par addition du ligand approprié au précurseur de PdII approprié. Nous inspirant de leurs schémas de synthèse déjà élaborés, testés et validés. Pour cela, nous nous sommes engagés à synthétiser un nouveau complexe de palladium par ajout rapide de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ à notre pro ligand, sous forme racémique. Le complexe alors obtenu a été cristallisé dans du pentane et caractérisé par diffraction des RX.

V - 2 - Mode opératoire :

Nous avons suivie à cette étape, la méthode générale de désulfuration des thiophosphine décrite dans la littérature³⁵, où le ligand thiophosphine dithiophosphino Ferrocène, subi une désulfuration de la fonction phosphine, en présence d'un équivalent d'hexaméthylphosphinetriamide et à reflux de toluène toute la nuit. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie flash sous argon selon les étapes suivantes :

Dans un Schlenk, sous argon, sont introduits 60 mg (0.1 mmol) de (R/S)-1,2-diphenylphosphine, 2-((2-méthyle sulfinato)ferrocène) dans 6 ml de dichlorométhane distillé, la solution est refroidie à 0°C. Notre proligand (R/S)-1,2-diphénylphosphine, 2-((2-méthyl sulfitât) est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 67%, ensuite 33mg

(0.11mmol) de précurseur de palladium $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ dans 6ml de dichlorométhane distillé sont rajoutés,

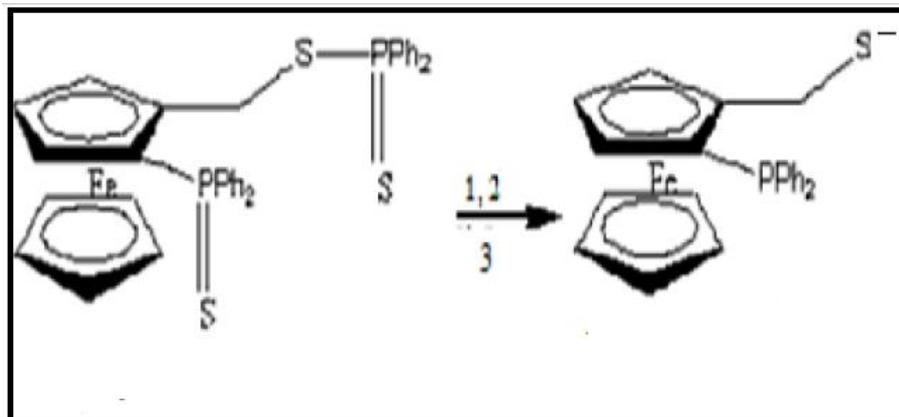


Schéma 1 : Synthèse du pro ligand

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

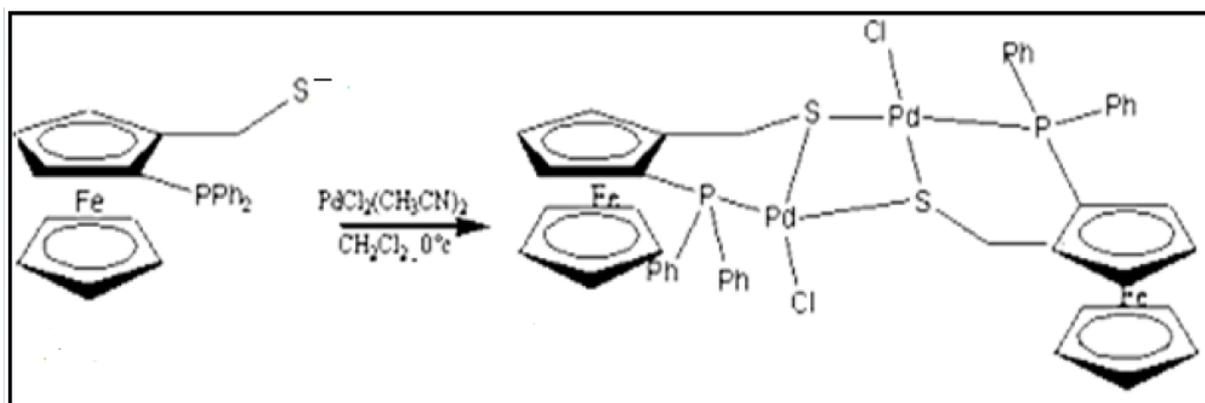


Schéma 2 : Synthèse du complexe

Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à 0°C. Après quelques jours, le complexe de palladium(II) dithionophosphine méthyle ferrocène chlorure de palladium est obtenu et cristallisé par diffusion lente dans le dichlorométhane et le pentane, sous forme de plaquettes bruns, assez stables à l'air libre. Les cristaux ont été sélectionnés et noyés dans une huile perfluorée pour les protéger de l'oxydation.

III- Etude cristallographique dithionophosphine méthyle ferrocène chlorure de palladium:

III - 1 - Enregistrement des intensités :

Un monocristal de dimensions (0,68×0,38×0,20) mm³ a été monté sur une plume et placé sous un courant d'azote froid, sur le diffractomètre Bruker APEX II, CCD²⁶ en utilisant la radiation monochromatique K α de Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 1.87 - 26.37°.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN²⁷ a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

120614 réflexions dans le domaine (h :-37→37 /k :-18→16 /l :-35→35), ont été enregistrées.

III.2.Résolution et affinement de la structure :

Sur les 120614 réflexions enregistrées, seulement 9856 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à 2 $\sigma(I)$, ont été pris pour la résolution et l'affinement de la structure.

La structure cristalline de ce composé a été résolue par le programme WinGX grâce auquel on a pu positionner les atomes de la structure (C, Fe, P, S, Pd, Cl). L'existence des densités d'électrons résiduels difficiles à modéliser expliqué par la contribution du solvant désordonnée, nous a conduit à utiliser l'option SQUEEZE du programme PLATON⁴⁰, pour se libérer de l'influence de ces derniers.

L'utilisation de cette option, 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 dichlorométhane et de pentane en désordre. En effet ces solvants ont été utilisés pour la cristallisation.

La contribution de ces deux solvants désordonnés, a été retirée après l'affinement de la structure en utilisant l'option citée dessus.

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été fixés géométriquement par la méthode de calcul, avec une longueur de liaisons C-H de 0.96Å dans les méthyles, de 0.97Å dans le méthylène et de 0.93 Å dans les cycles aromatiques avec une agitation thermique de

$U_{\text{iso}}(\text{H})$ de $1.2 U_{\text{eq}}$ pour les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques et une $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}$ pour les atomes d'hydrogène du méthyle.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs ont pris les valeurs suivantes : $R_2=4.95\%$ et $WR_1=8.40\%$ avec un GOF de 1.074 .

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans le tableau 1.

Les coordonnées atomiques suivies par leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques et les angles de liaisons sont consignés dans les tableaux 1, 3, 4, 5. respectivement.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin :

ORTEP³⁰, MERCURY³¹.

Tableau 1 : données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements structuraux du composé C₂₃H₂₀SPClPdFe.

1) Données cristallographiques :

Formule chimique: C₂₃H₂₀SPClPdFe

Masse moléculaire : 709.65 g/mole

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : C 2/c

Paramètres : a= 22.5734 Å ; b = 11.0824 Å ; c = 21.1091 Å

$$\beta = 105.653^\circ$$

Volume= 5084.69Å³

Z = 4

Densité : 1.455Mg /m³

Radiation : Mo K α

Longueur d'onde : 0.71073Å

Facteur d'absorption : 1.533 mm⁻¹

F(000) : 2224

Température : 180 K

Dimension du mono cristal (mm) : 0.68 0.38 0.20

Forme et couleur : Plaquette brun

2) Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre : BRUKER Apex II CCD

Limites de θ° : 1.87-26.37

Limites h, k, l : h :-37→37 /k :-18→16 /l :-35→35

Réflexion mesurées : 120614

Réflexion indépendantes : 12362

Réflexion I>2 σ (I) : 9856

3) Condition d'affinement : F²

R : 0.0840

RW : 0.0495

GOF : 1.0740

Nombre de paramètre : 253

III-3- Discussion:

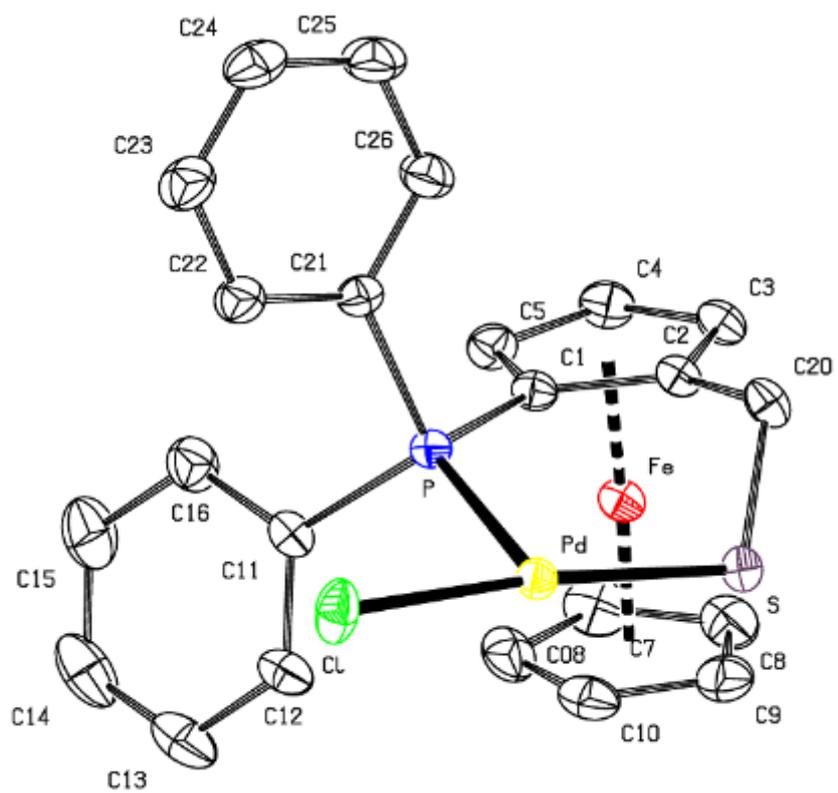


Figure-I- vue en perspective de l'unité asymétrique

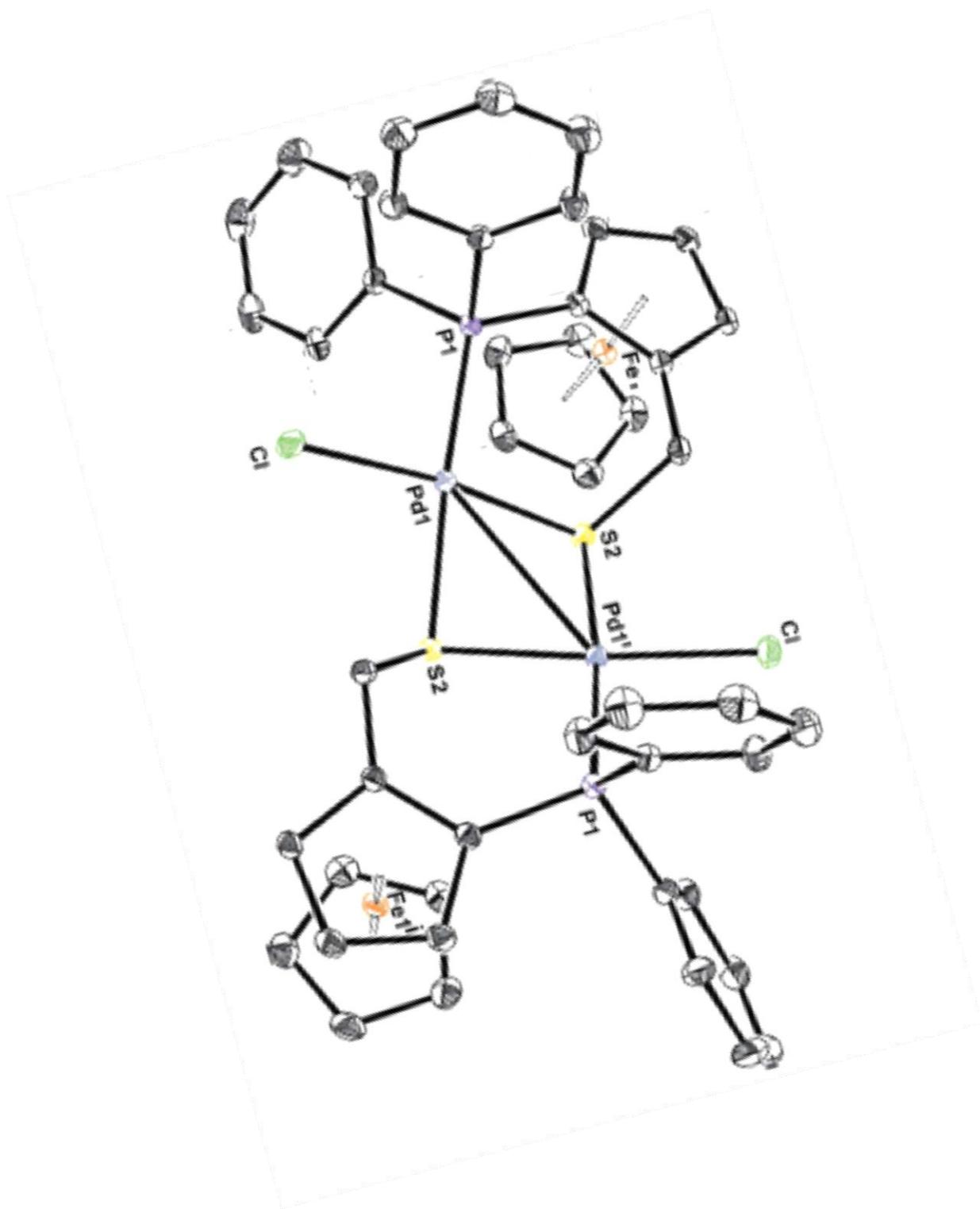


Figure -II- vue en perspective de la molécule

Ayant un centre de symétrie la molécule de dithionophosphine méthyle ferrocène chlorure de palladium, de formule brute $C_{46}H_{40}Cl_2P_2S_2Fe_2Pd_2$, présente une structure moléculaire constitué par deux éléments structuraux de base, de formule chimique $C_{23}H_{20}PSClPdFe$ et qui présentent une forme tridimensionnel, dont l'unité asymétrique peut être envisagée en la considérons comme constituée par trois entités.

Un ferrocène di substitué par un diphenyle phosphine en position (1) et par un méthyle thiopalladium chlorure en position (2)

L'étude géométrique peut être alors focalisée autour de ces trois éléments.

Une vue en perspective de la molécule obtenue à l'aide du programme Ortep³⁰, est donnée sur la FigureII.

Dans la limite des erreurs expérimentales, les caractéristiques géométriques des cycles penta et des cycles phényle ne présentent aucune particularité. Les longueurs de liaisons C-C présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes de 1.425Å dans les cycles pentadiènes, et de 1.389Å dans les cycles phényles. Ces valeurs sont presque égales entre elles et comparables à celles observées dans la littérature, de 1.421 Å et de 1.385 Å³⁷, respectivement.

Les longueurs de liaisons P - C_{pentadiene} et P - C_{phenyle} de 1.797 Å et de 1.82 Å sont comparables à celles trouvé dans la littérature, de 1.800Å et de 1.816Å³⁸.

La liaison C₂-C₂₀ de 1.488 Å est proche de la gamme de 1.464Å³³.

Il faut noter que les longueurs de liaisons, S-Pd, Pd-Cl et P-Pd, de 2.276 Å, de 2.340 Å et de 2.278 Å respectivement, sont comparables à celles trouvées dans la littérature de 2.307Å, de 2.310 Å et de 2.231 Å³¹.

Les angles intra cycliques restent voisins aux valeurs standards de 107,96° pour les cycles pentadiène et de 120.05° pour les cycles phényles de 108°³⁸ et de 120°³⁸. Par ailleurs, les angles extra cycliques C₂₁P₁C₁₁ et C₁P₁C₁₁, de 105.1° et de 103.0°, respectivement sont probablement des conséquences des liaisons hydrogène (tableau 7).

Dans la molécule les deux atomes métalliques présentent une géométrie plan carrée légèrement distordue. Il s'agit d'un complexe dinucléaire avec les métaux pontés par l'atome de soufre du ligand. La figure3, montre le cycle Pd-S qui se présente sous forme d'un

papillon, la charnière étant l'axe métal-métal distant de 3.248Å et l'angle entre les deux ailes est de 78.61°.

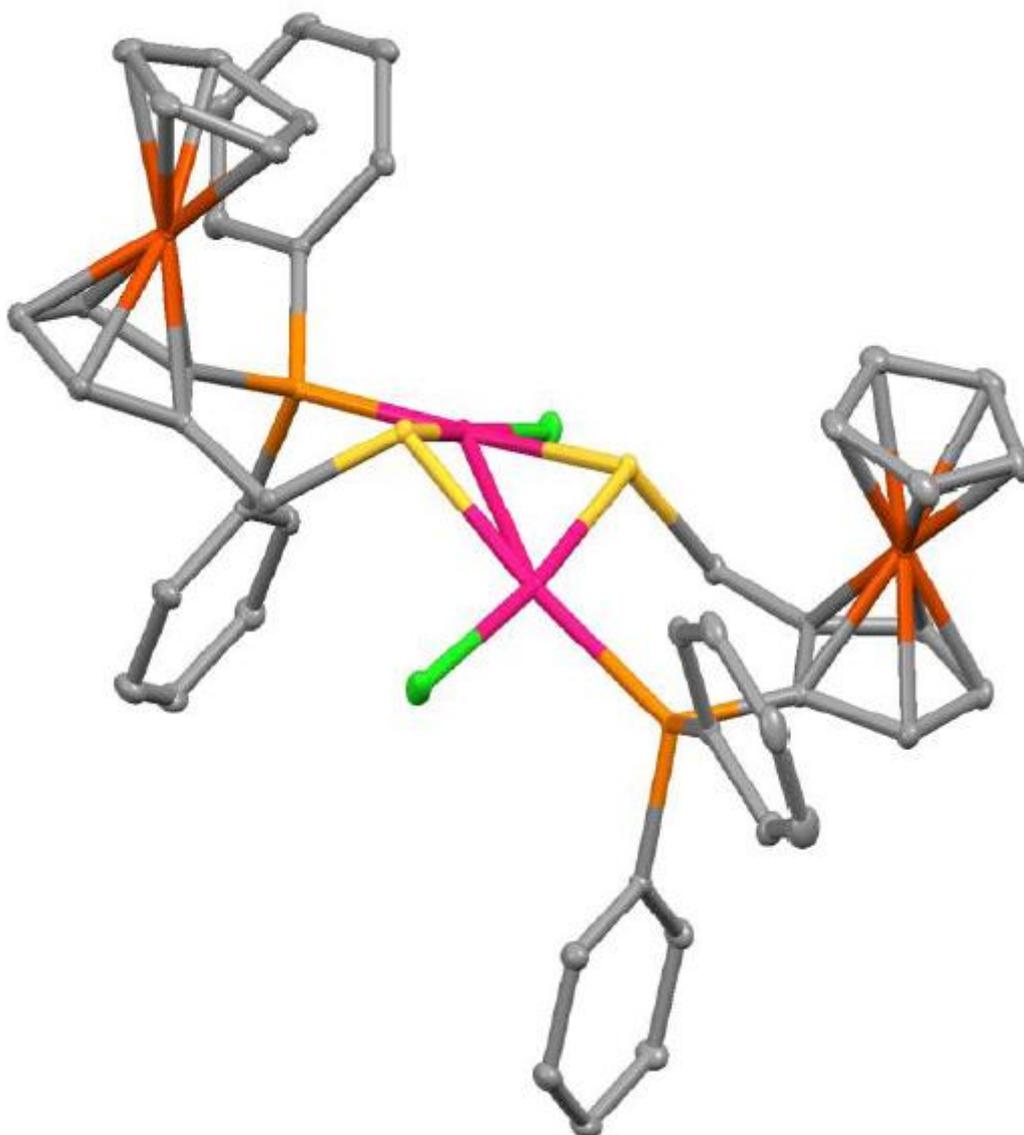


Figure -3- Vue en perspective de la molécule

III-4- Description de la structure :

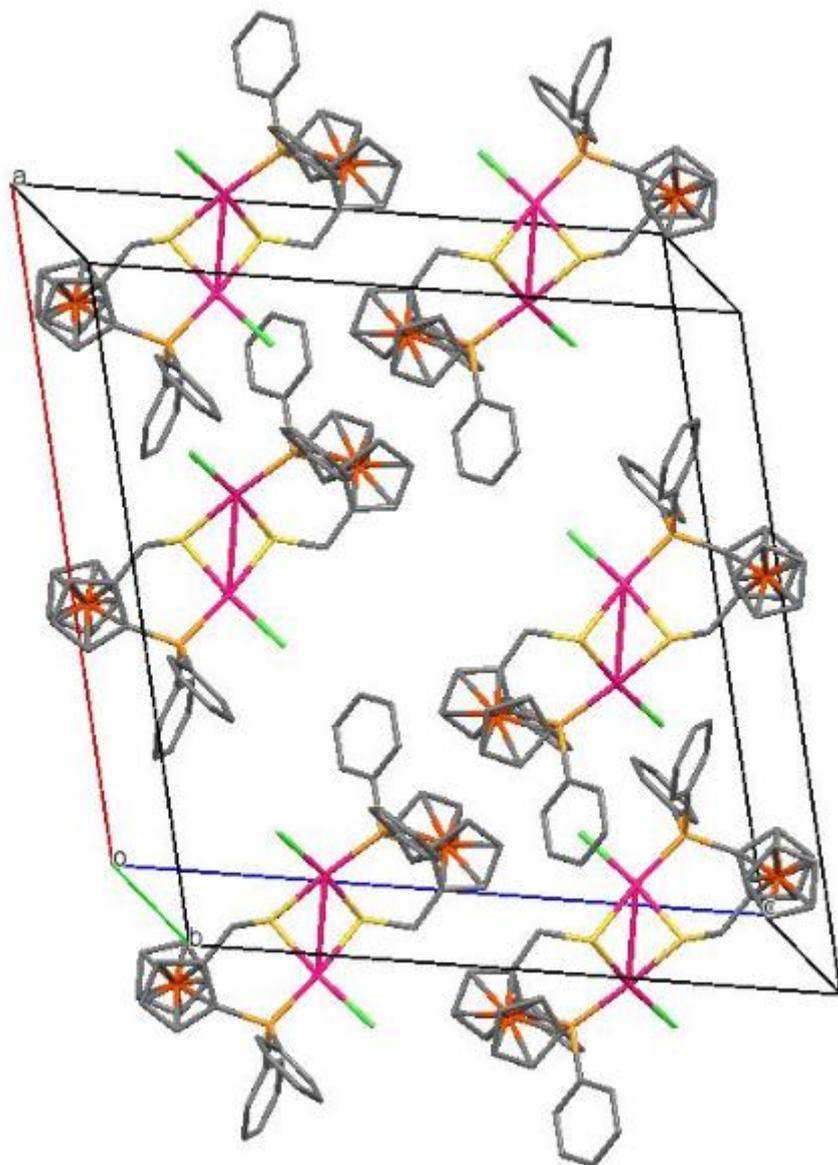


Figure -4- Vue stéréoscopique des quatre molécules de la maille élémentaire

L'organisation géométrique de la présente structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules de $C_{23}H_{20}SPPdClFe$, qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie du groupe spatial $C_{2/c}$, où toutes les molécules occupent les positions spéciales, dans la maille cristalline situé à 0 et $\frac{1}{2}$ suivant l'axe a, à $\frac{1}{2}$ suivant l'axe b et à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ suivant l'axe c.

Les projections de la structure sur les plans (ab) et (ac), représentées sur les figures 5,6 permettent de s'en rendre compte.

La Centro symétrie du groupe spatial est confirmée par l'existence des centres de symétrie.

La vue stéréoscopique de la maille élémentaire, est représentée sur la figure 4.

Dans l'édifice cristallin, l'organisation de l'empilement Centro symétrique, se fait selon l'ensemble des molécules, qui s'enroulent classiquement autour des axes binaires, situés à $(0\ 0\ \frac{1}{4})$ $(0\ 0\ \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{4})$, parallèlement à la direction de l'allongement moléculaire, formant ainsi, des chaînes le long de l'axe b, figure 6.

Par action des plans de glissement de type c, situés à 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b, ces chaînes se développent le long de cet axe, formant ainsi des couches infinies sensiblement parallèles au plan (bc). L'orientation générale des molécules, est grosso-modo parallèle à la rangée [101].

L'arrangement tridimensionnel des molécules, peut donc se décrire comme des couches parallèles et infinies, s'étendant le long de chaque plan de glissement. Le réseau tridimensionnel ainsi formé, ménage des tunnels, qui se propagent le long de l'axe c et au milieu de la maille.

L'examen des distances intermoléculaires, montre que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par interactions de type van der Waals. Ces derniers sont nombreux, du fait de la centro symétrie de l'organisation moléculaire et expliquent la densité relativement importante.

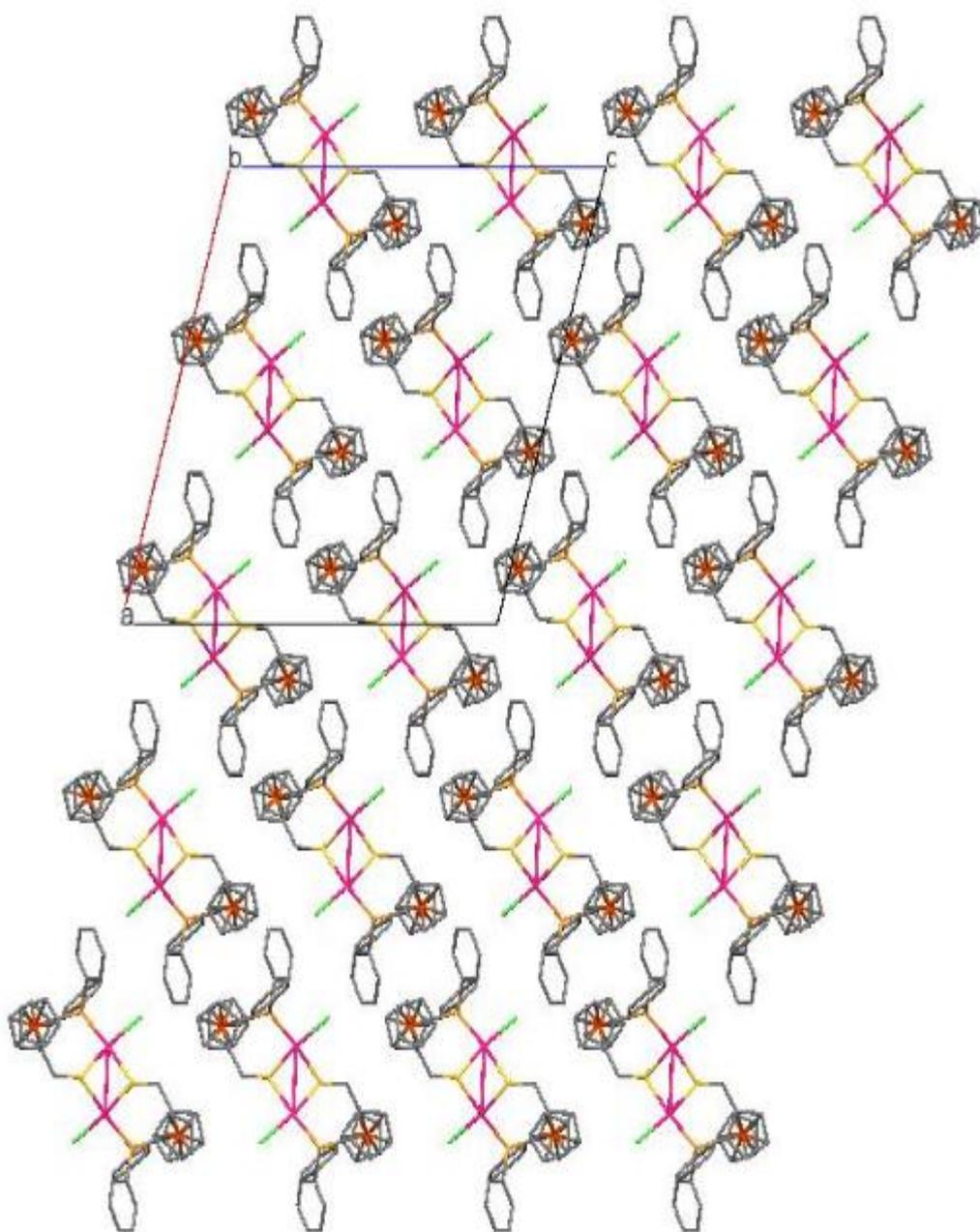


Figure -5- Projection de la structure sur le plan (ac)

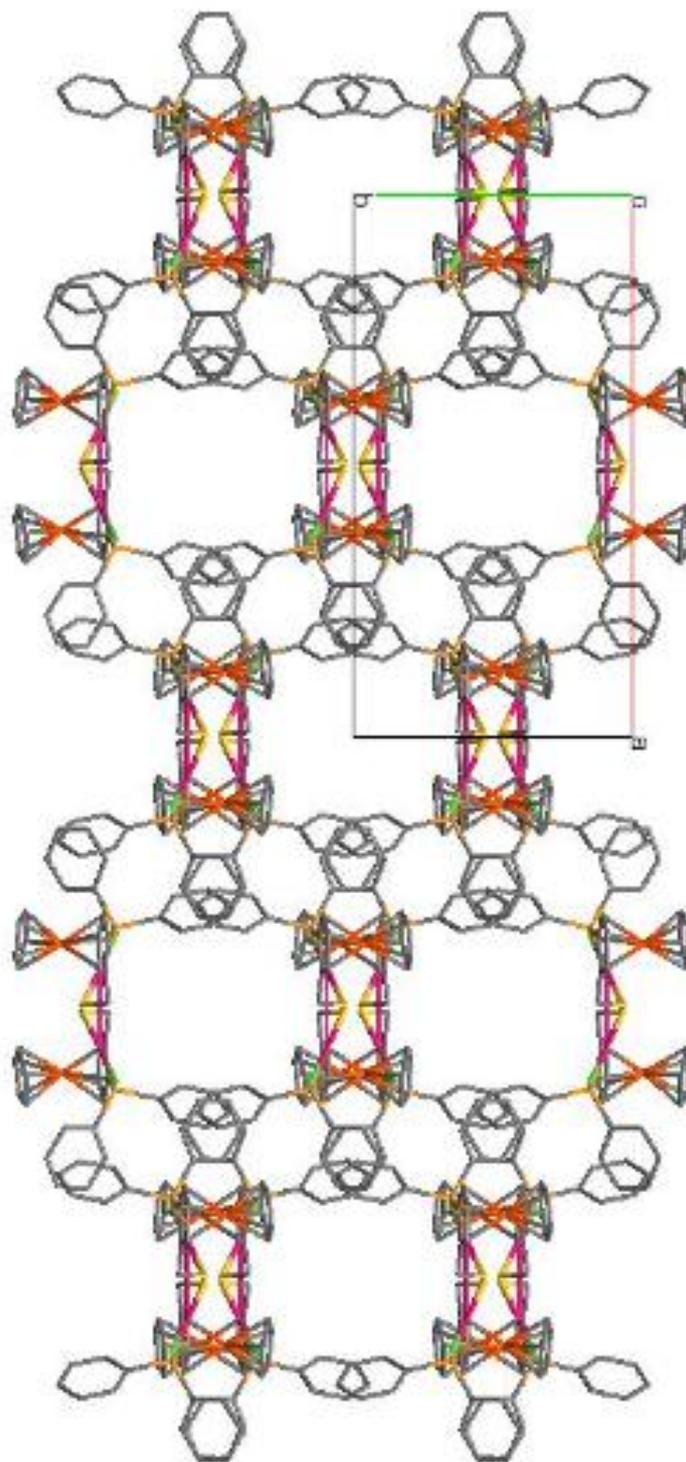


Figure -6- Projection de la structure sur le plan (ab)

IV-CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre, nous avons synthétisé un nouveau complexe ferrocène catalysé par l'atome de palladium le dithionophosphine methyl ferrocène chlorure de palladium de formule générale de $C_{46}H_{40}Cl_2P_2S_2Fe_2Pd_2$.

Nous avons également déterminé la structure cristalline de ce complexe à partir des données de diffraction des rayons X sur un monocristal.

Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/c}$ du système monoclinique où toutes les molécules occupent les positions spéciales, dans la maille cristalline situé à 0 et $\frac{1}{2}$ suivant l'axe a, à 0 et $\frac{1}{2}$ suivant l'axe b et à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ suivant l'axe c.

La disposition des molécules forme des chaînes le long de l'axe b et de l'axe a, qui s'alternent parallèlement à l'axe c.

La cohésion entre les différentes molécules est assurée par des interactions de types Van Der Waals.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la synthèse et l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal de deux nouveaux ligands ferrocéniques de chiralité planaire de type (P, N) et (P,S) substitué en position 1,2 et leurs proligands ont été catalysé avec le précurseur palladium II.

Le premier composé ferrocénique le (2-diphénylthiophosphoryl) ferrocényl methyl dimethylammonium diphenyldithiophosphinate de formule $[C_{25}H_{26}PSNFe]^+[C_{12}H_{10}PS_2]^-$ cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/C$ (N°14) du système monoclinique avec les paramètres de maille: $a = 14.7800$ (3) Å ; $b = 18.3770$ (3) Å ; $c = 13.6318$ (3) et $\beta = 112.557$. Le nombre de motif est de $Z=4$.

En réalité, ce ligand ferrocénique est un produit intermédiaire pour notre deuxième composé, le ligand thiophosphine dithiophosphino ferrocène de formule $C_{35}H_{30}S_3P_2Fe$ et qui cristallise dans le même groupe d'espace $P 2_1/C$ du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants: $a = 10.7284$ Å ; $b = 23.9422$ Å ; $c = 12.0949$ et $\beta = 97.311$. Le nombre de motif est de $Z=4$.

Les deux composés forment des chaînes en hélices le long de l'axe c et s'alternent parallèlement à l'axe b.

Nous avons obtenu un troisième composé qui est le dithionophosphine methyl ferrocène chlorure de palladium par une désulfuration de la fonction phosphine de notre deuxième composé ferrocénique, ce troisième ligand est de formule générale $C_{23}H_{20}SPPdClFe$. Il cristallise dans le groupe d'espace $C 2/C$, du système monoclinique avec les paramètres de maille: $a = 22.5734$ Å ; $b = 11.0824$ Å ; $c = 21.1091$ Å et $\beta = 105.653$ avec un nombre de motif $Z=4$.

Notons enfin, que ce travail nous a permis de nous familiariser avec l'outil informatique à travers l'interface WingX³⁹, qui permet d'effectuer la résolution structurale et les deux logiciels de dessin pour les illustrations graphiques, Ortep³⁰ et Mercury³¹.

En perspective nous intéressons à divers ligands ferrocéniques de chiralité planaire (type P, O; P, S; P, P; P, NHC...), et leur coordination avec différents métaux de transition prisés en catalyse asymétrique (Pd, Rh, Ir, Pt) afin d'évaluer leur potentiel catalytique notamment en substitution allylique, methocarbonylation asymétrique, couplage de Suzuki, et relever de nouveaux challenges en catalyse asymétriques.

References:

- [1] M. Peruzzini and L. Gonsalvi(eds)(2011).Phosphorus Compounds, Catalysis by Metal Complexes.Springer Science+Business Media B.V3:1-29.
- [2] C.J.Richards,A.J. Locke (1998) Recent advances in the generation of non racemic ferrocene derivatives and their application to asymmetric synthesis. *Tetrahedron Asymmetry* 9:2377-2407
- [3] Togni A (1996) Planar-chiral ferrocenes: synthetic methods and applications. *AngewChemInt Ed* 35:1475-1477
- [4] M.Sawamura , Y.Nakayama ,T. Kato (1995) Gold(I)-catalized asymmetric aldol reaction of N-methoxy-N-methyl-alpha-isoacetamide (alpha-isocyanoWeinreb amide)-an efficient synthesis of optically-active beta-hydroxy-alpha-amino aldehydes and ketones. *J OrggChem* 60:1727-1732
- [5] R.Kuwano, T.Uemura, M.Saitoh,Y.Ito (1999) Synthesis of a trans-chelating chiral diphosphine ligand with only planar chirality and its application to asymmetric hydroxylation of ketones. *Tetrahedron Lett* 40:1327-1330
- [6] Blaser H-U (2002) the chiral switch of (S)-metolachlor:a personal account of an industrial odyssey in asymmetric catalysis. *Advance Synth Catal* 344:17-31
- [7] Ireland T, Grosseheimann G, Wiesser-Jeunesse C, Knoche P(1999) Ferrocenyl ligands with two phosphanyl substituents in the alpha, epsilon positions for the transition metal catalyzed asymmetric hydrogenation of functionalized double bonds. *AngewChemInt Ed* 38:3212-3215
- [8] Spindler F, Malan C, Lotz M, Kesselgruber M, Pittelkow U, Rivas-Nass A, Briel O, Blaser HU (2004) Modular chiral ligands: the profiling of the Mandyphos and Taniaphos ligand families. *Tetrahedron asymmetry* 15:2299-2306
- [9] Sturm T, Weissensteiner W, Spindler F (2003) A novel class of ferrocenyl-aryl-based diphosphine ligands for Rh- and Ru-catalyzed enantioselective hydrogenation. *Adv SynthCatal* 345:160-164

- [10] McManus A, Guiry PJ (2004) Recent developments in the application of oxazoline-containing ligands in asymmetric catalysis. *Chem Rev* 104:4151-4202
- [11] Schnyder A, Hintermann, Togni A (1995) Strong electronic effects on enantioselectivity in rhodium-catalyzed hydroborations with novel pyrazol-containing ferrocenyl ligands. *AngewChemInt Ed* 34:931-933
- [12] Sutcliffe OB, Bryce MR (2003) Planar chiral 2-ferrocenyloxazolines and 1,1'-bis(oxazoliny)ferrocenes-syntheses and application in asymmetric catalysis. *TetrahedroAsymmetr* 14:2297-2325
- [13] Cabrera S, Mancheno OG, Arrayas RG, Alonso I, Mauleon P, Carretero JC (2006) Sulfenylphosphinoferrocenes: novel planar chiral ligands in enantioselective catalysis. *Pure ApplChem* 78:257-265
- [14] Hu XP, Zheng Z (2005) Practical Rh (I)-catalysed asymmetric hydrogenation of β -(acylamino) acrylates using a new unsymmetrical hybrid ferrocenylphosphine-phosphoramidite ligand: crucial influence of an N-H Proton in the ligand. *Org Lett* 7:419-422
- [15] Kuwano R, Kaneda K, Ito T, Sato K, Kurokawa T, Ito Y (2004) Highly enantioselective synthesis of chiral 3-substituted indolines by catalytic asymmetric hydrogenation of indoles. *Org Lett* 6:2213-2215
- [16] Kloetzing RJ, Lotz M, Knochel P (2003) New P,N-ferrocenyl ligands for Rhodium-catalyzed hydroboration and palladium-catalyzed allylic alkylation. *TetrahedronAsymmetr* 14:255-264
- [17] Sadow AD, Togni A (2005) Enantioselective addition of secondary phosphines to methacrylonitrile: catalysis and mechanism. *J Am Chem Soc* 127 :17012-17024
- [18] Tu T, Deng W-P, Hou X-L, Dai L-X, Dong X-W (2003) The regioselectivity of the asymmetric intermolecular Heck reaction with planar chiral diphosphineoxazolineferrocenyl ligands. *ChemEur J* 9:3073-3081
- [19] Tu T, Hou X-L, Dai L-X (2003) Highly regio- and enantioselective Heck reaction of N-methoxycarbonyl-2-pyrroline with planar chiral diphosphineoxazolineferrocenyl ligands. *Org Lett* 5:3651-3653

- [20] Garcia Mancheno O, Gomez Arrayas R, Carretero J-C (2005) Palladium complexes of chiral planar 1-phosphino-2-sulfonylferrocene as efficient catalyst in enantioselective Diels-Alder reactions. *Organometallics* 24:557-561
- [21] Garcia Mancheno O, Gomez Arrayas R, Carretero J-C (2004) Chiral copper complexes of phosphine sulfonylferrocenes as efficient catalysts for enantioselective formal AzaDiels-Alder reactions of N-sulfonyl imines. *J Am Chem Soc* 126:456-457
- [22] Blaser H-U, Brieden W, Pugin B, Spindler F, Studer M, Togni A (2002) Solvias Josiphos ligands: from discovery to technical applications. *Top Catal* 19:3-16
- [23] 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
- [24] Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2006). *J. Organomet. Chem.* 691, 2297±2310.
- [25] (a) V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, (1995), 500, 299.
- [26] Bruker (2013). APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [27] L.J.Farrugia. (1999).*J.Appl.Cryst.* 32, 837-838
- [28] Philippe, E., Manoury, E. & Daran, J.-C. (2012). *Acta Cryst.* E68, m799–m800.
- [29] Oxford Diffraction (2010). CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
- [30] A. L. Spek, *J. Appl, Crystallogr*, 36, 7, 2003.
- [31] Malacea, R., Daran, J.-C., Duckett, S. B., Dunne, J. P., Manoury, E., Poli, R. & Withwood, A. C. (2006). *Dalton Trans.* pp. 3350–3359.
- [32] Routaboul, L., Vincendeau, S., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2005). *Tetrahedron Asymmetry*, 16, 2685–2690.
- [33] 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.
- [34] (a) V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, (1995), 500, 299.

[35] shelxs-97- program for crystal structure solution (release 97-2). g. m sheldrick, institut für anorganische chemie der universität, tammanstrasse 4, d-3400 göttingen, germany, (1998).

[36] burla, m. c., camalli, m., carrozzini, b., cascarano, g. academic press. l., giacovazzo, c., polidori, g. & spagna, r. (2003). j.

[37] Mateus, N., Routaboul, L., Daran, J.-C. & Manoury, E. (2006). J. Organomet. Chem. 691, 2297±2310.

[38] Le Roux, E., Malacea, R., Manoury, E., Poli, R., Gonsalvi, L. & Peruzzini, M. (2007). Adv. Synth. Catal. 349, 1064±1073.

[39] farrugia, l. j. (1999). j. appl. cryst. 32, 837–838

[40] Spek, A. L. (2009). Acta Cryst. D65, 148–155.

Annex 1

Tableau 3:

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	
Fe	0.392119 (19)	0.204177 (14)	0.56328 (2)	0.02448 (8)	
P2	0.69252 (3)	0.07838 (3)	0.91598 (4)	0.02212 (11)	
S3	0.58591 (4)	0.13496 (3)	0.93493 (4)	0.03192 (12)	
S2	0.65397 (3)	-0.00509 (3)	0.81406 (4)	0.02803 (11)	
P1	0.19098 (3)	0.09055 (3)	0.44869 (4)	0.02075 (10)	
S1	0.12045 (4)	0.12818 (3)	0.53349 (4)	0.03111 (12)	
N	0.42535 (11)	0.00515 (8)	0.74754 (12)	0.022	
C16	0.13080 (13)	-0.04824 (11)	0.47999 (15)	0.0277 (4)	
H16	0.0861	-0.0245	0.5046	0.033*	
C40	0.40500 (16)	-0.01684 (12)	0.84235 (16)	0.0344 (5)	
H40A	0.4423	-0.0611	0.8689	0.052*	
H40B	0.3303	-0.0240	0.8255	0.052*	
H40C	0.4301	0.0212	0.8903	0.052*	
C46	0.78565 (16)	-0.02963 (12)	1.06547 (16)	0.0328 (5)	
H46	0.7553	-0.0632	1.0154	0.039*	
C11	0.19064 (12)	-0.00798 (10)	0.44189 (13)	0.0211 (4)	
C20	0.37109 (14)	0.07374 (10)	0.69976 (14)	0.0238 (4)	
H20A	0.3942	0.1126	0.7477	0.029*	
H20B	0.2953	0.0676	0.6818	0.029*	
C5	0.37205 (13)	0.13720 (11)	0.43590 (15)	0.0254 (4)	
H5	0.3426	0.1494	0.3660	0.031*	
C12	0.25432 (13)	-0.04453 (11)	0.40491 (14)	0.0246 (4)	
H12	0.2954	-0.0186	0.3782	0.030*	
C43	0.88586 (16)	0.06730 (13)	1.22573 (16)	0.0370 (5)	
H43	0.9179	0.1005	1.2759	0.044*	
C42	0.82710 (15)	0.09296 (12)	1.12573 (16)	0.0313 (4)	
H42	0.8226	0.1428	1.1139	0.038*	
C13	0.25827 (14)	-0.12002 (11)	0.40687 (15)	0.0290 (4)	
H13	0.3012	-0.1442	0.3806	0.035*	
C31	0.76907 (14)	0.13977 (11)	0.87511 (14)	0.0261 (4)	
C30	0.40539 (16)	-0.05549 (11)	0.67063 (16)	0.0332 (5)	
H30A	0.4409	-0.0991	0.7021	0.050*	
H30B	0.4324	-0.0406	0.6223	0.050*	
H30C	0.3305	-0.0645	0.6395	0.050*	
C45	0.84364 (18)	-0.05479 (13)	1.16618 (18)	0.0418 (5)	
H45	0.8478	-0.1046	1.1786	0.050*	
C15	0.13565 (15)	-0.12381 (12)	0.48250 (17)	0.0336 (5)	
H15	0.0944	-0.1500	0.5088	0.040*	
C3	0.48486 (13)	0.11752 (10)	0.60573 (15)	0.0262 (4)	
H3	0.5519	0.1154	0.6630	0.031*	
C41	0.77599 (13)	0.04444 (10)	1.04481 (14)	0.0235 (4)	

C32	0.85904 (15)	0.11567 (13)	0.87669 (16)	0.0340 (5)	
H32	0.8844	0.0698	0.9011	0.041*	
C1	0.31990 (13)	0.11087 (10)	0.49863 (13)	0.0204 (3)	
C22	0.13416 (17)	0.08540 (13)	0.22642 (16)	0.0354 (5)	
H22	0.1533	0.0365	0.2340	0.043*	
C26	0.11400 (17)	0.19900 (12)	0.30054 (16)	0.0347 (5)	
H26	0.1175	0.2280	0.3532	0.042*	
C14	0.19977 (16)	-0.15941 (12)	0.44703 (16)	0.0336 (5)	
H14	0.2042	-0.2099	0.4498	0.040*	
C2	0.39058 (13)	0.09880 (9)	0.60501 (14)	0.0210 (4)	
C34	0.88187 (19)	0.22998 (15)	0.80367 (18)	0.0450 (6)	
H34	0.9238	0.2585	0.7808	0.054*	
C24	0.06838 (17)	0.18837 (14)	0.11326 (17)	0.0391 (5)	
H24	0.0445	0.2100	0.0517	0.047*	
C21	0.14304 (13)	0.12652 (11)	0.31450 (14)	0.0247 (4)	
C35	0.7927 (2)	0.25397 (13)	0.80145 (19)	0.0439 (6)	
H35	0.7674	0.2997	0.7765	0.053*	
C44	0.89366 (16)	-0.00655 (14)	1.24554 (17)	0.0394 (5)	
H44	0.9304	-0.0240	1.3087	0.047*	
C4	0.47319 (14)	0.14112 (11)	0.50262 (16)	0.0292 (4)	
H4	0.5326	0.1591	0.4871	0.035*	
C23	0.09664 (19)	0.11666 (14)	0.12585 (17)	0.0423 (5)	
H23	0.0925	0.0879	0.0727	0.051*	
C25	0.07716 (18)	0.22968 (13)	0.20017 (18)	0.0411 (5)	
H25	0.0584	0.2786	0.1922	0.049*	
C36	0.73680 (17)	0.20882 (11)	0.83774 (17)	0.0347 (5)	
H36	0.6723	0.2257	0.8373	0.042*	
C33	0.91484 (16)	0.16110 (15)	0.84058 (17)	0.0428 (6)	
H33	0.9794	0.1445	0.8409	0.051*	
C9	0.33820 (18)	0.26636 (12)	0.6537 (2)	0.0432 (6)	
H9	0.2937	0.2490	0.6879	0.052*	
C8	0.44090 (19)	0.27244 (13)	0.6910 (2)	0.0450 (6)	
H8	0.4901	0.2608	0.7577	0.054*	
C7	0.4663 (2)	0.29978 (13)	0.6087 (2)	0.0514 (7)	
H7	0.5396	0.3079	0.6148	0.062*	
C6	0.3794 (2)	0.31127 (13)	0.5201 (2)	0.0539 (7)	
H6	0.3764	0.3330	0.4585	0.065*	
C10	0.2997 (2)	0.29003 (12)	0.5481 (2)	0.0512 (7)	
H10	0.2245	0.2910	0.5043	0.061*	
H	0.4909 (14)	0.0153 (14)	0.7698 (18)	0.050*	

Tableau : 4

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe	0.01856(12)	0.01905(14)	0.03588(17)	-0.00133 (9)	0.01051(11)	0.00319(11)
P2	0.01551(18)	0.0259 (2)	0.0245 (3)	-0.00076(16)	0.00710(17)	0.00071(19)
S3	0.0227 (2)	0.0372 (3)	0.0382 (3)	0.00687 (18)	0.0143 (2)	0.0034 (2)
S2	0.01759(19)	0.0320 (3)	0.0321 (3)	-0.00185(17)	0.00683(18)	-0.0062 (2)
P1	0.01328(18)	0.0243 (2)	0.0248 (2)	0.00254 (15)	0.00747 (17)	0.00254 (19)
S1	0.0235 (2)	0.0362 (3)	0.0397 (3)	0.00706 (18)	0.0188 (2)	0.0018 (2)
N	0.016	0.022	0.027	0.000	0.006	0.006
C16	0.0157 (7)	0.0341 (11)	0.0332 (11)	-0.0011 (7)	0.0094 (7)	0.0039 (9)
C40	0.0288 (9)	0.0386 (12)	0.0372 (12)	-0.0009 (8)	0.0142 (9)	0.0117 (10)
C46	0.0273 (9)	0.0290 (11)	0.0380 (12)	0.0025 (8)	0.0079 (8)	0.0004 (9)
C11	0.0130 (7)	0.0246 (9)	0.0230 (9)	0.0006 (6)	0.0037 (6)	0.0015 (7)
C20	0.0188 (7)	0.0239 (9)	0.0284 (10)	0.0033 (6)	0.0087 (7)	0.0038 (8)
C5	0.0178 (7)	0.0301 (10)	0.0291 (10)	0.0020 (7)	0.0098 (7)	0.0044 (8)
C12	0.0172 (7)	0.0293 (10)	0.0263 (10)	-0.0014 (7)	0.0073 (7)	-0.0019 (8)
C43	0.0240 (9)	0.0496 (14)	0.0299 (11)	-0.0059 (9)	0.0021 (8)	-0.0030 (10)
C42	0.0257 (9)	0.0315 (11)	0.0339 (11)	-0.0039 (8)	0.0083 (8)	-0.0011 (9)
C13	0.0231 (8)	0.0297 (10)	0.0315 (11)	0.0016 (7)	0.0076 (8)	-0.0055 (8)
C31	0.0225 (8)	0.0309 (10)	0.0254 (10)	-0.0069 (7)	0.0098 (7)	-0.0031 (8)
C30	0.0319 (10)	0.0225 (10)	0.0387 (12)	0.0013 (8)	0.0062 (9)	0.0019 (9)
C45	0.0366 (11)	0.0336 (12)	0.0499 (14)	0.0088 (9)	0.0108 (10)	0.0110 (11)
C15	0.0244 (9)	0.0329 (11)	0.0425 (13)	-0.0060 (8)	0.0118 (9)	0.0052 (9)
C3	0.0149 (7)	0.0262 (10)	0.0351 (11)	0.0011 (6)	0.0070 (7)	0.0039 (8)
C41	0.0157 (7)	0.0283 (10)	0.0274 (10)	-0.0005 (6)	0.0094 (7)	0.0006 (8)
C32	0.0219 (8)	0.0447 (13)	0.0350 (12)	-0.0037 (8)	0.0102 (8)	0.0006 (10)
C1	0.0149 (7)	0.0201 (8)	0.0254 (9)	0.0017 (6)	0.0067 (7)	0.0011 (7)
C22	0.0336 (10)	0.0381 (12)	0.0333 (12)	0.0101 (9)	0.0114 (9)	0.0037 (9)
C26	0.0337 (10)	0.0318 (11)	0.0333 (12)	0.0034 (8)	0.0068 (9)	0.0032 (9)
C14	0.0319 (10)	0.0244 (10)	0.0385 (12)	-0.0036 (8)	0.0068 (9)	-0.0007 (9)
C2	0.0151 (7)	0.0176 (8)	0.0287 (10)	-0.0001 (6)	0.0067 (7)	0.0014 (7)
C34	0.0432 (12)	0.0525 (15)	0.0433 (14)	-0.0256 (11)	0.0211 (11)	-0.0084 (12)
C24	0.0293 (10)	0.0505 (14)	0.0327 (12)	0.0001 (9)	0.0065 (9)	0.0143 (10)
C21	0.0127 (7)	0.0310 (10)	0.0288 (10)	0.0011 (6)	0.0062 (7)	0.0040 (8)
C35	0.0520 (14)	0.0313 (12)	0.0538 (15)	-0.0122 (10)	0.0262 (12)	-0.0034 (11)
C44	0.0244 (9)	0.0549 (15)	0.0342 (12)	0.0084 (9)	0.0059 (9)	0.0135 (11)
C4	0.0168 (8)	0.0324 (10)	0.0406 (12)	0.0006 (7)	0.0137 (8)	0.0033 (9)
C23	0.0420 (12)	0.0519 (15)	0.0310 (12)	0.0083 (10)	0.0118 (10)	0.0018 (11)
C25	0.0369 (11)	0.0333 (12)	0.0452 (14)	0.0024 (9)	0.0069 (10)	0.0125 (10)
C36	0.0349 (10)	0.0287 (11)	0.0448 (13)	-0.0051 (8)	0.0201 (10)	-0.0018 (9)
C33	0.0236 (9)	0.0660 (17)	0.0393 (13)	-0.0114 (10)	0.0127 (9)	-0.0046 (12)
C9	0.0421 (12)	0.0250 (11)	0.0716 (17)	-0.0019 (9)	0.0320 (12)	-0.0083 (11)
C8	0.0396 (12)	0.0308 (12)	0.0571 (16)	-0.0036 (9)	0.0100 (11)	-0.0144 (11)
C7	0.0400 (12)	0.0262 (11)	0.092 (2)	-0.0137 (9)	0.0297 (14)	-0.0107 (13)
C6	0.0773 (19)	0.0199 (11)	0.0728 (19)	0.0026 (11)	0.0381 (16)	0.0110 (12)
C10	0.0366 (12)	0.0241 (11)	0.081 (2)	0.0078 (9)	0.0097 (12)	-0.0081 (12)

tableau : 5

Fe—C10	1.978 (2)	C5—C1	1.451 (3)
Fe—C3	1.9798 (18)	C12—C13	1.388 (3)
Fe—C7	2.010 (2)	C43—C44	1.384 (3)
Fe—C1	2.0250 (18)	C43—C42	1.463 (3)
Fe—C4	2.032 (2)	C42—C41	1.439 (3)
Fe—C2	2.0349 (18)	C13—C14	1.369 (3)
Fe—C6	2.056 (2)	C31—C32	1.296 (3)
Fe—C9	2.094 (2)	C31—C36	1.387 (3)
Fe—C8	2.149 (2)	C45—C44	1.419 (4)
Fe—C5	2.177 (2)	C15—C14	1.349 (3)
P2—C31	1.7917 (19)	C3—C2	1.327 (2)
P2—S3	1.8932 (7)	C3—C4	1.533 (3)
P2—C41	1.9097 (19)	C32—C33	1.368 (3)
P2—S2	2.0713 (7)	C1—C2	1.512 (3)
P1—C1	1.6665 (17)	C22—C21	1.470 (3)
P1—C11	1.8135 (19)	C22—C23	1.489 (3)
P1—C21	1.950 (2)	C26—C21	1.382 (3)
P1—S1	1.9743 (7)	C26—C25	1.483 (3)
N—C20	1.495 (2)	C34—C35	1.281 (3)
N—C30	1.540 (3)	C34—C33	1.383 (4)
N—C40	1.582 (3)	C24—C23	1.365 (3)
C16—C11	1.372 (2)	C24—C25	1.457 (4)
C16—C15	1.390 (3)	C35—C36	1.368 (3)
C46—C41	1.390 (3)	C9—C8	1.298 (3)
C46—C45	1.467 (3)	C9—C10	1.508 (4)
C11—C12	1.366 (2)	C8—C7	1.475 (4)
C20—C2	1.590 (3)	C7—C6	1.404 (4)
C5—C4	1.355 (3)	C6—C10	1.360 (4)
C10—Fe—C3	168.36 (11)	N—C20—C2	116.15 (14)
C10—Fe—C7	63.73 (11)	C4—C5—C1	99.43 (17)
C3—Fe—C7	114.78 (10)	C4—C5—Fe	65.49 (12)
C10—Fe—C1	116.65 (9)	C1—C5—Fe	64.26 (10)
C3—Fe—C1	66.68 (7)	C11—C12—C13	120.55 (18)
C7—Fe—C1	171.52 (10)	C44—C43—C42	119.9 (2)
C10—Fe—C4	146.68 (11)	C41—C42—C43	122.9 (2)
C3—Fe—C4	44.91 (8)	C14—C13—C12	120.86 (19)
C7—Fe—C4	110.91 (9)	C32—C31—C36	118.26 (19)
C1—Fe—C4	63.72 (7)	C32—C31—P2	116.64 (17)
C10—Fe—C2	135.51 (10)	C36—C31—P2	125.02 (15)
C3—Fe—C2	38.56 (7)	C44—C45—C46	122.9 (2)
C7—Fe—C2	142.49 (10)	C14—C15—C16	120.37 (19)
C1—Fe—C2	43.74 (7)	C2—C3—C4	109.56 (16)
C4—Fe—C2	70.22 (8)	C2—C3—Fe	72.97 (11)
C10—Fe—C6	39.35 (11)	C4—C3—Fe	69.35 (10)
C3—Fe—C6	146.73 (10)	C46—C41—C42	116.69 (18)
C7—Fe—C6	40.40 (12)	C46—C41—P2	120.58 (15)

C1—Fe—C6	134.12 (10)	C42—C41—P2	122.65 (15)
C4—Fe—C6	113.85 (10)	C31—C32—C33	116.6 (2)
C2—Fe—C6	174.71 (10)	C5—C1—C2	116.13 (14)
C10—Fe—C9	43.35 (11)	C5—C1—P1	118.92 (14)
C3—Fe—C9	125.07 (10)	C2—C1—P1	124.79 (13)
C7—Fe—C9	64.19 (10)	C5—C1—Fe	75.55 (11)
C1—Fe—C9	122.48 (8)	C2—C1—Fe	68.47 (10)
C4—Fe—C9	167.49 (9)	P1—C1—Fe	129.63 (10)
C2—Fe—C9	106.20 (9)	C21—C22—C23	124.5 (2)
C6—Fe—C9	70.57 (11)	C21—C26—C25	118.9 (2)
C10—Fe—C8	66.61 (11)	C15—C14—C13	119.0 (2)
C3—Fe—C8	104.27 (9)	C3—C2—C1	101.49 (16)
C7—Fe—C8	41.38 (11)	C3—C2—C20	123.83 (16)
C1—Fe—C8	147.09 (9)	C1—C2—C20	134.66 (14)
C4—Fe—C8	133.10 (8)	C3—C2—Fe	68.47 (11)
C2—Fe—C8	108.97 (9)	C1—C2—Fe	67.78 (10)
C6—Fe—C8	71.02 (11)	C20—C2—Fe	124.55 (12)
C9—Fe—C8	35.59 (9)	C35—C34—C33	119.1 (2)
C10—Fe—C5	119.31 (10)	C23—C24—C25	117.3 (2)
C3—Fe—C5	70.87 (8)	C26—C21—C22	116.22 (18)
C7—Fe—C5	131.55 (10)	C26—C21—P1	116.32 (16)
C1—Fe—C5	40.19 (7)	C22—C21—P1	127.47 (15)
C4—Fe—C5	37.35 (7)	C34—C35—C36	116.6 (2)
C2—Fe—C5	73.24 (7)	C43—C44—C45	117.7 (2)
C6—Fe—C5	107.76 (10)	C5—C4—C3	113.40 (16)
C9—Fe—C5	154.42 (8)	C5—C4—Fe	77.15 (12)
C8—Fe—C5	169.67 (8)	C3—C4—Fe	65.75 (10)
C31—P2—S3	106.47 (7)	C24—C23—C22	118.6 (2)
C31—P2—C41	109.91 (8)	C24—C25—C26	124.4 (2)
S3—P2—C41	103.26 (6)	C35—C36—C31	124.9 (2)
C31—P2—S2	103.84 (7)	C32—C33—C34	124.5 (2)
S3—P2—S2	121.29 (3)	C8—C9—C10	107.8 (2)
C41—P2—S2	111.79 (6)	C8—C9—Fe	74.50 (15)
C1—P1—C11	103.19 (8)	C10—C9—Fe	64.21 (13)
C1—P1—C21	105.04 (8)	C9—C8—C7	103.6 (2)
C11—P1—C21	106.81 (9)	C9—C8—Fe	69.91 (15)
C1—P1—S1	109.15 (7)	C7—C8—Fe	64.25 (13)
C11—P1—S1	113.16 (6)	C6—C7—C8	116.1 (2)
C21—P1—S1	118.17 (6)	C6—C7—Fe	71.57 (14)
C20—N—C30	110.26 (14)	C8—C7—Fe	74.37 (13)
C20—N—C40	114.25 (15)	C10—C6—C7	99.2 (2)
C30—N—C40	115.33 (15)	C10—C6—Fe	67.23 (14)
C11—C16—C15	121.33 (18)	C7—C6—Fe	68.03 (14)
C41—C46—C45	120.0 (2)	C6—C10—C9	113.3 (2)
C12—C11—C16	117.92 (18)	C6—C10—Fe	73.42 (14)
C12—C11—P1	121.62 (14)	C9—C10—Fe	72.44 (13)
C16—C11—P1	120.33 (14)		

Annex 2

Tableau 3:

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	
Fe	0.67876 (2)	0.484310 (10)	0.34245 (2)	0.02230 (10)	
S1	0.55819 (5)	0.39465 (2)	0.05227 (4)	0.0331 (2)	
S2	0.81884 (4)	0.29673 (2)	0.30072 (3)	0.02180 (10)	
S3	1.07687 (4)	0.34852 (2)	0.45764 (4)	0.03110 (10)	
P1	0.48492 (4)	0.39147 (2)	0.19230 (4)	0.02040 (10)	
P2	0.93866 (4)	0.29575 (2)	0.45098 (3)	0.01860 (10)	
C1	0.58636 (14)	0.41091 (6)	0.31561 (13)	0.0188 (4)	
C2	0.71981 (15)	0.40144 (6)	0.34139 (13)	0.0195 (4)	
C3	0.75804 (16)	0.42437 (7)	0.44895 (14)	0.0239 (4)	
C4	0.65162 (17)	0.44698 (7)	0.49061 (14)	0.0268 (5)	
C5	0.54617 (16)	0.43927 (7)	0.40962 (14)	0.0241 (5)	
C6	0.7806 (2)	0.52140 (9)	0.23165 (19)	0.0430 (7)	
C7	0.8139 (2)	0.54380 (8)	0.33903 (19)	0.0427 (7)	
C8	0.7057 (2)	0.56728 (8)	0.3745 (2)	0.0467 (7)	
C9	0.6054 (2)	0.55971 (8)	0.2882 (2)	0.0485 (8)	
C10	0.6516 (2)	0.53169 (9)	0.20034 (19)	0.0452 (7)	
C11	0.34840 (15)	0.43631 (7)	0.19241 (15)	0.0245 (5)	
C12	0.33478 (17)	0.48258 (7)	0.12314 (16)	0.0298 (5)	
C13	0.23262 (19)	0.51770 (8)	0.12475 (19)	0.0385 (6)	
C14	0.14424 (18)	0.50686 (8)	0.1951 (2)	0.0401 (7)	
C15	0.15631 (18)	0.46060 (8)	0.26387 (19)	0.0370 (6)	
C16	0.25797 (16)	0.42503 (8)	0.26218 (17)	0.0305 (6)	
C20	0.80588 (15)	0.37203 (7)	0.27356 (14)	0.0219 (5)	
C21	0.42834 (15)	0.32248 (7)	0.21990 (15)	0.0253 (5)	
C22	0.34947 (18)	0.29591 (9)	0.1359 (2)	0.0407 (7)	
C23	0.3087 (2)	0.24207 (10)	0.1519 (3)	0.0563 (9)	
C24	0.3483 (2)	0.21479 (9)	0.2501 (3)	0.0570 (9)	
C25	0.4238 (2)	0.24078 (9)	0.3341 (2)	0.0482 (8)	
C26	0.46404 (18)	0.29527 (8)	0.31952 (17)	0.0331 (6)	
C31	0.83978 (15)	0.30633 (6)	0.55964 (13)	0.0209 (4)	
C32	0.71777 (16)	0.28554 (8)	0.54849 (15)	0.0267 (5)	
C33	0.64058 (19)	0.29734 (9)	0.62879 (17)	0.0369 (6)	
C34	0.6847 (2)	0.32936 (9)	0.72042 (17)	0.0404 (7)	
C35	0.8057 (2)	0.34833 (8)	0.73339 (16)	0.0377 (6)	
C36	0.88424 (19)	0.33749 (7)	0.65311 (14)	0.0292 (5)	
C41	0.98858 (15)	0.22355 (7)	0.45823 (14)	0.0219 (5)	
C42	1.07424 (19)	0.20547 (8)	0.38970 (18)	0.0357 (6)	
C43	1.1164 (2)	0.15084 (8)	0.3964 (2)	0.0405 (7)	
C44	1.07630 (19)	0.11463 (8)	0.47176 (17)	0.0353 (6)	
C45	0.9913 (3)	0.13218 (9)	0.5393 (2)	0.0514 (8)	
C46	0.9471 (2)	0.18668 (9)	0.53274 (18)	0.0439 (7)	

H3	0.84418	0.42488	0.48732	0.0287*	
H4	0.65162	0.46604	0.56232	0.0321*	
H5	0.46026	0.45157	0.41603	0.0288*	
H6	0.8373	0.50246	0.18638	0.0516*	
H7	0.89789	0.54309	0.38165	0.0512*	
H8	0.70089	0.58592	0.44592	0.056*	
H9	0.51841	0.57193	0.28965	0.0582*	
H10	0.60265	0.52078	0.12969	0.0543*	
H12	0.39432	0.49003	0.07554	0.0357*	
H13	0.22362	0.54873	0.07815	0.0462*	
H14	0.07614	0.53079	0.19637	0.0482*	
H15	0.09637	0.45333	0.31118	0.0444*	
H16	0.26572	0.39361	0.30772	0.0366*	
H22	0.32417	0.31433	0.06913	0.0489*	
H23	0.25482	0.22439	0.09641	0.0676*	
H24	0.32321	0.17809	0.25945	0.0684*	
H25	0.4482	0.22214	0.40083	0.0578*	
H26	0.51481	0.31327	0.3767	0.0397*	
H32	0.68811	0.26374	0.48711	0.032*	
H33	0.55878	0.28367	0.62105	0.0443*	
H34	0.63198	0.33802	0.77334	0.0484*	
H35	0.83582	0.36871	0.79663	0.0453*	
H36	0.96615	0.35104	0.66195	0.035*	
H42	1.10345	0.23	0.33921	0.0428*	
H43	1.17259	0.13861	0.34911	0.0486*	
H44	1.10673	0.07822	0.47702	0.0423*	
H45	0.96294	0.10748	0.58994	0.0617*	
H46	0.8892	0.19835	0.57894	0.0526*	
H201	0.77622	0.37777	0.19524	0.0264*	
H202	0.8888	0.38862	0.28854	0.0264*	

Tableau 4 :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe	0.02590(10)	0.01310(10)	0.02660(10)	-0.00220(10)	-0.00120(10)	0.00140(10)
S1	0.0376 (3)	0.0404 (3)	0.0220 (2)	0.0031 (2)	0.0062 (2)	0.0017 (2)
S2	0.0275 (2)	0.0197 (2)	0.0179 (2)	0.0025 (2)	0.0010 (2)	-0.0031 (2)
S3	0.0225 (2)	0.0271 (2)	0.0428 (3)	-0.0056 (2)	0.0013 (2)	0.0038 (2)
P1	0.0208 (2)	0.0179 (2)	0.0220 (2)	-0.0003 (2)	0.0012 (2)	0.0005 (2)
P2	0.0192 (2)	0.0170 (2)	0.0195 (2)	0.0007 (2)	0.00260 (10)	-0.0001 (2)
C1	0.0211 (7)	0.0136 (7)	0.0218 (8)	-0.0014 (6)	0.0034 (6)	0.0015 (6)
C2	0.0231 (7)	0.0135 (7)	0.0215 (8)	-0.0009 (6)	0.0019 (6)	0.0017 (6)
C3	0.0299 (8)	0.0172 (7)	0.0234 (8)	0.0023 (6)	-0.0016 (7)	0.0016 (6)
C4	0.0398 (10)	0.0188 (8)	0.0216 (9)	0.0036 (7)	0.0031 (7)	-0.0023 (6)
C5	0.0283 (8)	0.0182 (8)	0.0266 (9)	0.0015 (6)	0.0072 (7)	-0.0003 (6)
C6	0.0532 (13)	0.0292 (10)	0.0489 (13)	-0.0136 (9)	0.0154 (10)	0.0092 (9)
C7	0.0416 (11)	0.0283 (10)	0.0552 (14)	-0.0176 (9)	-0.0048 (10)	0.0085 (9)
C8	0.0682 (15)	0.0153 (9)	0.0560 (14)	-0.0110 (9)	0.0058 (11)	-0.0031 (9)
C9	0.0470 (12)	0.0187 (9)	0.0780 (17)	0.0016 (9)	0.0010 (11)	0.0181 (10)
C10	0.0596 (14)	0.0296 (10)	0.0422 (12)	-0.0165 (10)	-0.0100 (10)	0.0191 (9)
C11	0.0214 (8)	0.0202 (8)	0.0309 (9)	-0.0015 (6)	-0.0004 (6)	0.0004 (7)
C12	0.0289 (9)	0.0246 (9)	0.0356 (10)	-0.0004 (7)	0.0035 (7)	0.0044 (7)
C13	0.0357 (10)	0.0238 (9)	0.0549 (13)	0.0033 (8)	0.0018 (9)	0.0085 (9)
C14	0.0281 (9)	0.0233 (9)	0.0685 (15)	0.0051 (8)	0.0045 (9)	0.0005 (9)
C15	0.0262 (9)	0.0302 (10)	0.0563 (13)	-0.0003 (8)	0.0115 (8)	0.0001 (9)
C16	0.0266 (9)	0.0238 (9)	0.0414 (11)	-0.0006 (7)	0.0060 (7)	0.0054 (8)
C20	0.0227 (8)	0.0208 (8)	0.0225 (8)	0.0022 (6)	0.0037 (6)	0.0042 (6)
C21	0.0202 (8)	0.0178 (8)	0.0382 (10)	-0.0015 (6)	0.0052 (7)	-0.0039 (7)
C22	0.0292 (9)	0.0349 (11)	0.0562 (14)	-0.0007 (8)	-0.0017 (9)	-0.0158 (9)
C23	0.0310 (11)	0.0382 (12)	0.101 (2)	-0.0131 (9)	0.0131 (12)	-0.0339(14)
C24	0.0466 (13)	0.0235 (10)	0.110 (2)	-0.0139 (9)	0.0455 (14)	-0.0140(13)
C25	0.0553 (14)	0.0251 (10)	0.0704 (16)	-0.0027 (9)	0.0322 (12)	0.0083 (10)
C26	0.0352 (10)	0.0229 (9)	0.0427 (11)	-0.0047 (8)	0.0105 (8)	0.0034 (8)
C31	0.0270 (8)	0.0167 (7)	0.0195 (8)	0.0041 (6)	0.0048 (6)	0.0018 (6)
C32	0.0269 (8)	0.0292 (9)	0.0240 (9)	0.0018 (7)	0.0033 (7)	0.0029 (7)
C33	0.0306 (9)	0.0440 (12)	0.0384 (11)	0.0077 (8)	0.0129 (8)	0.0121 (9)
C34	0.0582 (13)	0.0340 (11)	0.0339 (11)	0.0192 (10)	0.0251 (10)	0.0089 (8)
C35	0.0693 (14)	0.0221 (9)	0.0235 (10)	0.0060 (9)	0.0126 (9)	-0.0031 (7)
C36	0.0431 (10)	0.0211 (8)	0.0229 (9)	-0.0013 (7)	0.0029 (7)	-0.0008 (7)
C41	0.0235 (8)	0.0194 (8)	0.0225 (8)	0.0032 (6)	0.0024 (6)	-0.0005 (6)
C42	0.0375 (10)	0.0249 (9)	0.0489 (12)	0.0022 (8)	0.0222 (9)	0.0019 (8)
C43	0.0371 (10)	0.0303 (10)	0.0583 (14)	0.0072 (8)	0.0225 (9)	-0.0054 (9)
C44	0.0402 (10)	0.0228 (9)	0.0421 (11)	0.0113 (8)	0.0026 (8)	-0.0009 (8)
C45	0.0859 (18)	0.0303 (11)	0.0440 (13)	0.0224 (11)	0.0316 (12)	0.0166 (9)
C46	0.0707 (15)	0.0306 (10)	0.0366 (11)	0.0217 (10)	0.0311 (10)	0.0114 (9)

tableau 5 :

Fe—C1	2.0235 (15)	C31—C32	1.391 (2)
Fe—C2	2.0328 (15)	C31—C36	1.387 (2)
Fe—C3	2.0404 (17)	C32—C33	1.383 (3)
Fe—C4	2.0561 (17)	C33—C34	1.381 (3)
Fe—C5	2.0348 (17)	C34—C35	1.365 (3)
Fe—C6	2.037 (2)	C35—C36	1.389 (3)
Fe—C7	2.037 (2)	C41—C42	1.383 (3)
Fe—C8	2.038 (2)	C41—C46	1.375 (3)
Fe—C9	2.044 (2)	C42—C43	1.383 (3)
Fe—C10	2.049 (2)	C43—C44	1.367 (3)
S1—P1	1.9573 (7)	C44—C45	1.366 (4)
S2—P2	2.0884 (5)	C45—C46	1.387 (3)
S2—C20	1.8346 (17)	C3—H3	0.98
S3—P2	1.9419 (6)	C4—H4	0.98
P1—C1	1.7923 (16)	C5—H5	0.98
P1—C11	1.8161 (17)	C6—H6	0.98
P1—C21	1.8055 (17)	C7—H7	0.98
P2—C31	1.8087 (16)	C8—H8	0.98
P2—C41	1.8085 (17)	C9—H9	0.98
C1—C2	1.444 (2)	C10—H10	0.98
C1—C5	1.437 (2)	C12—H12	0.93
C2—C3	1.424 (2)	C13—H13	0.93
C2—C20	1.488 (2)	C14—H14	0.93
C3—C4	1.413 (2)	C15—H15	0.93
C4—C5	1.411 (2)	C16—H16	0.93
C6—C7	1.409 (3)	C20—H201	0.97
C6—C10	1.409 (3)	C20—H202	0.97
C7—C8	1.405 (3)	C22—H22	0.93
C8—C9	1.412 (3)	C23—H23	0.93
C9—C10	1.400 (3)	C24—H24	0.93
C11—C12	1.385 (2)	C25—H25	0.93
C11—C16	1.391 (3)	C26—H26	0.93
C12—C13	1.384 (3)	C32—H32	0.93
C13—C14	1.377 (3)	C33—H33	0.93
C14—C15	1.381 (3)	C34—H34	0.93
C15—C16	1.386 (3)	C35—H35	0.93
C21—C22	1.391 (3)	C36—H36	0.93
C21—C26	1.380 (3)	C42—H42	0.93
C22—C23	1.383 (3)	C43—H43	0.93
C23—C24	1.375 (5)	C44—H44	0.93
C24—C25	1.366 (4)	C45—H45	0.93
C25—C26	1.392 (3)	C46—H46	0.93
C1—Fe—C2	41.70 (6)	C12—C13—C14	120.21 (19)
C1—Fe—C3	69.32 (6)	C13—C14—C15	120.27 (18)
C1—Fe—C4	68.99 (7)	C14—C15—C16	119.83 (19)
C1—Fe—C5	41.47 (6)	C11—C16—C15	120.04 (18)

C1—Fe—C6	124.46 (8)	S2—C20—C2	113.86 (11)
C1—Fe—C7	159.99 (7)	P1—C21—C22	118.10 (15)
C1—Fe—C8	158.75 (8)	P1—C21—C26	122.05 (14)
C1—Fe—C9	123.70 (7)	C22—C21—C26	119.82 (17)
C1—Fe—C10	109.38 (8)	C21—C22—C23	119.9 (2)
C2—Fe—C3	40.91 (6)	C22—C23—C24	119.7 (3)
C2—Fe—C4	68.66 (7)	C23—C24—C25	121.0 (2)
C2—Fe—C5	69.41 (7)	C24—C25—C26	119.8 (2)
C2—Fe—C6	106.65 (8)	C21—C26—C25	119.78 (19)
C2—Fe—C7	121.81 (7)	P2—C31—C32	120.74 (12)
C2—Fe—C8	158.00 (8)	P2—C31—C36	119.65 (13)
C2—Fe—C9	159.22 (8)	C32—C31—C36	119.55 (16)
C2—Fe—C10	122.88 (8)	C31—C32—C33	119.93 (17)
C3—Fe—C4	40.36 (7)	C32—C33—C34	120.15 (19)
C3—Fe—C5	68.39 (7)	C33—C34—C35	120.05 (19)
C3—Fe—C6	120.43 (8)	C34—C35—C36	120.67 (18)
C3—Fe—C7	105.31 (8)	C31—C36—C35	119.60 (18)
C3—Fe—C8	121.87 (8)	P2—C41—C42	119.04 (13)
C3—Fe—C9	159.46 (8)	P2—C41—C46	121.79 (14)
C3—Fe—C10	157.26 (8)	C42—C41—C46	119.14 (17)
C4—Fe—C5	40.35 (7)	C41—C42—C43	119.88 (19)
C4—Fe—C6	155.51 (8)	C42—C43—C44	120.7 (2)
C4—Fe—C7	120.12 (8)	C43—C44—C45	119.65 (19)
C4—Fe—C8	106.88 (8)	C44—C45—C46	120.3 (2)
C4—Fe—C9	124.91 (8)	C41—C46—C45	120.3 (2)
C4—Fe—C10	161.98 (8)	Fe—C3—H3	126
C5—Fe—C6	162.60 (8)	C2—C3—H3	126
C5—Fe—C7	156.12 (8)	C4—C3—H3	126
C5—Fe—C8	122.02 (8)	Fe—C4—H4	126
C5—Fe—C9	109.64 (8)	C3—C4—H4	126
C5—Fe—C10	126.61 (8)	C5—C4—H4	126
C6—Fe—C7	40.45 (9)	Fe—C5—H5	126
C6—Fe—C8	67.99 (9)	C1—C5—H5	126
C6—Fe—C9	67.71 (9)	C4—C5—H5	126
C6—Fe—C10	40.35 (9)	Fe—C6—H6	126
C7—Fe—C8	40.35 (8)	C7—C6—H6	126
C7—Fe—C9	67.78 (8)	C10—C6—H6	126
C7—Fe—C10	67.75 (9)	Fe—C7—H7	126
C8—Fe—C9	40.49 (9)	C6—C7—H7	126
C8—Fe—C10	67.75 (9)	C8—C7—H7	126
C9—Fe—C10	39.99 (9)	Fe—C8—H8	126
P2—S2—C20	101.02 (6)	C7—C8—H8	126
S1—P1—C1	116.22 (6)	C9—C8—H8	126
S1—P1—C11	112.98 (6)	Fe—C9—H9	126
S1—P1—C21	112.15 (6)	C8—C9—H9	126
C1—P1—C11	104.49 (8)	C10—C9—H9	126
C1—P1—C21	105.46 (8)	Fe—C10—H10	126
C11—P1—C21	104.51 (8)	C6—C10—H10	126

S2—P2—S3	114.27 (3)	C9—C10—H10	126
S2—P2—C31	106.13 (6)	C11—C12—H12	120
S2—P2—C41	101.46 (6)	C13—C12—H12	120
S3—P2—C31	113.21 (5)	C12—C13—H13	120
S3—P2—C41	113.58 (6)	C14—C13—H13	120
C31—P2—C41	107.22 (7)	C13—C14—H14	120
Fe—C1—P1	126.32 (8)	C15—C14—H14	120
Fe—C1—C2	69.49 (8)	C14—C15—H15	120
Fe—C1—C5	69.69 (9)	C16—C15—H15	120
P1—C1—C2	128.27 (12)	C11—C16—H16	120
P1—C1—C5	124.73 (12)	C15—C16—H16	120
C2—C1—C5	107.01 (13)	S2—C20—H201	109
Fe—C2—C1	68.80 (8)	S2—C20—H202	109
Fe—C2—C3	69.83 (9)	C2—C20—H201	109
Fe—C2—C20	127.99 (11)	C2—C20—H202	109
C1—C2—C3	107.41 (14)	H201—C20—H202	108
C1—C2—C20	128.54 (14)	C21—C22—H22	120
C3—C2—C20	124.02 (15)	C23—C22—H22	120
Fe—C3—C2	69.26 (9)	C22—C23—H23	120
Fe—C3—C4	70.42 (10)	C24—C23—H23	120
C2—C3—C4	108.77 (15)	C23—C24—H24	119
Fe—C4—C3	69.23 (10)	C25—C24—H24	120
Fe—C4—C5	69.01 (10)	C24—C25—H25	120
C3—C4—C5	108.37 (15)	C26—C25—H25	120
Fe—C5—C1	68.84 (9)	C21—C26—H26	120
Fe—C5—C4	70.64 (10)	C25—C26—H26	120
C1—C5—C4	108.44 (15)	C31—C32—H32	120
Fe—C6—C7	69.74 (13)	C33—C32—H32	120
Fe—C6—C10	70.27 (13)	C32—C33—H33	120
C7—C6—C10	107.84 (19)	C34—C33—H33	120
Fe—C7—C6	69.80 (12)	C33—C34—H34	120
Fe—C7—C8	69.86 (12)	C35—C34—H34	120
C6—C7—C8	108.14 (19)	C34—C35—H35	120
Fe—C8—C7	69.79 (11)	C36—C35—H35	120
Fe—C8—C9	70.00 (11)	C31—C36—H36	120
C7—C8—C9	107.7 (2)	C35—C36—H36	120
Fe—C9—C8	69.51 (12)	C41—C42—H42	120
Fe—C9—C10	70.20 (12)	C43—C42—H42	120
C8—C9—C10	108.21 (19)	C42—C43—H43	120
Fe—C10—C6	69.38 (13)	C44—C43—H43	120
Fe—C10—C9	69.81 (13)	C43—C44—H44	120
C6—C10—C9	108.1 (2)	C45—C44—H44	120
P1—C11—C12	119.69 (13)	C44—C45—H45	120
P1—C11—C16	120.70 (13)	C46—C45—H45	120
C12—C11—C16	119.61 (16)	C41—C46—H46	120
C11—C12—C13	120.02 (17)	C45—C46—H46	120

Annex 3:

Tableau 3 :

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	
Pd	0.425403 (6)	0.095036 (12)	0.232642 (6)	0.01763 (3)	
Fe	0.381163 (12)	-0.04221 (2)	0.024243 (12)	0.01934 (5)	
S	0.493839 (18)	0.02680 (4)	0.17904 (2)	0.01858 (7)	
Cl	0.36296 (2)	0.15241 (6)	0.29977 (2)	0.03153 (10)	
P	0.35152 (2)	0.14923 (4)	0.14029 (2)	0.01716 (7)	
C12	0.27892 (10)	-0.03332 (19)	0.16939 (10)	0.0269 (4)	
H12	0.3153	-0.0606	0.1982	0.032*	
C21	0.33249 (8)	0.30926 (16)	0.13501 (9)	0.0204 (3)	
C16	0.22427 (9)	0.1136 (2)	0.09157 (11)	0.0304 (4)	
H16	0.224	0.1841	0.0676	0.037*	
C2	0.43176 (8)	0.11061 (16)	0.05663 (8)	0.0190 (3)	
C1	0.37002 (8)	0.12041 (16)	0.06400 (8)	0.0189 (3)	
C11	0.27901 (8)	0.07182 (17)	0.13348 (9)	0.0213 (3)	
C4	0.36284 (9)	0.08998 (19)	-0.04654 (9)	0.0255 (3)	
H4	0.346	0.0773	-0.0939	0.031*	
C20	0.49064 (8)	0.12417 (18)	0.10885 (8)	0.0219 (3)	
H20A	0.4952	0.2075	0.1234	0.026*	
H20B	0.5247	0.1048	0.0907	0.026*	
C23	0.28150 (11)	0.4794 (2)	0.16923 (12)	0.0325 (4)	
H23	0.256	0.5104	0.1933	0.039*	
C22	0.29482 (10)	0.35614 (19)	0.17163 (10)	0.0271 (4)	
H22	0.2785	0.3052	0.1977	0.033*	
C24	0.30634 (11)	0.5554 (2)	0.13087 (12)	0.0343 (4)	
H24	0.298	0.6377	0.1298	0.041*	
C9	0.42697 (10)	-0.19694 (19)	0.06454 (11)	0.0306 (4)	
H9	0.4701	-0.2019	0.0902	0.037*	
C26	0.35676 (10)	0.38635 (19)	0.09631 (11)	0.0291 (4)	
H26	0.3819	0.3557	0.0717	0.035*	
C3	0.42640 (8)	0.09229 (17)	-0.01190 (8)	0.0220 (3)	
H3	0.4607	0.0803	-0.0314	0.026*	
C5	0.32809 (9)	0.10694 (18)	-0.00020 (9)	0.0233 (3)	
H5	0.2831	0.1093	-0.0104	0.028*	
C25	0.34345 (12)	0.5094 (2)	0.09436 (13)	0.0359 (5)	
H25	0.3596	0.5606	0.0684	0.043*	
C14	0.17062 (12)	-0.0558 (3)	0.12098 (13)	0.0418 (6)	
H14	0.1343	-0.0986	0.1168	0.05*	
C10	0.37621 (11)	-0.17519 (19)	0.08998 (10)	0.0295 (4)	
H10	0.378	-0.1632	0.1365	0.035*	
C08	0.32208 (10)	-0.1739 (2)	0.03665 (12)	0.0320 (4)	
H024	0.2799	-0.1619	0.0398	0.038*	
C15	0.16981 (11)	0.0497 (3)	0.08556 (13)	0.0413 (6)	

H15	0.1331	0.0778	0.0578	0.05*	
C13	0.22478 (12)	-0.0977 (2)	0.16245 (12)	0.0359 (5)	
H13	0.2251	-0.169	0.1858	0.043*	
C7	0.34007 (11)	-0.1947 (2)	-0.02198 (11)	0.0337 (4)	
H7	0.3124	-0.1988	-0.0666	0.04*	
C8	0.40473 (11)	-0.2089 (2)	-0.00482 (12)	0.0326 (4)	
H8	0.4298	-0.2238	-0.0354	0.039*	

Tableau 4 :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd	0.01763 (5)	0.01998 (6)	0.01552 (5)	0.00087 (4)	0.00488 (4)	0.00107 (4)
Fe	0.02218 (11)	0.01831 (11)	0.01771 (10)	-0.00326 (8)	0.00568 (8)	-0.00197 (8)
S	0.01743 (16)	0.02092 (18)	0.01742 (16)	-0.00066 (13)	0.00476 (13)	-0.00198 (14)
Cl	0.02495 (19)	0.0478 (3)	0.02320 (19)	0.01069 (19)	0.00875 (15)	-0.00156 (19)
P	0.01790 (17)	0.01631 (18)	0.01728 (17)	0.00021 (14)	0.00476 (13)	0.00150 (14)
C12	0.0346 (9)	0.0237 (9)	0.0258 (8)	-0.0057 (7)	0.0141 (7)	0.0003 (7)
C21	0.0221 (7)	0.0166 (7)	0.0217 (7)	0.0005 (5)	0.0047 (6)	0.0008 (6)
C16	0.0235 (8)	0.0368 (11)	0.0293 (9)	-0.0029 (7)	0.0043 (7)	0.0033 (8)
C2	0.0211 (7)	0.0194 (7)	0.0173 (6)	-0.0030 (5)	0.0065 (5)	-0.0002 (5)
C1	0.0222 (7)	0.0187 (7)	0.0161 (6)	-0.0009 (5)	0.0056 (5)	0.0011 (5)
C11	0.0215 (7)	0.0234 (8)	0.0200 (7)	-0.0039 (6)	0.0075 (6)	-0.0011 (6)
C4	0.0302 (8)	0.0279 (9)	0.0171 (7)	-0.0012 (7)	0.0043 (6)	0.0017 (6)
C20	0.0210 (7)	0.0280 (9)	0.0175 (6)	-0.0060 (6)	0.0067 (5)	-0.0021 (6)
C23	0.0374 (10)	0.0251 (10)	0.0363 (10)	0.0058 (8)	0.0123 (8)	-0.0021 (8)
C22	0.0324 (9)	0.0232 (9)	0.0285 (8)	0.0040 (7)	0.0131 (7)	0.0018 (7)
C24	0.0414 (11)	0.0181 (9)	0.0411 (11)	0.0024 (8)	0.0075 (9)	0.0003 (8)
C9	0.0340 (10)	0.0194 (8)	0.0382 (10)	-0.0008 (7)	0.0096 (8)	0.0014 (8)
C26	0.0350 (10)	0.0217 (9)	0.0348 (10)	-0.0023 (7)	0.0165 (8)	0.0021 (7)
C3	0.0258 (7)	0.0246 (8)	0.0170 (6)	-0.0038 (6)	0.0082 (6)	0.0003 (6)
C5	0.0242 (7)	0.0257 (9)	0.0186 (7)	0.0008 (6)	0.0031 (6)	0.0022 (6)
C25	0.0471 (13)	0.0197 (9)	0.0441 (12)	-0.0020 (8)	0.0178 (10)	0.0039 (8)
C14	0.0377 (11)	0.0508 (15)	0.0408 (12)	-0.0251 (11)	0.0172 (10)	-0.0164 (11)
C10	0.0425 (11)	0.0201 (8)	0.0284 (9)	-0.0056 (8)	0.0138 (8)	0.0000 (7)
C08	0.0320 (10)	0.0232 (9)	0.0444 (12)	-0.0088 (7)	0.0164 (9)	-0.0066 (8)
C15	0.0239 (9)	0.0566 (16)	0.0407 (12)	-0.0097 (10)	0.0043 (8)	-0.0050 (11)
C13	0.0494 (13)	0.0299 (11)	0.0354 (10)	-0.0163 (9)	0.0234 (10)	-0.0070 (8)
C7	0.0402 (11)	0.0265 (10)	0.0319 (10)	-0.0103 (8)	0.0057 (8)	-0.0106 (8)
C8	0.0431 (11)	0.0220 (9)	0.0384 (11)	-0.0034 (8)	0.0210 (9)	-0.0069 (8)

tableau 5 :

Pd—S	2.2764 (6)	C21—C26	1.392 (3)
Pd—P	2.2777 (6)	C21—C22	1.395 (3)
Pd—Cl	2.3402 (6)	C16—C11	1.391 (3)
Pd—S ⁱ	2.3530 (6)	C16—C15	1.395 (3)
Pd—Pd ⁱ	3.2476 (8)	C2—C3	1.433 (2)
Fe—C5	2.025 (2)	C2—C1	1.448 (2)
Fe—C1	2.0321 (19)	C2—C20	1.488 (2)
Fe—C08	2.041 (2)	C1—C5	1.436 (2)
Fe—C7	2.045 (2)	C4—C5	1.422 (3)
Fe—C10	2.048 (2)	C4—C3	1.424 (3)
Fe—C4	2.053 (2)	C23—C24	1.388 (3)
Fe—C2	2.0540 (18)	C23—C22	1.396 (3)
Fe—C8	2.061 (2)	C24—C25	1.380 (3)
Fe—C9	2.064 (2)	C9—C10	1.411 (3)
Fe—C3	2.0657 (19)	C9—C8	1.420 (3)
S—C20	1.8186 (19)	C26—C25	1.395 (3)
S—Pd ⁱ	2.3530 (6)	C14—C13	1.378 (4)
P—C1	1.7978 (17)	C14—C15	1.385 (4)
P—C11	1.8191 (18)	C10—C08	1.421 (3)
P—C21	1.821 (2)	C08—C7	1.421 (3)
C12—C13	1.389 (3)	C7—C8	1.415 (3)
C12—C11	1.390 (3)		
S—Pd—P	95.77 (2)	C1—P—C21	103.07 (8)
S—Pd—Cl	172.573 (17)	C11—P—C21	105.19 (9)
P—Pd—Cl	91.44 (2)	C1—P—Pd	115.24 (6)
S—Pd—S ⁱ	78.61 (2)	C11—P—Pd	112.25 (6)
P—Pd—S ⁱ	174.085 (16)	C21—P—Pd	114.54 (6)
Cl—Pd—S ⁱ	94.13 (2)	C13—C12—C11	120.3 (2)
S—Pd—Pd ⁱ	46.423 (15)	C26—C21—C22	119.46 (18)
P—Pd—Pd ⁱ	131.939 (15)	C26—C21—P	120.65 (14)
Cl—Pd—Pd ⁱ	128.367 (18)	C22—C21—P	119.86 (14)
S ⁱ —Pd—Pd ⁱ	44.495 (13)	C11—C16—C15	119.9 (2)
C5—Fe—C1	41.47 (7)	C3—C2—C1	107.32 (15)
C5—Fe—C08	104.73 (9)	C3—C2—C20	125.27 (15)
C1—Fe—C08	115.04 (8)	C1—C2—C20	127.31 (15)
C5—Fe—C7	113.08 (9)	C3—C2—Fe	70.08 (10)
C1—Fe—C7	147.08 (9)	C1—C2—Fe	68.45 (10)
C08—Fe—C7	40.72 (9)	C20—C2—Fe	129.44 (13)
C5—Fe—C10	128.56 (9)	C5—C1—C2	107.41 (15)
C1—Fe—C10	108.84 (8)	C5—C1—P	127.62 (14)
C08—Fe—C10	40.66 (9)	C2—C1—P	124.94 (12)
C7—Fe—C10	68.15 (9)	C5—C1—Fe	68.99 (10)
C5—Fe—C4	40.80 (8)	C2—C1—Fe	70.06 (10)
C1—Fe—C4	69.19 (8)	P—C1—Fe	127.73 (9)
C08—Fe—C4	126.38 (9)	C12—C11—C16	119.62 (18)
C7—Fe—C4	105.43 (9)	C12—C11—P	119.06 (15)

C10—Fe—C4	165.79 (9)	C16—C11—P	121.29 (15)
C5—Fe—C2	69.47 (8)	C5—C4—C3	108.11 (15)
C1—Fe—C2	41.49 (7)	C5—C4—Fe	68.52 (11)
C08—Fe—C2	150.56 (8)	C3—C4—Fe	70.24 (11)
C7—Fe—C2	168.62 (8)	C2—C20—S	112.02 (12)
C10—Fe—C2	119.67 (8)	C24—C23—C22	119.9 (2)
C4—Fe—C2	68.81 (8)	C21—C22—C23	120.11 (19)
C5—Fe—C8	146.96 (9)	C25—C24—C23	120.2 (2)
C1—Fe—C8	171.29 (9)	C10—C9—C8	108.1 (2)
C08—Fe—C8	68.13 (9)	C10—C9—Fe	69.33 (12)
C7—Fe—C8	40.31 (10)	C8—C9—Fe	69.76 (13)
C10—Fe—C8	67.82 (9)	C21—C26—C25	120.1 (2)
C4—Fe—C8	116.12 (9)	C4—C3—C2	108.65 (15)
C2—Fe—C8	132.30 (8)	C4—C3—Fe	69.31 (11)
C5—Fe—C9	168.39 (8)	C2—C3—Fe	69.21 (10)
C1—Fe—C9	132.13 (8)	C4—C5—C1	108.51 (16)
C08—Fe—C9	67.98 (10)	C4—C5—Fe	70.68 (11)
C7—Fe—C9	67.81 (10)	C1—C5—Fe	69.54 (10)
C10—Fe—C9	40.15 (9)	C24—C25—C26	120.2 (2)
C4—Fe—C9	150.80 (9)	C13—C14—C15	120.5 (2)
C2—Fe—C9	112.10 (8)	C9—C10—C08	108.25 (19)
C8—Fe—C9	40.28 (9)	C9—C10—Fe	70.53 (12)
C5—Fe—C3	68.55 (8)	C08—C10—Fe	69.40 (12)
C1—Fe—C3	68.97 (7)	C10—C08—C7	107.56 (19)
C08—Fe—C3	165.61 (9)	C10—C08—Fe	69.93 (12)
C7—Fe—C3	128.76 (9)	C7—C08—Fe	69.78 (12)
C10—Fe—C3	153.17 (8)	C14—C15—C16	119.8 (2)
C4—Fe—C3	40.45 (8)	C14—C13—C12	119.9 (2)
C2—Fe—C3	40.71 (7)	C8—C7—C08	108.2 (2)
C8—Fe—C3	110.10 (8)	C8—C7—Fe	70.47 (12)
C9—Fe—C3	120.61 (9)	C08—C7—Fe	69.50 (12)
C20—S—Pd	108.95 (7)	C7—C8—C9	107.87 (19)
C20—S—Pd ^l	107.87 (6)	C7—C8—Fe	69.22 (12)
Pd—S—Pd ^l	89.08 (2)	C9—C8—Fe	69.96 (12)
C1—P—C11	105.49 (8)		

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 azoté 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 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.

Mots Clés : chiralité /ferrocène/ 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 X ray diffraction on monocrystal for our target ligands.

Pd(II) Complexes were obtained, by direct metallation.

Pd(II) Complexes have been characterized by X ray diffraction on monocrystal and their coordination chemistry studied.

Key words: chirality /ferrocenes/ 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 وذلك لتطوير التفاعلات الحالية و اكتشاف تفاعلات جديدة .
- و قد قمنا في عملنا بتطوير مركبات عضوية حديدية ذات لا تناظر مستوى كيرالية و هيدروزونية :
- تم التحصل عليها بإتباع مراحل محددة مع دراسة بنية كل مركب في كل مرحلة عن طريق 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 .

الكلمات المفتاحية :

- لا تناظرية
- المركبات الحديدية
- الهيدرازون
- معقدات PdII
- دراسة البنيوية للمادة