

STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE [FeCp((-)DIOP)I]

ANALYSE CONFORMATIONNELLE DU CYCLE DE CHELATION DE LA (-)DIOP

G. BALAVOINE, S. BRUNIE^a, H.B. KAGAN
Laboratoire de Synthèse Asymétrique^b, bât 420
Université Paris Sud, 91405-ORSAY (FRANCE)

(Reçu le 27 juillet 1979)

SUMMARY

The crystal structure of [FeCp((-)DIOP)I] has been determined by X-ray analysis and refined by least-squares methods to $R = 0.091$ for 1603 independent reflections. The complex crystallises in the orthorhombic space group $P 2_1 2_1 2$ with a unit cell of dimensions $a = 16.920$ (3), $b = 19.902$ (4), $c = 10.649$ (6) Å. The conformation of the chelated (-)DIOP is analysed and compared with those occurring in other complexes of known structures.

RESUME

La structure cristalline du complexe [FeCp((-)DIOP)I] a été déterminée par analyse aux rayons X et affinée par la méthode des moindres carrés jusqu'à $R = 0,091$ pour 1603 réflexions indépendantes. Le complexe cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $P2_1 2_1 2$, avec une maille élémentaire de paramètre $a = 16,920$ (3), $b = 19,902$ (4), $c = 10,649$ (6) Å. La conformation du cycle de chélation de la (-)DIOP est analysée et comparée avec celles rencontrées dans les autres complexes de structures connues.

a- Laboratoire de Physique ER 180 Faculté de Pharmacie 92290 Chatenay Malabry (France).

b- Laboratoire associé au C.N.R.S. LA 255.

INTRODUCTION

La recherche et l'utilisation de ligands chiraux pour obtenir une induction asymétrique soit dans des réactions stoechiométriques soit dans des réactions catalytiques faisant intervenir des métaux de transitions suscite actuellement un grand intérêt [1]. Nous avons récemment [2] préparé un nouveau complexe chiral $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]^*$ ou la $(-)\text{DIOP}$ se comporte comme, un ligand bidenté. Nous désirions utiliser ce complexe en tant que matrice chirale pour induire une asymétrie au cours des attaques nucléophiles sur des oléfines prochirales coordinées, dans des réactions analogues à celles décrites précédemment par ROSENBLUM [3]. Malheureusement, la complexation des oléfines substituées aux entités $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})]^+$ et $[\text{FeCp}(\text{DPPE})]^+$ s'est avérée impossible par les procédés classiques qui nous avaient permis d'obtenir les complexes du type $[\text{FeCp}(\text{DMPE})^* \text{oléfine}]^+ \text{BF}_4^-$ à partir de $[\text{FeCp}(\text{DMPE})\text{I}]$. Il semble probable que ce sont essentiellement des effets stériques qui empêchent la coordination des oléfines sur ces complexes. Afin de clarifier ce point, la structure cristalline de $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ a été déterminée.

Les structures de divers complexes de la DIOP ont été publiées récemment $[\text{Ir}(\text{cyclooctadiène-1,5})(\text{DIOP})\text{Cl}]$ [4]; $[\text{Rh}(\text{norbornadiène})(\text{DIOP})]^+ \text{BF}_4^-$ [5], $[\text{Ni}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$ [6,7], $[\text{Pd}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$ [7]. La conformation de la DIOP dans les complexes $[\text{Pt}(\text{DIOP})_2]$ et $[\text{Pt}(\text{DIOP})\text{L}_2]$ a également été discutée sur la base de données obtenues par RMN du phosphore [8]. Il nous a donc semblé intéressant de comparer et de discuter la conformation de la DIOP dans tous les complexes analysés par radiocristallographie. Cette discussion peut en effet, être un élément utile d'information pour analyser les ac-

* Cp = η^5 -cyclopentadienyle

DIOP = O-isopropylidène dihydroxy-2,3 bis diphenyl phosphino-1,4 butane.

DPPE = bis-diphenyl phosphino-1,2 éthane

DMPE = bis-diméthyl phosphino-1,2 éthane

tivités catalytiques et les inductions asymétriques observées dans de nombreux systèmes ayant la DIOP comme ligand.

PARTIE EXPERIMENTALE ET DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Le complexe $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ a été préparé suivant la méthode que nous avons précédemment publiée [2]. Les cristaux ont été obtenus par recristallisation à température ambiante dans un mélange d'hexane et de dichlorométhane.

$[\text{FeC}_{36}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{O}_2\text{I}]$; M = 746,39 ; Analyse, Calculée : C 57,93% ; H 4,99 % ; P 8,30 % ; Mesuré : C 57,69% ; H 5,12 % ; P 8,25 % .
Point de fusion F = 125° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -518^{\circ}$ (c = 0,27) , CHCl_3).

Caractéristiques cristallographiques.

Le composé cristallise dans une maille orthorhombique. Le groupe d'espace $\text{P}2_12_12$ a été déterminé sur chambres de Weissenberg et confirmé lors de l'analyse de la structure.

Les paramètres cristallins ont été mesurés sur le diffractomètre automatique NONIUS-CAD4 utilisé pour l'enregistrement des intensités diffractées. $a = 16,920$ (3) ; $b = 19,902$ (4) ; $c = 10,649$ (6) Å ; $Z = 4$; $V = 3585,96$ Å³ ; $d = 1,38$ g/cm³.

Les intensités de 2926 réflexions ont été enregistrées jusqu'à $2\theta = 60^{\circ}$ en utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å) dans le mode de balayage $\theta - 2\theta$. 1603 réflexions ont été considérées comme observées après rejet de celles pour lesquelles $I \leq 2 \sigma(I)$. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les positions des atomes de fer, de phosphore, et d'iode ont été déterminées à l'aide du programme MULTAN [9] ; les atomes de carbone et d'oxygène ont été localisés par deux synthèses de Fourier successives.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (\AA^2) des atomes de carbone et d'oxygène et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent pour les autres atomes (*).

I	0.7226(1)	0.1118(1)	0.0349(2)	4.45*
FE	0.6322(2)	0.2365(2)	0.1698(4)	2.65*
P(1)	0.7684(4)	0.2213(3)	0.3385(7)	2.61*
P(2)	0.5763(4)	0.2088(4)	0.2525(8)	2.51*
C(1)	0.770 (1)	0.143 (1)	0.422 (3)	2.24
C(2)	0.697 (2)	0.128 (2)	0.506 (3)	3.97
O(3)	0.712 (1)	0.062 (1)	0.564 (2)	3.64
C(4)	0.638 (2)	0.034 (1)	0.599 (3)	2.91
O(5)	0.581 (1)	0.077 (1)	0.538 (2)	3.67
C(6)	0.616 (1)	0.116 (1)	0.443 (2)	1.72
C(7)	0.570 (1)	0.180 (1)	0.418 (3)	2.05
C(11)	0.756 (2)	0.279 (1)	0.469 (3)	2.94
C(12)	0.704 (2)	0.330 (1)	0.469 (3)	2.86
C(13)	0.690 (2)	0.374 (2)	0.506 (4)	6.11
C(14)	0.734 (2)	0.365 (2)	0.674 (4)	5.79
C(15)	0.789 (2)	0.317 (2)	0.679 (4)	4.94
C(16)	0.800 (2)	0.273 (2)	0.576 (4)	3.99
C(21)	0.872 (1)	0.229 (1)	0.303 (3)	1.88
C(22)	0.913 (2)	0.292 (1)	0.325 (3)	2.87
C(23)	0.993 (2)	0.293 (2)	0.296 (3)	3.64
C(24)	1.035 (2)	0.245 (2)	0.256 (4)	4.38
C(25)	1.001 (3)	0.186 (2)	0.238 (4)	5.77
C(26)	0.915 (2)	0.177 (2)	0.263 (4)	3.50
C(31)	0.506 (2)	0.278 (2)	0.269 (3)	3.54
C(32)	0.502 (2)	0.321 (2)	0.371 (3)	4.03
C(33)	0.451 (2)	0.376 (2)	0.373 (4)	5.09
C(34)	0.406 (2)	0.389 (2)	0.269 (4)	5.09
C(35)	0.406 (2)	0.348 (2)	0.172 (5)	5.79
C(36)	0.453 (2)	0.289 (2)	0.161 (4)	3.68
C(41)	0.516 (2)	0.146 (2)	0.176 (3)	3.63
C(42)	0.467 (2)	0.101 (2)	0.233 (4)	4.52
C(43)	0.416 (2)	0.054 (2)	0.173 (4)	4.41
C(44)	0.416 (2)	0.056 (2)	0.038 (4)	4.82
C(45)	0.461 (2)	0.100 (2)	-0.022 (4)	4.82
C(46)	0.515 (2)	0.145 (2)	0.038 (4)	4.29
C(51)	0.707 (2)	0.262 (2)	-0.018 (3)	3.86
C(52)	0.638 (2)	0.291 (2)	0.032 (4)	4.19
C(53)	0.663 (2)	0.334 (1)	0.129 (3)	3.15
C(54)	0.745 (2)	0.329 (2)	0.152 (4)	5.13
C(55)	0.775 (2)	0.286 (2)	0.057 (3)	4.15
C(61)	0.625 (3)	0.039 (2)	0.742 (5)	6.50
C(62)	0.635 (2)	-0.035 (2)	0.545 (3)	4.37

L'affinement des coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés converge vers un facteur final $R = 0,091$ en considérant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de fer de phosphore et d'iode, et isotrope pour les autres atomes (Tableau I).

Les atomes d'hydrogène ont été introduits en position théorique avec un facteur de température isotrope correspondant à celui de l'atome porteur ; leurs positions n'ont pas été affinées.

A ce stade de l'affinement, la synthèse de Fourier différence a révélé des pics autour des positions $(0,0,0)$ et $(0, \frac{1}{2}, 0)$ qui pourraient être attribués à la présence de molécules résiduelles de solvant de recristallisation en désordre, dans une proportion d'environ une molécule de solvant pour dix molécules de complexe. L'observation de l'empilement des molécules permet, en effet, de constater l'existence de cavités, dans lesquelles de petites molécules comme CH_2Cl_2 pourraient être incluses.

RESULTATS ET DISCUSSION

La figure 1 représente une vue de la molécule avec le schéma de numérotation des atomes. Les seuls atomes d'hydrogène représentés sont ceux du cycle de chelation heptagonal, deux hydrogènes en position ortho sur les noyaux aromatiques ϕ_2 et ϕ_4 et un hydrogène du ligand cyclopentadienyle. La figure 2 donne les angles dièdres du cycle de chelation de la diphosphine.

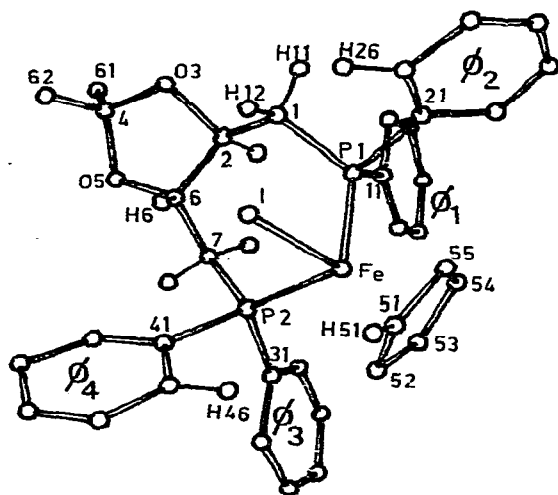


FIGURE 1

Schéma de numérotation des atomes. Noyaux aromatiques: ϕ_1 (carbones C_{11} à C_{16})
 ϕ_2 (carbones C_{21} à C_{26})
 ϕ_3 (carbones C_{31} à C_{36})
 ϕ_4 (carbones C_{41} à C_{46})

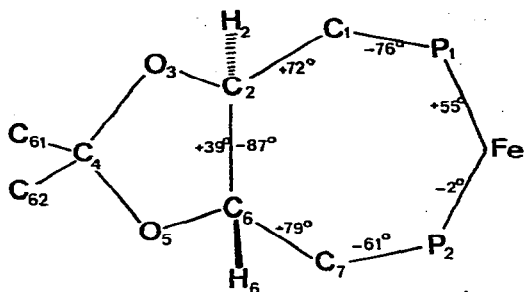


FIGURE 2

Angles dièdres du cycle de chélation de la (-)-DIOP dans $[\text{Fe Cp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$.

La vue stéréoscopique globale de la molécule est donnée sur la figure 3. Les principales valeurs des distances interatomiques et des angles de liaisons apparaissent dans les tableaux II et III.

L'atome de fer est lié aux deux atomes de phosphore de la diposphine, à l'atome d'iode, au cycle C_5H_5 suivant une liaison " π " symétrique et possède ainsi une coordination pseudo-tétraédrique typique. Les grandeurs caractéristiques de la coordination autour de l'atome de fer dans le complexe $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ sont normales et en bon accord avec celles de complexes analogues [10].

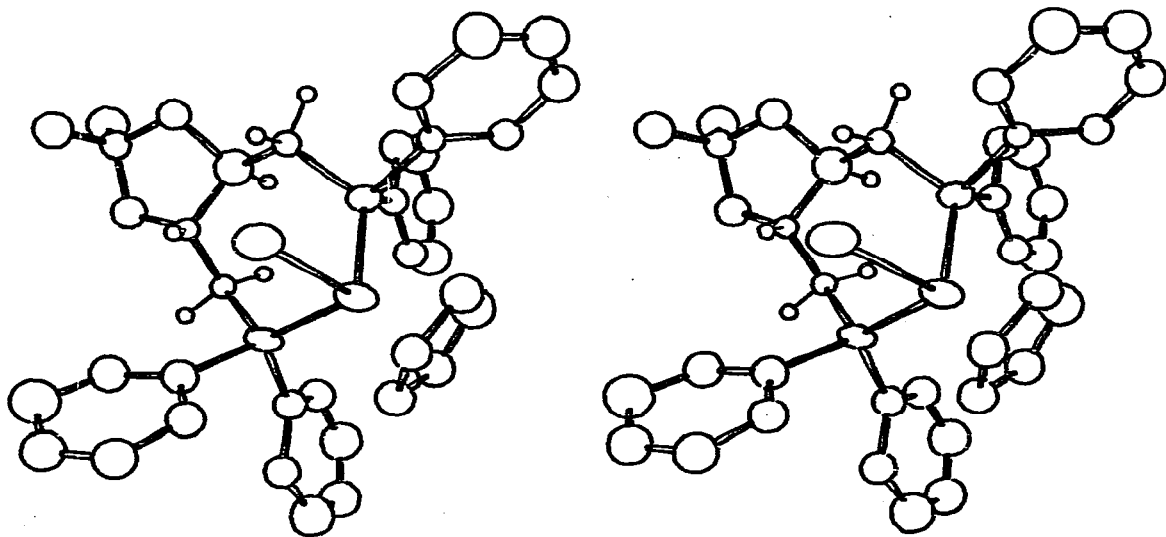


FIGURE 3

Vue stéréoscopique de la molécule (ORTEP).

TABLEAU II

Principales distances intramoléculeaires (Å) Cp = Centre du cyclopentadiène.

FE	CP	1.693	O(3)	C(4)	1.43 (3)	C(31)	C(32)	1.38 (5)
I	FE	2.654(4)	C(4)	O(5)	1.45 (3)	C(32)	C(33)	1.40 (5)
FE	P(1)	2.232(8)	C(4)	C(61)	1.53 (6)	C(33)	C(34)	1.37 (6)
FE	P(2)	2.221(8)	C(4)	C(62)	1.47 (4)	C(34)	C(35)	1.31 (6)
FE	C(51)	2.08 (4)	O(5)	C(6)	1.41 (3)	C(35)	C(36)	1.43 (5)
FE	C(52)	2.05 (2)	C(6)	C(7)	1.51 (3)	C(36)	C(31)	1.48 (5)
FE	C(53)	2.05 (3)	C(11)	C(12)	1.34 (4)	C(41)	C(42)	1.37 (5)
FE	C(54)	2.06 (4)	C(12)	C(13)	1.39 (5)	C(42)	C(43)	1.42 (5)
FE	C(55)	2.09 (3)	C(13)	C(14)	1.39 (6)	C(43)	C(44)	1.44 (6)
P(1)	C(1)	1.80 (2)	C(14)	C(15)	1.33 (5)	C(44)	C(45)	1.33 (5)
P(1)	C(11)	1.81 (3)	C(15)	C(16)	1.41 (5)	C(45)	C(46)	1.44 (5)
P(1)	C(21)	1.80 (2)	C(16)	C(11)	1.37 (5)	C(46)	C(41)	1.46 (5)
P(2)	C(7)	1.86 (3)	C(21)	C(22)	1.46 (3)	C(51)	C(52)	1.41 (5)
P(2)	C(31)	1.82 (3)	C(22)	C(23)	1.40 (4)	C(52)	C(53)	1.40 (5)
P(2)	C(41)	1.81 (3)	C(23)	C(24)	1.25 (5)	C(53)	C(54)	1.42 (5)
C(1)	C(2)	1.55 (4)	C(24)	C(25)	1.33 (5)	C(54)	C(55)	1.43 (5)
C(2)	O(3)	1.48 (4)	C(25)	C(26)	1.48 (5)	C(55)	C(51)	1.48 (5)
C(2)	C(6)	1.53 (4)	C(26)	C(21)	1.34 (4)			

TABLEAU III

Angles de liaisons (deg.)

I	FE	P(1)	90.2(0.2)	C(11)	C(12)	C(13)	126. (3.)
I	FE	P(2)	93.4(0.3)	C(12)	C(13)	C(14)	116. (4.)
P(1)	FE	P(2)	99.1(0.3)	C(13)	C(14)	C(15)	120. (4.)
FE	P(1)	C(1)	121.6(0.9)	C(14)	C(15)	C(16)	121. (4.)
FE	P(1)	C(11)	117.8(0.9)	C(11)	C(16)	C(15)	121. (3.)
FE	P(1)	C(21)	112.3(0.9)	P(1)	C(21)	C(22)	120. (2.)
C(1)	P(1)	C(11)	100. (1.)	P(1)	C(21)	C(26)	123. (2.)
C(1)	P(1)	C(21)	100. (1.)	C(22)	C(21)	C(26)	117. (2.)
C(11)	P(1)	C(21)	103. (1.)	C(21)	C(22)	C(23)	116. (2.)
FE	P(2)	C(7)	120.4(0.7)	C(22)	C(23)	C(24)	128. (3.)
FE	P(2)	C(31)	115. (1.)	C(23)	C(24)	C(25)	118. (3.)
FE	P(2)	C(41)	119. (1.)	C(24)	C(25)	C(26)	121. (4.)
C(7)	P(2)	C(31)	96. (1.)	C(21)	C(26)	C(25)	120. (3.)
C(7)	P(2)	C(41)	100. (1.)	P(2)	C(31)	C(32)	125. (3.)
C(31)	P(2)	C(41)	102. (1.)	P(2)	C(31)	C(36)	116. (2.)
P(1)	C(1)	C(2)	116. (2.)	C(32)	C(31)	C(36)	119. (3.)
C(1)	C(2)	O(3)	106. (2.)	C(31)	C(32)	C(33)	122. (3.)
C(1)	C(2)	C(6)	119. (3.)	C(32)	C(33)	C(34)	119. (4.)
O(3)	C(2)	C(6)	102. (2.)	C(33)	C(34)	C(35)	121. (4.)
C(2)	O(3)	C(4)	107. (2.)	C(34)	C(35)	C(36)	125. (4.)
O(3)	C(4)	O(5)	104. (2.)	C(31)	C(36)	C(35)	114. (3.)
O(3)	C(4)	C(61)	111. (3.)	P(2)	C(41)	C(42)	126. (3.)
O(3)	C(4)	C(62)	107. (2.)	P(2)	C(41)	C(46)	118. (2.)
O(5)	C(4)	C(61)	108. (3.)	C(42)	C(41)	C(46)	116. (3.)
O(5)	C(4)	C(62)	111. (3.)	C(41)	C(42)	C(46)	127. (4.)
C(61)	C(4)	C(62)	115. (3.)	C(42)	C(43)	C(44)	116. (3.)
C(4)	O(5)	C(6)	111. (2.)	C(43)	C(44)	C(45)	120. (3.)
C(2)	C(6)	O(5)	99. (2.)	C(44)	C(45)	C(46)	124. (4.)
C(2)	C(6)	C(7)	114. (2.)	C(41)	C(46)	C(45)	118. (3.)
O(5)	C(6)	C(7)	111. (2.)	C(52)	C(51)	C(55)	109. (3.)
P(2)	C(7)	C(6)	113. (2.)	C(51)	C(52)	C(53)	106. (3.)
P(1)	C(11)	C(12)	123. (2.)	C(52)	C(53)	C(54)	113. (3.)
P(1)	C(11)	C(16)	122. (2.)	C(53)	C(54)	C(55)	105. (3.)
C(12)	C(11)	C(16)	115. (3.)	C(51)	C(55)	C(54)	107. (3.)

Le site de coordination de l'iode se révèle être assez encombré par la présence des noyaux aromatiques. D'autre part, l'examen des distances entre atomes non liés montre que plusieurs des atomes d'hydrogène représentés sur la figure 1 se répartissent autour de la direction de la liaison Fer-Iode à des distances assez proches de l'atome d'iode (H(12) 2,92 Å ; H(51) 3,09 Å ; H(6) 3,20 Å ; H(26) 3,26 Å ; H(46) 3,38 Å). Une telle proximité est probablement incompatible avec la substitution de l'atome d'iode par une oléfine substituée dont le plan de la double liaison devrait être perpendiculaire à la direction représentée par la liaison Fer-Iode. Ceci explique probablement l'impossibilité d'aboutir aux complexes π -oléfinique cationiques $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})(\text{oléfine})]^+ \text{X}^-$

Conformation de la DIOP dans $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ et dans les autres complexes.

La coordination des deux atomes de phosphore de la DIOP sur un métal conduit à la formation d'un cycle heptagonal. Dans le complexe $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ ce cycle heptagonal adopte une conformation chaise. (Figure 4).

TABLEAU IV

Angles P-M-P. et distances M-P dans les complexes de la DIOP

	Angle P-M-P	Distance M-P (Å)	Référence
$[\text{FeCp}(\text{DIOP})\text{I}]$	99°	2,23	
$[\text{Rh}(\text{norbornadiène})(\text{DIOP})]^+$	98°		[3]
$[\text{Ni}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$	103°	2,28; 2,30	[6]
$[\text{Pd}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$	97° et 95°	2,26; 2,28; 2,32; 2,26	[6]
$[\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$	97° et 96°	2,22; 2,28; 2,27; 2,24	[6]
$[\text{Ir}(\text{cyclooctadiène-1,5})(\text{DIOP})\text{Cl}]$	92,4°	2,33; 2,34	[4]

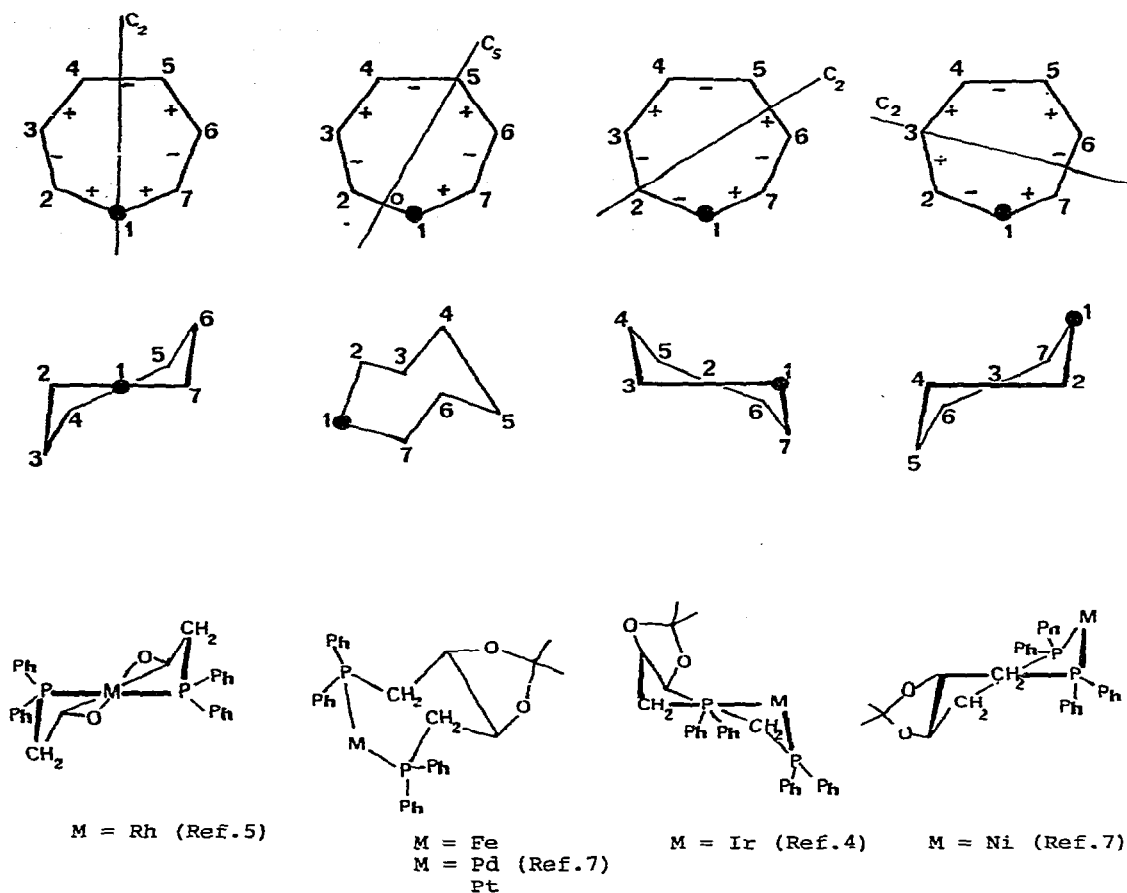


FIGURE 4

Conformations chaise-chaise twistée du cycloheptane et conformations correspondantes du cycle de chelation de la DIOP dans divers complexes.

L'angle $P_1\text{-Fe-P}_2$ (99°) et les distances Fe-P ($2,23 \text{ \AA}$) restent dans la moyenne des valeurs observées pour les angles P-M-P et les liaisons M-P des autres complexes connus de la DIOP (Tableau IV).

La nature du centre métallique n'ayant que peu d'influence sur les angles de valence et les longueurs de liaison du cycle heptagonal de la DIOP, la conformation de ce cycle doit être fonction essentiellement du type de coordination et de l'encombrement stérique autour de l'atome métallique.

Le mécanisme de l'induction asymétrique dans les réactions cata-

lytiques, en particulier dans l'hydrogénation asymétrique d'oléfines prochirales par les complexes du rhodium est encore mal connu. Lors des étapes élémentaires du cycle catalytique (fixation du substrat, addition oxydante de l'hydrogène, transfert de l'hydrogène sur l'oléfine) il apparaît des complexes intermédiaires de géométries variées ((Rh) (I) plan carré, Rh(III) octaédrique...) dont la formation et la réactivité peuvent déterminer la stéréochimie de la réaction d'hydrogénation.

Le cycle de chélation est bien évidemment soumis à des contraintes conformationnelles lors de ces différents changements structuraux.

La connaissance des possibilités conformationnelles d'un ligand chiral bidenté comme la DIOP est donc d'une grande importance pour la compréhension de l'activité catalytique des complexes dans lesquels il est engagé, et pour toute discussion du mécanisme de l'induction asymétrique.

L'analyse conformationnelle du cycloheptane [11-14] a montré qu'il existe deux itinéraires de pseudorotation entre deux catégories de conformères, les uns possédant un axe de symétrie (C_2) et les autres un plan de symétrie (C_s).

Le premier itinéraire est celui de la famille des conformères chaise (C_s) et chaise twistée (C_2). Le second itinéraire est celui de la famille des conformères bateau (C_s) et bateau twisté (C_2).

La figure 4 représente quelques conformations rencontrées dans l'itinéraire de pseudorotation chaise, chaise twistée. Les signes des angles dièdres du cycle sont indiqués sur les projections planes. Les projections perspectives sont également représentées.

Le cycloheptane n'est évidemment qu'un modèle approché du cycle heptagonal de chélation de la DIOP. Une différence essentielle réside dans la présence de deux liaisons Phosphore-Métal ($\sim 2,3 \text{ \AA}$) beaucoup plus longues que la liaison C-C ($\sim 1,5 \text{ \AA}$). Les valeurs des angles dièdres des cycles de chélation de la DIOP ne peuvent donc être comparées rigoureusement à celles du cycloheptane, par contre la comparai-

son de l'ordre de grandeur et du signe de ces angles est tout à fait justifiée et permet d'établir une correspondance entre les conformations du cycle de chélation et les conformations remarquables du cycloheptane.

L'existence dans la DIOP d'un angle dièdre de jonction du cycle heptagonal et du cycle acétonide pentagonal, invariant en grandeur et en signe, a pour conséquence que le circuit de pseudorotation ne peut être parcouru totalement.

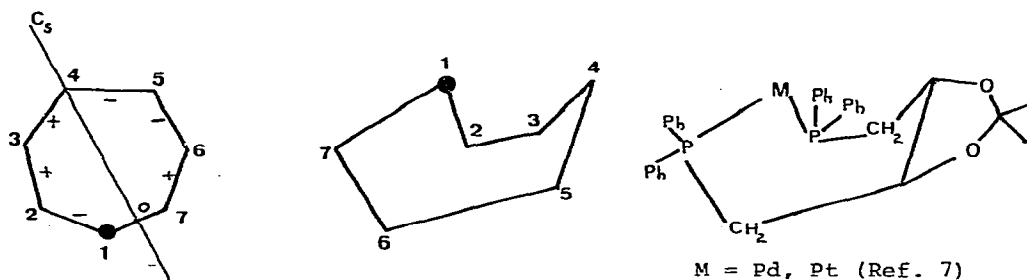


FIGURE 5

Conformation bateau du cycloheptane et conformation correspondante du cycle de chélation de la DIOP dans les complexes $[\text{Pd DIOP Cl}_2]$ et $[\text{Pt DIOP Cl}_2]$.

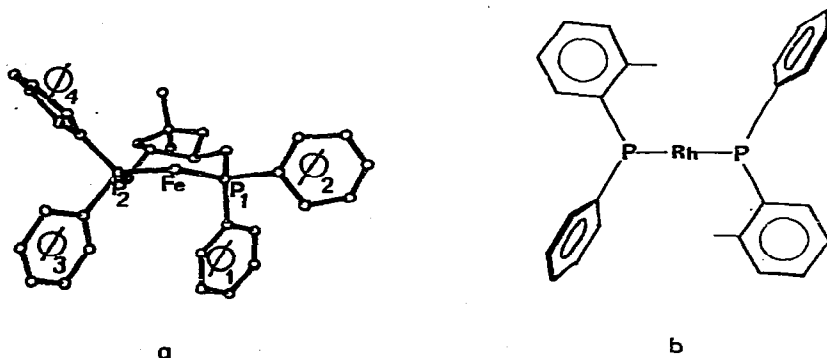


FIGURE 6

a Vue ORTEP du cycle de chélation de la $(-)$ DIOP dans $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ suivant le plan P_1FeP_2 . Angles entre les plans des noyaux aromatiques: $\phi_1-\phi_2$ - $67,6^\circ$; $\phi_3-\phi_4$ $79,3^\circ$; $\phi_1-\phi_3$ $4,1^\circ$.

b Schéma donnant l'orientation des noyaux aromatiques dans le complexe $[\text{Rh}(\text{cyclooctadiène-1,5})(\text{DIPAMP})]^+\text{BF}_4^-$ (Ref. 15).

Il est intéressant de constater que les conformations du cycle de chélation de la DIOP correspondent pour la plupart aux conformations de l'itinéraire chaise-chaise twistée. Ces conformations établies à l'aide des données publiées [4,5,7] sont représentées sur la figure 4 avec la position du centre métallique et des atomes de phosphore. Dans le cas des complexes $[\text{Pd}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2]$ où deux conformations coexistent dans le cristal, l'une de celles-ci se rapproche de la conformation bateau du cycloheptane (figure 5).

La figure 6 représente une vue ORTEP du cycle de chélation de la (-)DIOP suivant le plan P_1FeP_2 . Cette vue fait apparaître la disposition des noyaux aromatiques dans cette conformation.

Pour comparer, nous avons schématiquement représenté sur la même figure la vue suivant le plan P_1RhP_2 du cycle de chélation de la DIPAMP* dans le complexe $[\text{Rh}(\text{cyclooctadiène } -1,5)(\text{DIPAMP})]^+ \text{BF}_4^-$ qui a été publiée précédemment par W.S. KNOWLES [15]. Il a été constaté qu'il y avait une disposition analogue des noyaux aromatiques de la (-)DIOP [5] dans le complexe $[\text{Rh}(\text{norbornadiène})(-)\text{DIOP}]^+ \text{BPh}_4^-$.

L'ensemble de ces observations permet de confirmer que la DIOP ne peut pas être considérée comme un ligand bidenté ayant une conformation unique. L'analyse radiocristallographique met en évidence des conformations variées proches des conformations remarquables du cycloheptane. Ces résultats valables dans les agencements cristallins, démontrent la grande flexibilité de la DIOP qui est capable de s'adapter à des situations structurales variées. Il doit en être de même en solution, les études RMN [8] sur les complexes $[\text{Pt}(\text{DIOP})_2]$ et $[\text{Pt}(\text{DIOP})\text{L}_2]$ semblent être en accord avec cette hypothèse.

L'efficacité de la synthèse asymétrique est très certainement liée à la dissymétrie des conformations de la DIOP apparaissant dans les divers intermédiaires. Il a été souvent postulé [5,16,17] que le principal facteur responsable de l'induction asymétrique était probablement l'énantiosélectivité de la coordination de l'oléfine pro-

*DIPAMP = (R,R)-bis [*o*-méthoxyphenylphenylphosphine]-1,2 éthane.

chirale. La dissymétrie du catalyseur au cours de cette étape pourrait être due essentiellement à la nature pseudo axiale ou pseudo équatoriale des noyaux aromatiques [16,17] ou encore à leur orientation de face ou de côté [5,15] (figure 6). Nous ne prendrons pas position pour trancher entre ces deux hypothèses qui sont en fait interdépendantes. Il apparaît certain que le positionnement spatial des quatre noyaux aromatiques dans les espèces catalytiques est crucial pour réguler l'abondance et la réactivité de ces espèces. Le rôle important des cycles benzéniques de la DIOP avait très vite été mis en évidence [21,22] par la grande différence de stéréosélectivité observée avec des DIOP modifiées par des substitutions sur les noyaux aromatiques. Il est actuellement illusoire de proposer des modèles détaillés d'induction asymétrique en l'absence de connaissances précises sur les mécanismes. D'autre part, les conformations de la DIOP peuvent fort bien évoluer au cours du cycle catalytique et différer selon les substrats*. Néanmoins, les conformations prises dans ces intermédiaires peuvent a priori être sélectionnées parmi les conformations de la figure 4, et nous pouvons espérer que de nouvelles structures radiocristallographiques permettront de préciser la carte des conformations autorisées pour la DIOP.

L'activité catalytique de complexes ayant des diphosphines $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ comme ligand a été testée dans l'hydrogénation de précurseurs d'acides aminés [25]. L'activité catalytique pour $n = 4$ ou 5 est nettement supérieure au cas où $n = 2$. Il en est de même si on compare la DIOP à des diphosphines-1,2 chirales. Il se pourrait que la grande adaptabilité conformationnelle du cycle heptagonal

*Un changement conformationnel d'une diphosphine chirale. (BPPM = N-t butoxycarbonyldiphenylphosphino-4 diphenylphosphinométhyl-2 pyrrolidine) a été observé par RMN du ^{31}P lorsque le complexe $[\text{Rh}(\text{norborna-diene})(\text{BPPM})]^+$ est transformé en $[\text{Rh}(\text{BPPM})\text{PhCH}=\text{C}(\text{NH-Ac})\text{COOH}]^+$ [23,24].

(comparé à une structure pentagonale) soit un facteur expliquant l'activité des catalyseurs correspondants.

Par contre, les possibilités conformationnelles plus restreintes des cycles de chélation des diphosphines-1,2 chirales sont probablement à l'origine des inductions asymétriques élevées obtenues avec ces ligands [5,15,18,19]. Les caractéristiques de la DIOP font que cette diphosphine-1,4 chirale représente un compromis pour l'obtention à la fois d'une bonne activité catalytique et d'une forte induction asymétrique.

En conclusion, la détermination de la structure cristalline du complexe $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})\text{I}]$ nous a permis de mieux comprendre la difficulté d'accéder aux complexes du type $[\text{FeCp}((-)\text{DIOP})(\text{oléfine})]^+\text{X}^-$ et nous a fourni des nouvelles données permettant de discuter et de compléter l'ensemble des conformations autorisées pour le cycle de chélation de la DIOP.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le C.N.R.S. pour son soutien financier et le Dr M.L.H.GREEN pour de fructueuses discussions.

REFERENCES

- 1 - H.B. KAGAN et J.C. FIAUD, Recent approaches in asymmetric synthesis, dans Topics in Stereochemistry, 10 (1978) 175 (E.L. ELIEL et N.L. ALLINGER Ed; J. WILEY).
- 2 - G. BALAVOINE, M.L.H. GREEN et J.P. SAUVAGE, J. Organometal. Chem. 128 (1977) 247.
- 3 - M. ROSENBLUM, Acc. Chem. Res. 7, (1974) 122.
- 4 - S. BRUNIE, J. MAZAN, N. LANGLOIS et H.B. KAGAN, J. Organometal. Chem. 114 (1976) 225.

- 5 - W.S. KNOWLES, B.D. VINEYARD, M.J. SABACKY et B.R. STULTS, Communication privée et "First International Symposium on Homogeneous Catalysis, Corpus Christi, Texas, 29 Nov-1er Dec. 1978. A paraître dans "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis", Vol. III, M. Tsutsui Ed., Plenum, New York.
- 6 - V. GRAMLICH et C. SALOMON, J. Organometal. Chem, 73 (1974) C61.
- 7 - V. GRAMLICH et G. CONSIGLIO, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 1016.
- 8 - J.M. BROWN et P.A. CHALONER, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 4307.
- 9 - G. GERMAIN, P. MAIN et M.M. WOOLFSON, Acta Cryst. A 27 (1971) 368.
- 10 - P.E. RILEY, C.E. CAPSHEW, R. PETTIT et R.E. DAVIS, Inorg. Chem. 17 (1978) 408.
- 11 - J.B. HENDRICKSON, J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 7047.
- 12 - D.F. BOCIAN, H.M. PICKETT, T.C. ROUNDS et H.L. STRAUSS, J. Amer. Chem. Soc. 97, (1975) 687.
- 13 - W.M.J. FLAPPER et C. ROMERS, Tetrahedron, 31 (1975) 1705.
- 14 - J. DALE, Multistep conformational interconversion Mechanisms dans Topics in Stereochemistry, 9 (1976) (E.L. ELIEL et N.L. ALLINGER, Ed. ; J. WILEY).
- 15 - B.D. VINEYARD, W.S. KNOWLES, et M.J. SABACKY, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5946.
- 16 - J.M. BROWN et P.A. CHALONER, Chem. Comm., (1978) 321.
- 17 - J.M. BROWN et P.A. CHALONER, Tetrahedron Lett. (1978) 1877
- 18 - M.D. FRYZUK et B. BOSNISCH, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 6262.
- 19 - M.D. FRYZUK et B. BOSNISCH, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 5491.
- 20 - a) D.A. SLACK, I. GREVELING et M.C. BAIRD, First International Symposium on Homogeneous Catalysis, Corpus Christi, Texas, 29 Nov. 1er Déc. 1978. A paraître dans "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis" Vol III ; M. Tsutsui, Ed, Plenum, New York.
b) D.A. SLACK, I. GREVELING et M.C. BAIRD ; Inorg. Chem. (sous presse) (Nov. 1979)
- 21 - H.B. KAGAN, Pure and Appl. Chem., 43 (1975) 401.
- 22 - H.B. KAGAN et T.P. DANG, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6429.
- 23 - I. OJIMA et T. KOGURE, Chem. Lett. (1978) 1145.
- 24 - I. OJIMA et T. KOGURE, Chem. Lett. (1979) 641.
- 25 - J.C. POULIN, T.P. DANG et H.B. KAGAN, J. Organometal. Chem. 84 (1975) 87.