

Preliminary communication

Synthèses photochimiques diastéréosélectives de complexes à liaison fer-métal du groupe 14

B. Rouida, M. Pankowski, W. Chodkiewicz et G. Jaouen

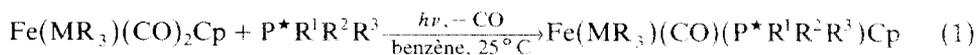
Unité de Structure et Réactivité des Complexes Moléculaires (C.N.R.S. UA 403), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 4 décembre 1987)

Abstract

The diastereomeric $\text{Fe}^*(\text{MR}_3)(\text{CO})(\text{P}^*\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{Cp}$ complexes ($\text{M} = \text{Si, Ge and Sn, R} = \text{aryl or methyl}$) are synthesized by photolysis of the prochiral $\text{Fe}(\text{MR}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$, precursors in the presence of the corresponding racemic phosphorus(III) ligands. Asymmetric induction at iron is observed if the phosphorus atom is bound to a group containing a specific heteroatom (nitrogen or oxygen).

Parmi les nouvelles perspectives de la chimie organométallique, les méthodes utilisant les complexes des métaux de transition à des fins de synthèse organique occupent une place de choix [1]. La possibilité de réaliser ainsi des réactions régio- et stéréospécifiques pour accéder à des produits utilisables en chimie fine justifie cet intérêt. A cet égard un réactif chiral acylé du fer, autorisant des contrôles stéréochimiques variés, vient de trouver des utilisations pratiques [2]. Dans ce contexte, l'accès direct à d'autres complexes chiraux du fer peut-être envisagé par synthèses diastéréosélectives selon l'éq. 1.



En raison de l'échec des processus diastéréosélectifs thermiques, nous avons fait appel pour cette substitution, à une approche photochimique. Notons, qu'à de rares exceptions près [3], la faisabilité d'une telle démarche n'a pas été explorée.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la formation d'un centre asymétrique sur l'atome de fer dans la série de complexes prochiraux $\text{Fe}(\text{MR}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$ [4] ($\text{M} = \text{Si, Ge et Sn; R} = \text{aryle ou méthyle}$) avec les ligands racémiques du phosphore(III) [5 et 6].

Tableau 1

Taux d'induction (i)^a lors de la formation des complexes Fe(MR₃)(CO)L^{*}Cp

L [*]	MR ₃			
	SnPh ₃	SnPh ₂ Me	GePh ₃	SiPh ₂ Me
(1) PPh(Me)(<i>o</i> -tolyle) [5]	0	0	0	0
(2) PPh(Me)(α -naphthyle) [5]	0	0	0	-
(3) PPh(OBu ^t)(mésityle)	0	-	-	-
(4) PPh(Me)(<i>o</i> -anisyle) [5]	25	22	20	22
(5) PPh(OMe)(α -naphthyle) [6]	34	-	34	25
(6) PPh(Me)[N(Me)(2-py)]	43	-	-	25
(7) PPh(OMe)[N(Me)(2-py)]	73	40	67	-
(8) PPh(Me)(α -picolyle)	74	40	87	74

^a i (%) = $\frac{A - B}{A + B} \times 100$, calculé par RMN de ¹H dans un tube scellé.

Le complexe Fe^{*}(MR₃)(CO)(P^{*}R¹R²R³)Cp est obtenu sous la forme de deux couples diastéréoisomères (A et B) en proportions variables *. Les premiers résultats sont résumés dans le tableau 1. On constate que l'induction asymétrique dépend pour un groupe MR₃ donné du ligand phosphoré utilisé. Les phosphines tertiaires substituées par deux groupes aryles ainsi que le ligand très encombré P^{*}Ph, OBU^t, mésityle ne conduisent à aucune induction. Tous les autres ligands utilisés comportant dans la chaîne un hétéroatome (l'oxygène ou l'azote) conduisent à des inductions.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec les ligands comportant l'azote pyridinique séparé par 3 liaisons du phosphore (6,7,8), en particulier l' α picolyle. Cette particularité met en relief le rôle spécifique de l'hétéroatome du ligand phosphoré. L'interaction entre ce dernier et l'atome du group 14 est en effet envisageable, dans le premier stade de la réaction. Elle aurait pour résultat l'association du groupe chiral phosphore(III) avec le complexe initial où le fer se trouverait dans un environnement asymétrique. Le départ d'un CO par photolyse [7] qui est l'étape primaire du processus de substitution devrait alors se faire avec induction.

On sait que l'accession à un taux élevé d'induction asymétrique, dans une réaction irréversible, nécessite une discrimination cinétique importante entre deux états de transition diastéréoisomères. En effet, l'utilisation de la pyridine comme solvant diminue la stéréosélectivité car elle opère aussi comme agent concurrentiel ** vis à vis de l'hétéroatome du ligand.

En vue d'accéder à des inductions encore plus élevées trois aspects sont à l'étude: (a) la différence entre l'azote et l'oxygène; (b) l'accessibilité stérique de l'hétéroatome; et (3) l'asymétrie du phosphore.

Ces réactions sont estimées comme sensiblement quantitatives: (1) disparition des signaux du complexe prochiral, utilisé en quantité stœchiométrique, et (2) absence de signaux parasites.

* Les pourcentages des diastéréoisomères sont calculés directement par RMN de ¹H des produits bruts, les réactions étant effectuées dans un tube scellé en solution dans le benzène-*d*₆ (concentration des réactifs 10⁻⁴ M).

** L'induction dans le cas: MR₃ = SnPh₃ L = P(Me) Ph(*o*-anisyle) dans la pyridine est de 16%.

Tableau 2

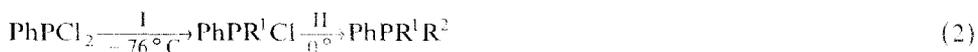
L* ^a	Réactif I	Réactif II
3	Bu ^t OH.Et ₃ N ^d	mésityle.MgBr
6	PyN(Me)H.Et ₃ N ^c	MeLi
7	PyN(Me)H.Et ₃ N	MeOH.Et ₃ N
8 ^b	BuOH.Et ₃ N	MeLi

^a Rendements supérieurs à 95% excepté 8. ^b Rdt 55%. ^c PyN(Me)H = méthyle amino-2 pyridine. ^d Le groupe t-butoxy est ensuite substitué par l' α -picolyl lithium.

La réaction 1 est aussi utilisable dans un but préparatif. Une cristallisation fractionnée à -20°C dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexane}$ (1/3) permet d'obtenir les produits purs et dans certains cas favorables la séparation des diastéréoisomères.

Les réactions photochimiques ont été menées à l'aide d'une lampe UV Hanau 150 W. Les composés obtenus sont stables à l'air à l'état cristallin, et ont été caractérisés par leurs analyses élémentaires, spectroscopie de masse, RMN de ^1H et IR. Les rendements chimiques varient entre 60 et 80%.

Certains ligands phosphorés racémiques utilisés sont nouveaux, ils ont été préparés par substitution consécutive ordonnée à partir de la dichlorophénylphosphine (éq. 2 et Tableau 2).



Bibliographie

- 1 G.W. Parshall, *Organometallics*, 6 (1987) 687.
- 2 S.G. Davies et M. Wills, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) C29.
- 3 G. Cerveau, E. Colomer, R. Corriu et W. Douglas, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 373.
- 4 T.S. Piper, D. Lemal et G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, 43 (1956) 129.
- 5 W. Chodkiewicz, D. Guillerme, D. Jore, E. Mathieu et W. Wodzki, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 107.
- 6 M. Pankowski, W. Chodkiewicz et M.P. Simonnin, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 533.
- 7 D.G. Alway, K.W. Barnett, *Photochemical Processes in Cyclopentadienylmetal Carbonyl Complexes*, in M.S. Wrighton (Ed.), *Inorg. and Organomet. Photochemistry*, Advances in Chemistry Series 168, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1978.