



Les Complexes (η^6 -Arène)tricarbonylmanganèse Cationiques : Fonctionnalisation, Dédoublément et Applications en Synthèses Organique et Organométallique

Antoine Eloi

► To cite this version:

Antoine Eloi. Les Complexes (η^6 -Arène)tricarbonylmanganèse Cationiques : Fonctionnalisation, Dédoublément et Applications en Synthèses Organique et Organométallique. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2010. Français. NNT : . tel-02490853

HAL Id: tel-02490853

<https://theses.hal.science/tel-02490853>

Submitted on 25 Feb 2020

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée par

Antoine ELOI

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Les Complexes (η^6 -Arène)tricarbonylmanganèse Cationiques :
Fonctionnalisation, Dédoublément et Applications
en Synthèses Organique et Organométallique**

soutenue le vendredi 11 juin 2010

—

devant le jury composé de :

M. Didier ASTRUC	Professeur	Rapporteur
M. Gérard CAHIEZ	Professeur	Rapporteur
M. Karl Heinz DOTZ	Professeur	Examineur
Mme Hélène GERARD	Professeur	Examineur
M. Eric ROSE	Directeur de Recherches au CNRS	Directeur de thèse

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement des recherches que j'ai effectuées entre janvier 2007 et juin 2010 à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 7201, Paris 6, dans l'équipe Chimie Organique et Organométallique dirigée par Eric Rose et Françoise Rose-Munch, Directeurs de Recherches au CNRS. Tous deux ont été directeurs de cette thèse, rôle qu'ils ont endossé avec un brio et un enthousiasme sans failles durant ces trois années.

Le jury constitué pour juger ces travaux est composé de Monsieur Didier Astruc, Professeur à l'Université de Bordeaux I, Monsieur Gérard Cahiez, Professeur à l'Université de Paris 13, Monsieur Karl Heinz Dötz, Professeur à l'Université de Bonn (Allemagne), Madame Hélène Gérard, Professeur à l'Université de Paris 6 et de Monsieur Eric Rose, Directeur de Recherches au CNRS. Je les remercie vivement d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon travail.

Différentes incursions dans des domaines autres que la synthèse organique et organométallique ont pu être menées lors de deux collaborations fructueuses réalisées avec Monsieur Philippe Lesot, Directeur de Recherches au CNRS (RMN ^2H sur phase chirale) et avec Madame Hélène Gérard, Professeur à l'Université de Paris 6 (chimie théorique). Je leur suis reconnaissant d'avoir incorporé certains de mes complexes à leurs thématiques de recherches et d'avoir toujours pris le temps de m'expliquer fondements théoriques et détails pratiques.

Ces trois années de recherches n'auraient pas été possibles sans le financement accordé par l'Ecole Normale Supérieure (Paris). Je remercie Monsieur Jean-Bernard Baudin et Monsieur Ludovic Jullien de m'avoir proposé ce poste d'Agrégé Préparateur à Ulm et de m'avoir donné la possibilité de préparer ma thèse à Jussieu.

Merci à tous les membres du laboratoire, scientifiques ou non, permanents comme étudiants, pour l'ambiance et la bonne humeur caractérisant si bien notre couloir et sans lesquelles les quelques moments délicats auraient été beaucoup plus difficiles à surmonter.

Merci aux miens, pour tout le reste.

Antoine

Table des Matières

Introduction	11
 Première Partie. Eléments Bibliographiques	
 Chapitre I. Les Complexes (η^6-Arène)tricarbonylmanganèse Cationiques	15
1. Préparation des complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	15
1.1. Préparation à partir de Mn (I)	15
1.1.1. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$	15
1.1.2. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgClO}_4$	16
1.1.3. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$	17
1.1.4. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{CF}_3\text{COOH}$	17
1.1.5. Complexation par $[\text{MnCl}(\text{CO})_4]_2$	18
1.2. Préparation à partir de Mn (0)	18
1.3. Préparation par métathèse de ligands	19
1.3.1. Complexation par le méthylcymantène	19
1.3.2. Complexation par les complexes (η^6 -polyarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	19
2. Propriétés physico-chimiques des complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	20
2.1. Structure des complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	20
2.2. Propriétés spectroscopiques des complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	22
2.2.1. Spectroscopie Infrarouge	22
2.2.2. Résonance Magnétique Nucléaire	22
2.3. Eléments de chiralité dans les complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	22
3. Réactivité des complexes (η^6-arène)$\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	24
3.1. Réactions acido-basiques	24
3.1.1. Acidité des complexes hétérosubstitués	24
3.1.2. Acidité des complexes (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$	25
3.2. Réduction électrochimique	25
3.2.1. Réduction à un électron	25
3.2.2. Réduction à deux électrons	26
3.3. Réactions vis-à-vis des nucléophiles	27
3.3.1. Réactions de substitutions nucléophiles	27
3.3.1.1. Substitution nucléophile sur l'arène	27
3.3.1.2. Substitution de l'arène	28
3.3.1.3. Substitution d'un ligand CO	28

3.3.2. Réactions d'additions nucléophiles	29
3.3.2.1. Addition sur un ligand CO	29
3.3.2.2. Addition nucléophile sur l'arène	30
Chapitre II. Les Complexes (η^5-Cyclohexadiényl)tricarbonylmanganèse	31
1. Préparation des complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	31
1.1. A partir de diènes conjugués	31
1.2. A partir de complexes (η^4-cyclohexadiène)$Mn(CO)_3^-$	31
1.3. A partir de complexes (η^6-arène)$Mn(CO)_3^+$	32
1.3.1. Réactions acido-basiques	32
1.3.2. Additions radicalaires	32
1.3.3. Additions nucléophiles	33
1.3.3.1. Nature du nucléophile	34
1.3.3.2. Régiosélectivité de l'addition nucléophile	37
2. Propriétés physico-chimiques des complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	40
2.1. Structure des complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	40
2.2. Propriétés spectroscopiques des complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	41
2.2.1. Spectroscopie infrarouge	41
2.2.2. Résonance magnétique nucléaire	41
2.3. Eléments de chiralité dans les complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	42
3. Réactivité des complexes (η^5-cyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	43
3.1. Stabilité thermique des complexes	43
3.2. Réactions sur les ligands	43
3.2.1. Substitutions nucléophiles	44
3.2.2. Additions nucléophiles	44
3.3. Réactions sur l'arène	45
3.3.1. Réactions conservant l'entité métallique $Mn(CO)_3$	45
3.3.1.1. Réaction photochimique	45
3.3.1.2. Réactions d'additions sur le système cyclohexadiényle	46
3.3.1.3. Réactions de fonctionnalisation du ligand cyclohexadiényle	48
3.3.1.4. Réactions de réaromatisation	50
3.3.2. Réactions avec transformation ou perte de l'entité métallique $Mn(CO)_3$	51
3.3.2.1. Formation de diènes	51
3.3.2.2. Formation de composés aromatiques	53
Chapitre III. Synthèse de Complexes (η^6-Arène)$M(CO)_3$ et (η^5-Cyclohexadiényl)$M(CO)_3$, ($M = Cr, Mn^+$) Optiquement Actifs	55
1. Cas du chrome : les complexes (η^6-arène)$Cr(CO)_3$	55
1.1. Complexation stéréosélective de l'arène	55
1.1.1. Stéréosélectivité induite par une chiralité proximale	56
1.1.2. Stéréosélectivité induite grâce à un auxiliaire chiral	57
1.1.3. Benzannulation de Dötz stéréosélectivité	59
1.2. Dédoublage de mélanges racémiques	59
1.2.1. Acides carboxyliques et amines	60
1.2.2. Aldéhydes	60
1.2.2.1. Dédoublage par formation de semioxamides	60

1.2.2.2.	Dédoublement par formation d'imines	61
1.2.2.3.	Dédoublement par formation d'aminals	61
1.3.	Synthèses énantiosélectives ou diastéréosélectives	62
1.3.1.	Lithiation énantiosélective de complexes (η^6 -arène)Cr(CO) ₃ prochiraux	63
1.3.2.	Lithiation diastéréosélective de complexes (η^6 -arène)Cr(CO) ₃ prochiraux	64
1.3.3.	Autres désymétrisations de complexes prochiraux	65
2.	Cas du manganèse : les complexes (η^6-arène)Mn(CO)₃⁺ et (η^5-cyclohexadiényle)Mn(CO)₃	
2.1.	Préparation de complexes (η^5-cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ optiquement actifs	67
2.1.1.	Additions nucléophiles stéréosélectives	67
2.1.1.1.	Additions diastéréosélectives sur des complexes (η^6 -arène)Mn(CO) ₃ ⁺	67
2.1.1.2.	Additions énantiosélectives sur des complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO) ₃	68
2.1.2.	Dédoublement de mélanges racémiques	68
2.1.2.1.	Aldéhydes	69
2.1.2.2.	Phosphines	69
2.2.	Préparation de complexes (η^6-arène)Mn(CO)₃⁺ optiquement actifs	70
2.2.1.	Complexation diastéréosélective d'un arène chiral	71
2.2.2.	Réaromatisation d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO) ₃ optiquement actif	71

Deuxième Partie. Résultats et Discussion

Chapitre I. Les Complexes (η^5-Cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ : Synthèse de Complexes Electroappauvris et Etude Théorique du Système Cyclohexadiényle	75
1. Les Complexes (η^5-cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ électroappauvris	75
1.1. Préparation d'une cétone (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO) ₃ par voie palladocatalysée	75
1.2. Addition d'ions hydrures	76
1.3. Mécanisme de formation des diènes conjugués	78
1.4. Etude de données physico-chimiques	79
2. Préparation de cétones (η^5-cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ par voie lithiée	81
2.1. Rappels bibliographiques : synthèse par la séquence lithiation / piégeage par un électrophile	82
2.2. Premiers essais : lithiation puis piégeage par un électrophile	82
2.3. Transmétallation du Li (I) au Mn (II)	84
2.4. Analyse des cétones à l'état solide et en solution	87
3. Etude théorique des complexes (η^5-cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ substitués par des groupes carbonylés	89
3.1. Méthodologie mise en œuvre	89
3.2. Etude préliminaire : les aldéhydes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO) ₃	90
3.2.1. Analyse structurale	90
3.2.2. Etude de la conjugaison du groupe formyle au système cyclohexadiényle	91
3.2.3. Etude des vibrations d'élongation CHO	93
3.3. Etude des cétones (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO) ₃	93
3.3.1. Analyse structurale	93
3.3.2. Etude de la conjugaison du groupe C=O au système cyclohexadiényle	95
3.3.3. Etude de la réactivité	95
Chapitre II. Les Complexes (η^6-Bromoarène)Mn(CO)₃⁺ : Synthèse et Applications	97

1. Préparation des complexes (η^6-halogénoarène)$Mn(CO)_3^+$	97
1.1. Rappels bibliographiques	97
1.1.1. Complexes fluorés	97
1.1.2. Complexes chlorés	98
1.1.3. Complexes bromés	98
1.1.4. Complexes iodés	98
1.2. Premiers essais de complexation de dérivés bromés	99
1.3. Extension aux dérivés iodés	101
2. Réactivité des complexes (η^5-halogénocyclohexadiényl)$Mn(CO)_3$	101
2.1. Préparation des complexes (η^5 -bromocyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$	101
2.1.1. Addition sur les complexes (η^6 -bromoanisole) $Mn(CO)_3^+$	101
2.1.2. Addition sur le complexe (η^6 - <i>mé</i> ta-triméthylsilylbromobenzène) $Mn(CO)_3^+$	102
2.2. Réactions de couplage pallado-catalysé sur les complexes (η^5 -bromocyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$	103
2.3. Echange brome-lithium sur les complexes (η^5 -bromocyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$	103
2.3.1. Mise au point des conditions opératoires	104
2.3.2. Généralisation aux autres complexes	105
2.3.2.1. Complexes <i>ortho</i> -disubstitués	105
2.3.2.2. Complexes <i>mé</i> ta-disubstitués	106
2.3.2.3. Complexes <i>para</i> -disubstitués	106
2.3.3. Conclusions	108
3. Applications	109
3.1. Retour sur la modélisation des complexes (η^5 -formylcyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$	109
3.1.1. Cadre de l'étude	109
3.1.2. Préparation du complexe (η^5 -1-formylcyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$	109
3.1.3. Confrontation aux modélisations théoriques	110
3.2. Préparation de complexes bimétalliques manganèse-fer	112
3.2.1. Formation d'alcools (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ dérivés du thiophène	112
3.2.2. Formation d'alcools (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ dérivés du ferrocène	113
3.2.3. Déshydratation des alcools (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ dérivés du ferrocène	114
3.2.4. Addition de nucléophiles sur les complexes bimétalliques cationiques dérivés du ferrocène	117
 Chapitre III. Dédoublment Des Complexes (η^6-Arène)$Mn(CO)_3^+$: Principe et Applications	119
1. Mise au point de la méthode de dédoublement des complexes (η^6-arène)$Mn(CO)_3^+$	119
1.1. Principe général du dédoublement des complexes (η^6 -arène) $Mn(CO)_3^+$	119
1.1.1. Genèse	119
1.1.2. Principe de la méthode de dédoublement	120
1.1.3. Critères de choix de la copule chirale	121
1.2. Choix de la copule chirale	121
1.2.1. Premiers essais	121
1.2.2. Addition de l'énolate de (<i>D</i>)-(+)-camphre	123
1.2.3. Epimérisation	125
1.3. Réaromatization	127
2. Etude spectroscopique et généralisation	128
2.1. Rappels bibliographiques : détermination spectroscopique des excès énantiomériques de	128

complexes (η^6 -arène) $M(CO)_3$ ($M = Cr, Mn^+$)	
2.1.1. Utilisation d'un lanthanide chiral	129
2.1.2. Utilisation d'un sel chiral	129
2.1.2. Utilisation d'une phase chirale	130
2.2. Etude RMN 2H d'un complexe (η^6 -arène) $Mn(CO)_3^+$ deutérié	130
2.2.1. Dédoublément	131
2.2.2. Analyse RMN sur phase $CHCl_3$ / PBLG	132
2.3. Généralisation de la méthode de dédoublement à d'autres complexes	133
3. Applications en synthèse	134
3.1. Synthèse d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ monosubstitué énantiomériquement pur	134
3.2. Synthèse de cyclohexénones énantiomériquement pures	135
3.2.1. Mise au point des conditions expérimentales	135
3.2.2. Généralisation en série énantiomériquement pure	137
3.3. Synthèse de complexes (η^6 -phosphinoarène) $Mn(CO)_3^+$ énantiomériquement purs	139
 Conclusion	 141
 Troisième Partie. Partie Expérimentale	
 General Remarks	 145
Chapter I. (η^5 -Cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ Complexes : Synthesis of Electrodeficient Complexes and Theoretical Investigations of the Cyclohexadiényl System	145
Chapter II. (η^6 -Bromoarene) $Mn(CO)_3^+$ Complexes : Synthesis and Applications	161
Chapter III. Resolution of (η^6 -Arene) $Mn(CO)_3^+$ Complexes : Development and Applications	178
 Bibliographie	 197
 Annexes. Structure des Produits	 207
 Annexes. Données Cristallographiques	 213
 Annexes. Quelques Données Chiffrées	 225

Introduction

Les complexes tricarbonyles des métaux de transition coordonnés à un ligand aromatique sont des édifices dont l'utilité en synthèses organique et organométallique est maintenant bien établie. La coordination du fragment métallique au ligand organique provoquant une diminution drastique de sa densité électronique, l'arène devient électrophile et sujet à de nombreuses transformations, certaines impossibles en synthèse organique "classique".

Si la réactivité des complexes (η^6 -arène)tricarbonylchrome est aujourd'hui très bien cernée, la situation est radicalement différente pour leurs analogues isoélectroniques, les complexes (η^6 -arène)tricarbonylmanganèse cationiques. Plusieurs raisons peuvent expliquer une telle différence de développement : ces complexes cationiques sont relativement difficiles à préparer et leur faible solubilité dans la plupart des solvants organiques a longtemps été un frein à la mise en œuvre de méthodes de fonctionnalisation efficaces. La réponse à ces difficultés a été apportée avec la transformation des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, pour lesquels il n'existe que très peu de réactions disponibles sans modification de l'haptacité du ligand, en complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutres, organosolubles et pour lesquels de nombreuses voies de fonctionnalisation ont pu être récemment développées dans notre équipe, comme les réactions de couplage palladocatalysées en 2004 et la séquence lithiation suivie du piégeage par un électrophile en 2006. Dans certains cas, les complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ fonctionnalisés correspondants peuvent ensuite être formés par réaromatisation. Une revue bibliographique concernant les complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ est présentée dans la première partie de ce manuscrit.

A l'instar de leurs analogues chromés, les complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et leurs dérivés (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ peuvent dans certains cas présenter des éléments de chiralité planaire : la coordination de l'entité métallique sur l'une ou l'autre des faces du ligand menant à des complexes énantiomères, pour lesquels aucune méthode générale de séparation n'a jamais été rapportée dans la littérature. Concernant ce sujet, un bilan des méthodes de préparation des complexes tricarbonyles énantiomériquement purs du chrome et de celles, beaucoup plus rares, des complexes du manganèse est proposé dans la première partie de ce manuscrit.

La mise en place de nouvelles méthodes de fonctionnalisation des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ par le biais des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ constitue donc un axe de recherche important et actuel pour le développement d'applications originales en synthèses organique et organométallique. De nouvelles voies ont ainsi été développées lors de la préparation de cette thèse, permettant l'introduction de nombreuses fonctions sur ces complexes et constituant le point de départ d'études

théoriques des propriétés électroniques du ligand cyclohexadiényle. Ces résultats sont présentés dans les chapitres I et II de la deuxième partie de ce document.

Le manque de méthodes de synthèse générale de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sous forme énantiomériquement pure, contribuant largement à limiter la portée synthétique de ces édifices, a pu être résolu par le développement d'une technique générale de dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ fondée sur l'utilisation du (*D*)-(+)-camphre, molécule naturelle et bon marché. Elle fait l'objet du chapitre III de la deuxième partie de ce mémoire. Couplée aux réactions de fonctionnalisations elle a permis la préparation de nombreux synthons organiques et organométalliques énantiomériquement purs.

Première Partie
—
Eléments Bibliographiques

Chapitre I

Les Complexes (η^6 -Arène)tricarbonylmanganèse Cationiques

1. Préparation des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

De nombreuses méthodes de préparation des complexes (η^6 -arène)tricarbonylmanganèse cationiques ont été publiées dans la littérature. Si les conditions opératoires précises peuvent être très différentes, toutes reposent sur le même principe : l'arène à coordonner est mis à réagir avec un composé dérivé du manganèse, précurseur de l'entité " $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ ". Ainsi, plusieurs systèmes de réactifs ont été mis au point, que ce soit à partir de $\text{Mn}(0)$ ou de $\text{Mn}(\text{I})$.

1.1. Préparation à partir de $\text{Mn}(\text{I})$

1.1.1. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$

Le premier complexe (η^6 -arène)tricarbonylmanganèse cationique a été préparé en 1957 par l'équipe de Coffield¹. La réaction entre le mésitylène et le bromure de pentacarbonylmanganèse ($\text{BrMn}(\text{CO})_5$), au reflux du mésitylène fondu et en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) conduit, après précipitation par l'iodure de potassium, à la formation du complexe (η^6 -mésityle) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sous forme de sel d'iodure (Schéma 1).

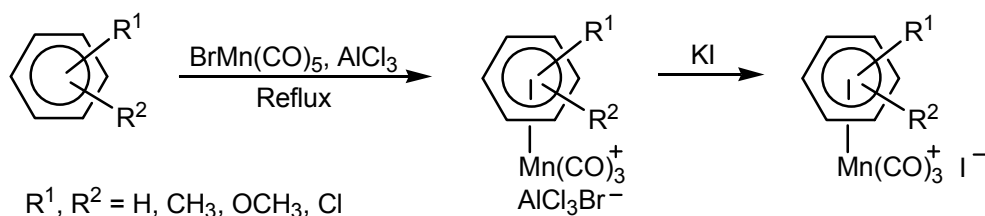


Schéma 1. Complexation par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$

Le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$ conduit à la formation de l'espèce $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, précurseur de l'entité métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ coordonnée à l'arène (Schéma 1). De nombreux complexes (η^6 -arène)tricarbonylmanganèse cationiques, comme ceux du benzène, du toluène,¹ de

¹ Coffield, T. H. ; Sandel, V. ; Closson, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5826.

l'hexaméthylbenzène², de l'anisole, du chlorobenzène et du *para*-chlorotoluène³, ont ainsi pu être préparés *via* ce système de réactifs.

Les conditions opératoires ont pu être récemment modifiées par l'utilisation des micro-ondes en présence de poudre d'aluminium. Si certains temps de réaction ont pu être grandement diminués, les rendements sont dans l'ensemble bien moindres que ceux obtenus par la méthode précédente.⁴

L'utilisation de l'acide de Lewis AlCl₃ limite cependant le champ d'application de cette méthodologie : les complexations du phénol⁵ (base de Lewis), du 1,2-dichlorobenzène⁵ (trop électro-appauvri) et du 1,3-diméthoxybenzène⁶ (complexant trop fortement AlCl₃) ne se font pas. De plus, certains arènes sont sujets à des réactions secondaires. Ainsi, le traitement du naphthalène par le système BrMn(CO)₅ / AlCl₃ ne fournit que le complexe de la tétraline⁷ et le durène (1,2,4,5-tétraméthylbenzène) conduit à un mélange inextricable de complexes issus de migration intra et intermoléculaires de groupes méthyles.⁵ Quant au bromobenzène, une réaction secondaire d'hydrodébromation a lieu, conduisant au complexe (η⁶-bromobenzène)tricarbonylmanganèse largement contaminé par le complexe (η⁶-benzène)tricarbonylmanganèse.⁵ Pour contrer ces difficultés, d'autres systèmes complexants ont été mis au point.

1.1.2. Complexation par le système BrMn(CO)₅ / AgClO₄

En 1981, l'équipe de Pauson a développé une méthode alternative n'utilisant pas d'acide de Lewis pour la préparation des complexes (η⁶-arène)tricarbonylmanganèse cationiques.⁸ L'arène à coordonner est ajouté à une solution de BrMn(CO)₅ et de perchlorate d'argent (AgClO₄) dans le dichlorométhane. La réaction préalable entre AgClO₄ et BrMn(CO)₅ permet de former l'espèce Mn(CO)₅⁺ associée à ClO₄⁻, anion volumineux stabilisant le complexe (η⁶-arène)tricarbonylmanganèse cationique. Les complexes du benzène et du chlorobenzène ont pu être préparés de cette manière (Schéma 2).

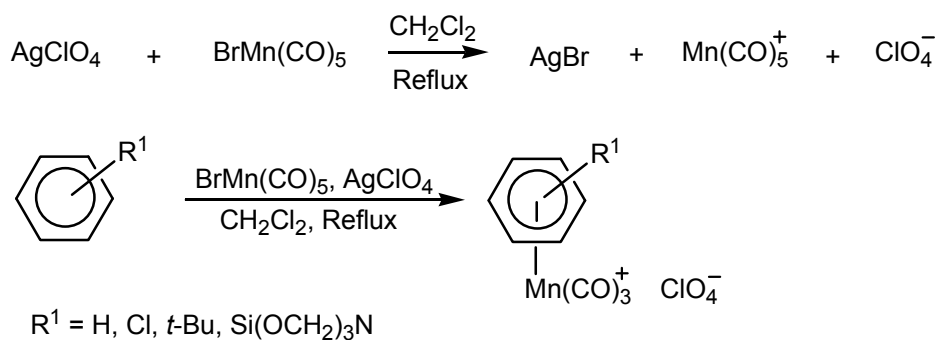


Schéma 2. Complexation par le système BrMn(CO)₅ / AgClO₄

² Winkhaus, G. ; Pratt, L. ; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3807-3813.

³ Pauson, P. L. ; Segal, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1677-1682.

⁴ Dabirmanesh, Q. ; Roberts, R. M. G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 99-103.

⁵ Jackson, J. D. ; Villa, S. J. ; Bacon, D. S. ; Pike, R. D. ; Carpenter, G. B. *Organometallics* **1994**, 13, 3972-3980.

⁶ Munro, G. A. ; Pauson, P. L. ; Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 211-218.

⁷ Stobart, S. R. ; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1700-1702.

⁸ Bhasin, K. K. ; Balkeen, W. G. ; Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C25-C26.

L'absence d'acide de Lewis permet également la préparation de nouveaux complexes comme ceux du phénylsilatrane⁹ (porteur d'une fonction amine) ou du *ter*-butylbenzène¹⁰ (obtenu sans produit de réarrangement). Cependant cette méthode est peu utilisée à cause du caractère fortement explosif des sels de perchlorates et une version dérivée sans perchlorate a pu être développée.

1.1.3. Complexation par le système BrMn(CO)₅ / AgBF₄

L'utilisation de tétrafluoroborate d'argent (AgBF₄) au lieu d'AgClO₄ a permis à l'équipe de Pearson de supprimer les risques d'explosion dus aux sels de perchlorates. L'espèce active est ici le tétrafluoroborate de pentacarbonylmanganèse et conduit à la préparation des complexes de l'anisole, du vétratole (1,2-diméthoxybenzène) et du 4-bromovétratole (Schéma 3).¹¹

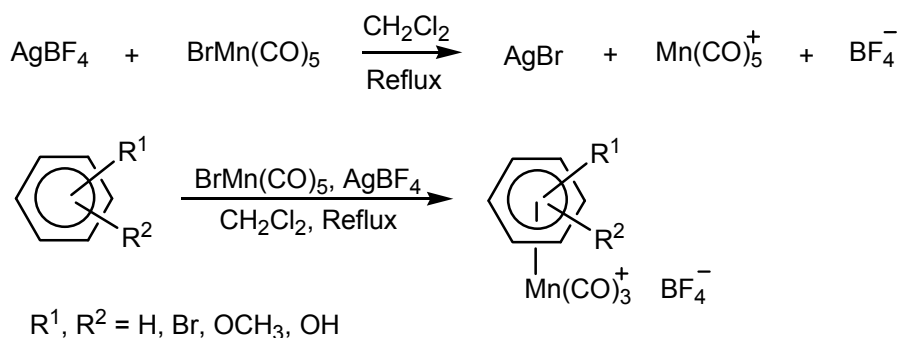


Schéma 3. Complexation par le système BrMn(CO)₅ / AgBF₄

Cette méthode douce a pu être appliquée à de nombreux autres arènes tels que le phénol¹² ou le naphthalène et ses dérivés.¹³ Il s'agit de la technique utilisée par défaut pour la préparation d'un complexe inédit.

1.1.4. Complexation par le système BrMn(CO)₅ / CF₃COOH

Rybinskaya a publié en 1984 une méthode un peu plus marginale consistant à faire réagir l'arène avec BrMn(CO)₅ au reflux de l'acide trifluoroacétique. Après précipitation par l'acide tétrafluoroborique, les complexes de l'hexaméthylbenzène, du toluène ou du mésitylène ont pu être isolés.¹⁴ Certains arènes porteurs de longues chaînes carbonées fonctionnalisées ont également pu être complexés par ce système (Schéma 4).

⁹ Lee, Y. A. ; Chung, Y. K. ; Kim, Y. ; Jeong, J. H. *Organometallics* **1990**, 2851-2853.

¹⁰ Jeong, J. H. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 225-233.

¹¹ Pearson, A. J. ; Richards, I. C. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, C41-C44.

¹² Lee, S. G. ; Kim, J. A. ; Chung, Y. K. ; Yoon, T. S. ; Kim, N. J. ; Shin, W. ; Kim, J. ; Kim, K. *Organometallics* **1995**, 14, 1023-1029.

¹³ Sun, S. ; Yeung, L. K. ; Sweigart, D. A. ; Lee, T. Y. ; Lee, S. S. ; Chung, Y. K. ; Switzer, S. R. ; Pike, R. D. *Organometallics* **1995**, 14,

¹⁴ Rybinskaya, M. I. ; Kaganovich, V. S. ; Kudinov, A. R. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1984**, 885-888.

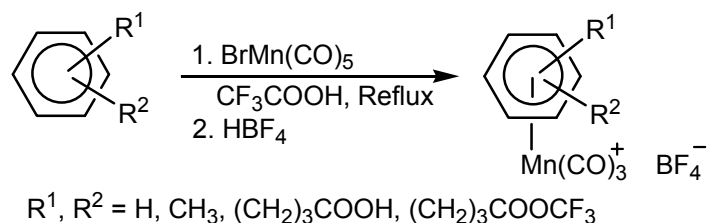


Schéma 4. Complexation par le système BrMn(CO)_5 / CF_3COOH

Les auteurs ont montré que le chlorure de pentacarbonylmanganèse (ClMn(CO)_5) donne également de bons résultats et que l'acide trifluoroacétique peut être formé *in situ* par un mélange d'anhydride trifluoroacétique et d'acide tétrafluoroborique aqueux..

1.1.5. Complexation par $[\text{MnCl(CO)}_4]_2$

Une méthode dérivée consiste à utiliser un homologue supérieur du Mn(I) au lieu de BrMn(CO)_5 . Les rendements de complexation ont pu être augmentés dans quelques cas précis pour lesquels les méthodes plus classiques ne donnent pas de résultats satisfaisants. Ainsi, le complexe du 3-chloro-2-méthylanisole a pu être préparé par réaction avec le dimère $[\text{MnCl(CO)}_4]_2$ au reflux de l'anhydride trifluoroacétique.^{15,16} L'utilisation de cette méthode reste à ce jour extrêmement rare.

1.2. Préparation à partir de Mn (0)

Un variante de la méthode de Rybinskaya permet d'utiliser directement le dimère $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, permettant d'éviter l'étape d'oxydation nécessaire pour former BrMn(CO)_5 . Ainsi le complexe du mésitylène a pu être préparé par réaction avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dans l'acide trifluoroacétique ou dans le mélange $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ / HBF_4 . Les auteurs suggèrent une oxydation préalable *in situ* du dimère formant Mn(CO)_5^+ et permettant la coordination de l'arène (Schéma 5).¹⁴

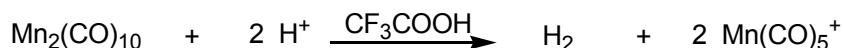


Schéma 5. Oxydation *in situ* du dimère en Mn(+1)

Les différentes techniques de préparation exposées jusqu'ici consistent en la complexation directe de l'arène par une entité inorganique et réactive de Mn(I) . D'autres méthodes indirectes, partant de complexes organométalliques ont également été mises au point.

¹⁵ Pearson, A. J. ; Bruhn, P. R. ; Gouzoules, F. ; Lee, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 659-661.

¹⁶ Pearson, A. J. ; Lee, S. H. ; Gouzoules, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2251-2254.

1.3. Préparation par métathèse de ligands

1.3.1. Complexation par le méthylcymantène

Mis à réagir en présence d'un acide de Lewis (AlCl_3 ou AlBr_3), le méthylcymantène ($[\eta^5\text{-CH}_3\text{-(C}_5\text{H}_4\text{)Mn(CO)}_3]$) cède l'entité métallique Mn(CO)_3^+ à l'arène, conduisant aux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ correspondant (Schéma 6). Ainsi les complexes du benzène, du toluène ou des *o*-xylène et *m*-xylène ont pu être préparés, mais avec des rendements très variables.

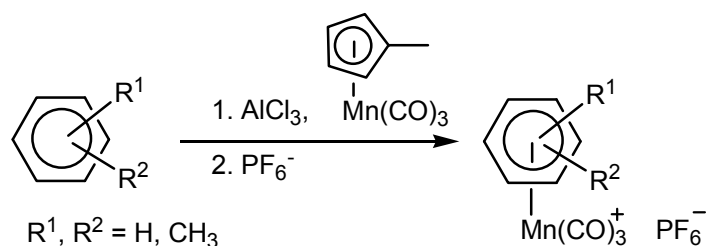


Schéma 6. Complexation par métathèse de ligand avec le méthylcymantène.

1.3.2. Complexation par les complexes $(\eta^6\text{-polyarène})\text{Mn(CO)}_3^+$

Les complexes $(\eta^6\text{-polyarène})\text{Mn(CO)}_3^+$ sont essentiellement préparés par le système $\text{BrMn(CO)}_5 / \text{AgBF}_4$. Ils se sont révélés être d'excellents réactifs de transferts de l'entité métallique Mn(CO)_3^+ . En effet, la cinétique de la réaction de décooordination du ligand polyarène dans l'acétonitrile (Schéma 7) a été étudiée pour un ensemble de complexes $(\eta^6\text{-polyarène})\text{Mn(CO)}_3^+$.¹³

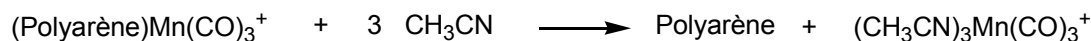


Schéma 7. Réaction de décooordination du ligand polyarène dans l'acétonitrile.

Il a été montré que suivant la nature du polyarène utilisé, les temps de demi-vie des complexes dans l'acétonitrile varient de moins d'une minute à plusieurs heures. A titre de comparaison, le temps de demi-vie du complexe $(\eta^6\text{-toluène})\text{Mn(CO)}_3^+$ est de 130 jours dans les mêmes conditions (25°C dans l'acétonitrile).¹⁷ La piètre stabilité des complexes à base de polyarènes dans un solvant coordonnant est interprétée par un glissement très aisé du mode de coordination η^6 à η^4 , fragilisant les liaisons Mn-C en son sein.

La réaction entre un complexe $(\eta^6\text{-polyarène})\text{Mn(CO)}_3^+$ et un arène monocyclique au reflux du dichlorométhane conduit donc à la formation exclusive du complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ correspondant (Schéma 8). Les résultats les meilleurs ont été obtenus avec les complexes du naphthalène, de l' α -méthyl-naphthalène et de l'acénaphthène.¹⁸

¹⁷ Kane-Maguire, L. A. P. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 700-706.

¹⁸ Oh, M. ; Reingold, J. A. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 561-569.

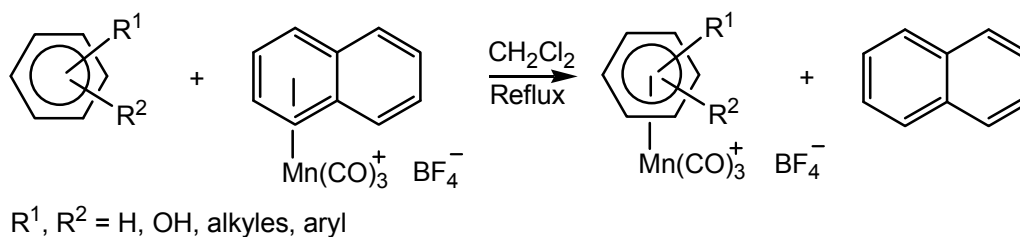


Schéma 8. Complexation par métathèse de ligand avec les complexes $(\eta^6\text{-polyarène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

De nouveaux complexes impossibles à obtenir par complexation directe ont pu être préparés par cette méthode. C'est le cas des complexes du catéchol ou de l'hydroquinone.¹⁹ Le cas du biphenylène est intéressant : bien que ce soit un polyarène, il n'est pas le siège d'un changement d'haptacité η^6 à η^4 , ce qui en fait un accepteur de fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et non un donneur. Le complexe $(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ lui transfère donc son fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.²⁰

En conclusion, il est impossible de dégager des règles strictes quant à la méthode de complexation optimale pour un arène donné. En pratique, sauf contre-indication flagrante, le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ est toujours testé en premier. En cas d'échec les autres alternatives sont alors envisagées.

2. Propriétés physico-chimiques des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

2.1. Structure des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

Les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ présentent à l'état solide comme en solution une structure en tout point comparable à celle des complexes isoélectroniques neutres $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$. Le fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ adopte une forme de tabouret de piano, dont les trois pieds seraient figurés par les liaisons Mn-CO. Deux conformations limites peuvent être définies pour un arène monosubstitué : les conformations *syn*-éclipsée et *anti*-éclipsée. Dans le cas particulier du benzène, elles sont évidemment dégénérées. Toute autre situation intermédiaire est appelée conformation décalée (Figure 1).²¹

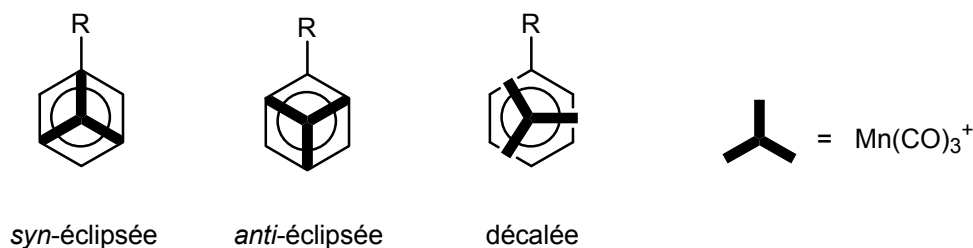


Figure 1. Nomenclature des conformations relatives au trépied métallique.

¹⁹ Sun, S. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 257-259.

²⁰ Dullaghan, C.A. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 75-78.

²¹ Solladié-Cavallo, A. *Polyhedron* **1985**, 4, 901-927.

Dans le cas du complexe $(\eta^6\text{-benzène})\text{Cr}(\text{CO})_3$, la barrière de rotation traduisant le passage d'une conformation éclipsée à une autre est estimée à $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en phase gazeuse, ce qui correspond à un rotor libre.

Expérimentalement, il a été montré que la conformation à l'état solide dépend de la nature et des propriétés électroniques des substituants de l'arène. Ainsi un groupe électrodonneur D induit une conformation *syn*-éclipsée à l'état solide et un groupe électroattracteur A une conformation *anti*-éclipsée. Les complexes de l'aniline²² (cas d'un groupe donneur) et du 1-méthoxy-4-thiophénylcarbonylbenzène²³ (cas d'un groupe donneur et d'un groupe accepteur en synergie) illustrent ces règles empiriques (Figure 2).

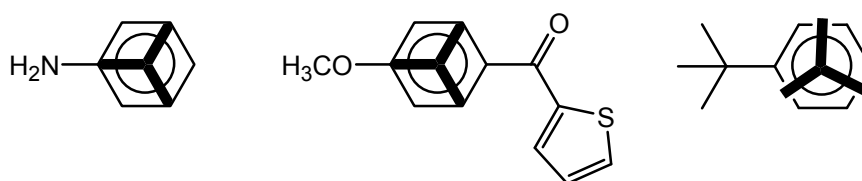


Figure 2. Exemples de conformations de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ à l'état solide

Un modèle d'hybridation permet d'interpréter ces préférences conformationnelles. Deux jeux d'orbitales sont nécessaires pour décrire l'interaction entre le fragment métallique et l'arène : trois orbitales non liantes, pleines et orientées selon les liaisons Mn-CO et trois orbitales antiliantes, vacantes et décalées. Les liaisons Mn-CO s'orientent alors de telle sorte que les orbitales pleines éclipsent les positions chargées δ^+ et les orbitales vacantes les positions chargées δ^- (Figure 3),²⁴ les propriétés électroniques des substituants induisant la répartition des charges partielles sur l'arène.

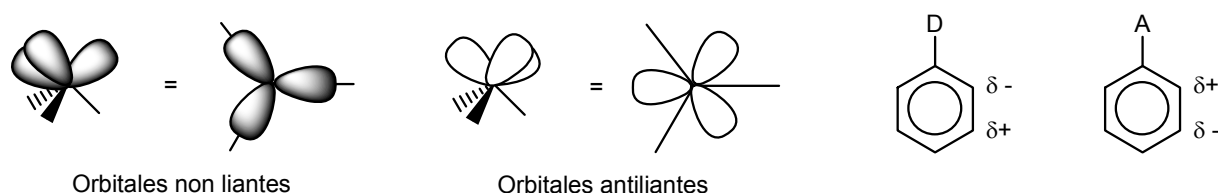


Figure 3. Orbitales hybrides utilisées et répartition des charges sur un arène substitué.

L'encombrement stérique joue néanmoins puisque la structure radiocristallographique du complexe $(\eta^6\text{-}t\text{-butylbenzène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ montre une conformation décalée malgré le caractère (relativement peu) donneur du groupe *t*-butyle (Figure 2).¹⁰

²² Balssa, F. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, **1995**.

²³ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Schouteeten, S. ; Vaisserman, J. *Organometallics* **2003**, 22, 1898-1913.

²⁴ Muetterties, E. L. ; Bleeke, J. R. ; Wucherer, E. J. ; Albright, T. A. *Chem. Rev.* **1982**, 82, 449-525.

2.2. Propriétés spectroscopiques des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

2.2.1. Spectroscopie Infrarouge

En spectroscopie IR, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ présentent dans l'écrasante majorité des cas deux bandes d'absorption aux alentours de $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. Elles correspondent aux modes de vibration d'élongation A_1 et E dans une symétrie locale C_{3v} , même si la dégénérescence de la bande E est parfois levée.

Expérimentalement, les bandes d'absorption sont extrêmement sensibles aux variations de la densité électronique : son augmentation au niveau du métal se traduit par une augmentation de la rétrodonation du manganèse vers les ligands. Ainsi il a été montré²⁵ que le nombre d'onde de la bande de vibration A_1 diminue linéairement quand augmente le nombre de groupes méthyles substituant l'arène.

2.2.2. Résonance Magnétique Nucléaire

En RMN ^1H , la complexation du fragment métallique entraîne un léger blindage général des signaux aromatiques (de l'ordre de 1 ppm). Cette modification des déplacements chimiques est associée à un fort éclatement du massif aromatique, dû à l'anisotropie engendrée par le trépied $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. La situation est comparable à celle des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$, au sein desquels le blindage est cependant beaucoup plus marqué (supérieur à 2 ppm). La charge positive portée par les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ provoquerait un déblindage supplémentaire contrant en partie le blindage du fragment métallique.²⁵

En RMN ^{13}C , un blindage de l'ordre de 15 à 30 ppm est également observé. Les ligands carbonyles résonnent aux alentours de 220 ppm.

2.3. Eléments de chiralité dans les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

A l'instar de leurs analogues chromés, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ *ortho* ou *méta*-disubstitués présentent une chiralité dite planaire : les deux faces de l'arène libre sont énantiotopes et la coordination du trépied à une face ou l'autre conduit à la formation de composés énantiomères (si le complexe ne possède aucun autre élément de chiralité) ou diastéréomères (Figure 4).

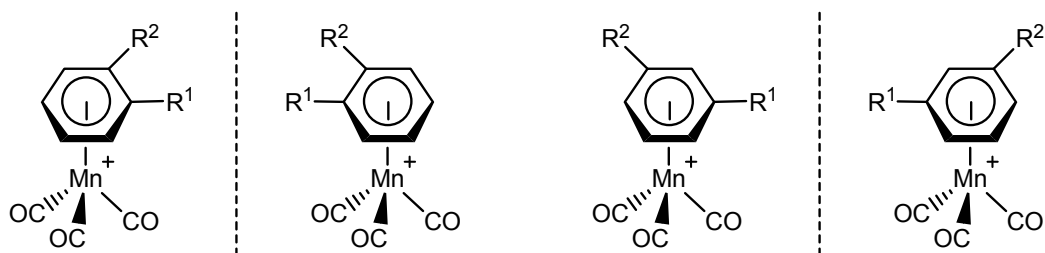


Figure 4. Chiralité des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ *ortho* ou *méta*-disubstitués ($R^1 \neq R^2$).

²⁵ Brill, T. B. ; Kotlar, A. J. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 470-474.

Dans le cas d'arènes simples, les complexes obtenus par les méthodes précédentes ne présentent aucune activité optique, car les deux faces sont indifféremment complexées dans les conditions thermiques utilisées.

Un cas de complexation diastéréosélective a été rapporté en 1994 par l'équipe de Sweigart.²⁶ L'éther 3-méthyle de l'œstrone est complexé par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ pour conduire au mélange de deux complexes diastéréomères, notés α et β , dans les proportions 2 : 3 (α : β , Figure 5). Cependant ce cas n'est pas général : la complexation de l'éther 3,17-diméthyle du β -œstradiol ne fournit qu'un mélange équimolaire des deux complexes diastéréomères.

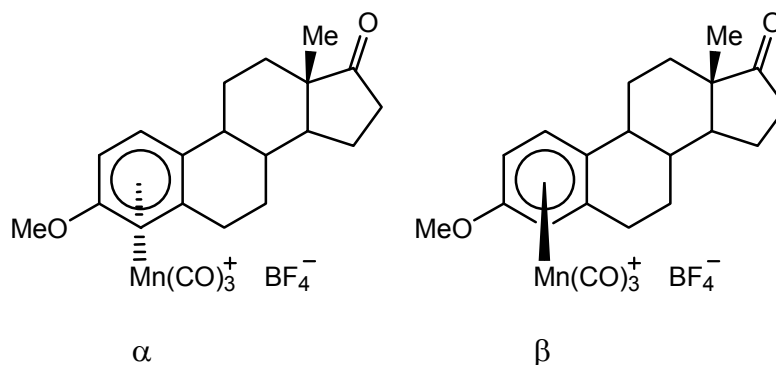


Figure 5. Complexes diastéréomères de l'éther 3-méthyle de l'œstrone.

Deux approches différentes ont été développées quant à la description stéréochimique de la chiralité planaire des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$: les règles de Schögl²⁷ et celles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) étendues²⁸ peuvent être indifféremment utilisées. Les règles CIP étendues, plus générales, sont retenues et appliquées aux complexes du manganèse dans la suite de cet exposé. Dans ce cas, l'environnement de chacun des atomes de carbone du ligand arène est considéré comme pseudo-tétraédrique, l'atome de métal occupant un des sommets du tétraèdre. Les ordres de priorité sont assignés en appliquant les règles CIP et le descripteur stéréochimique *R* ou *S* déterminé, précédé d'un "p" afin de signifier que la chiralité est de nature planaire. Chacun des atomes de carbone porteur d'un substituant peut être associé à un descripteur, mais la donnée du descripteur de l'atome porteur du substituant de plus haute priorité est suffisante (Figure 6).

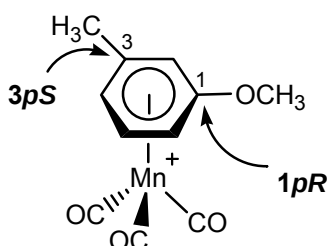


Figure 6. Un exemple de descripteurs stéréochimiques : le complexe $(1pR)\text{-}(\eta^6\text{-3-méthylanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

²⁶ Woo, K. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chimica Acta* **1994**, 220, 297-304.

²⁷ Schögl, K. *Top. Stereochem.* **1967**, 1, 30.

²⁸ Gibson, S. E. ; Ibrahim, H. *Chem. Commun.* **2002**, 2465-2473.

3. Réactivité des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

Les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ présentent une réactivité très riche, de nombreux sites réactifs étant présents à différents niveaux de la structure.

3.1. Réactions acido-basiques

3.1.1. Acidité des complexes hétérosubstitués

Les arènes hétérosubstitués présentent une acidité accrue une fois complexés au fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. C'est le cas des complexes du phénol⁸ et de la phénylamine,³ qui conduisent par réaction avec une base comme la potasse ou le *t*-butylate de potassium, à des complexes η^5 neutres, non zwitterioniques et à double liaison exocyclique (Schéma 9).

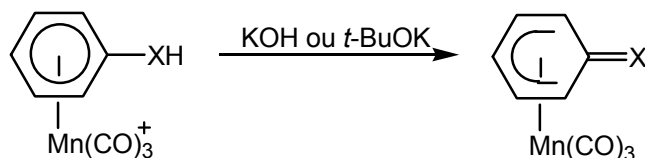


Schéma 9. Acidité des complexes hétérosubstitués.

La réaction est renversable et le complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ peut être régénéré par traitement avec un acide fort comme HPF_6 .

Les complexes $(\eta^5\text{-oxocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$, bases conjuguées issues des complexes des phénols, forment des agencements supramoléculaires à l'état solide comme en solution. C'est en particulier le cas des complexes $(\eta^5\text{-semiquinone})\text{Mn}(\text{CO})_3$, dont la structure radiocristallographique montre un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure 7).²⁹

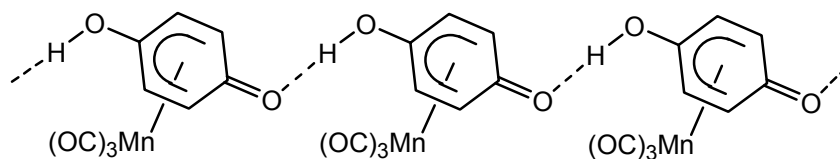


Figure 7. Réseau de liaisons hydrogène dans le cas des complexes $(\eta^5\text{-semiquinone})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Très récemment, un exemple de ces complexes en monocouche organisée sur surface de graphite a également été décrit dans la littérature.³⁰

²⁹ Oh, M. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2002**, 21, 1290-1295.

³⁰ Kim, S. B. ; Pike, R. D. ; D'Acchioli, J. S. ; Walder, B. J. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1762-1765.

3.1.2. Acidité des complexes (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

La labilité des atomes d'hydrogènes benzyliques est exaltée par la coordination du fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. Ainsi les complexes (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ réagissent avec une base comme l'hydruide de potassium ou le *t*-butylate de potassium, conduisant à la formation de complexes (η^5 -méthylcyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ à double liaison C=C exocyclique (Schéma 10).^{31,32}

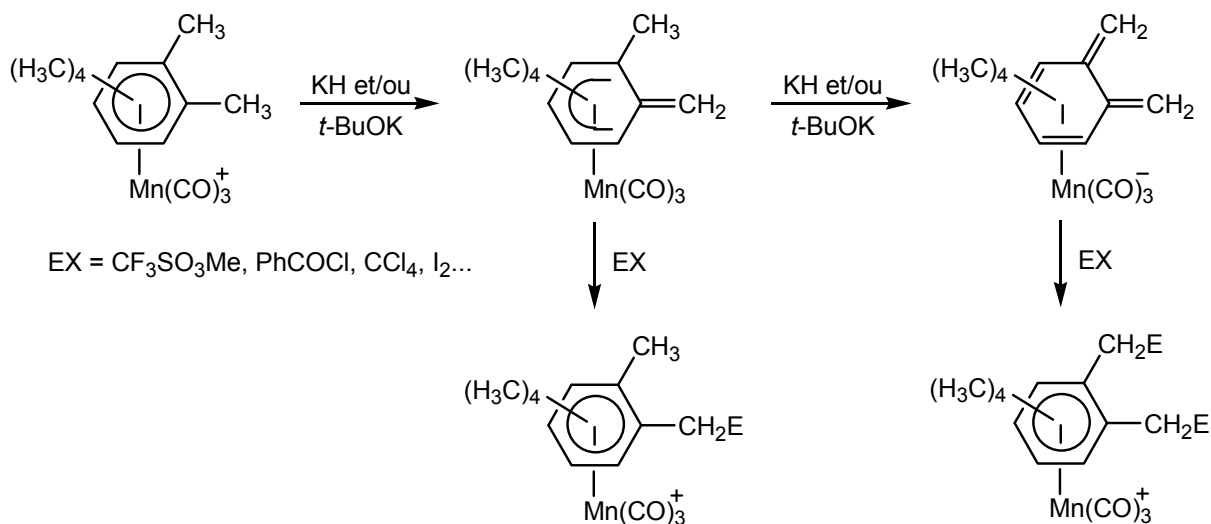


Schéma 10. Acidité des complexes (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

A l'instar des complexes hétérosubstitués, cette réaction est renversable et un acide faible tel que NH_4PF_6 suffit à recouvrer le complexe (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

Ces complexes se sont avérés être d'excellents nucléophiles : par réaction avec un électrophile, un complexe (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitué en position benzylique est obtenu. Il est intéressant de remarquer que l'effet d'activation du fragment métallique est tel que les complexes (η^5 -méthylcyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ à double liaison C=C exocyclique restent acides : si un excès de base est utilisé, une seconde réaction acido-basique a lieu, conduisant aux complexes (η^4 -cyclohexadiène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ anioniques. Par réaction avec un électrophile, les complexes (η^5 -méthylcyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ et (η^6 -méthylarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués sont successivement obtenus.

3.2. Réduction électrochimique

3.2.1. Réduction à un électron

Les complexes des aromatiques dérivés du thiophènes peuvent être facilement préparés par l'utilisation du système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$. Ces édifices sont particulièrement intéressants car ils présentent un autre exemple des modifications qui peuvent survenir une fois le fragment métallique

³¹ Labrush, D. M. ; Eyman, D. P. ; Baenzinger, N. C. ; Mallis, L. M. *Organometallics* **1991**, 10, 1026-1033.

³² Hull, J. W. ; Roesselet, K. J. ; Gladfelter, W. L. *Organometallics* **1992**, 11, 3630-3635.

complexé à l'arène. Ainsi, il a été montré que sous atmosphère de monoxyde de carbone, la réduction monoélectronique du complexe $(\eta^6\text{-benzothiophène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ par le cobaltocène fournit le complexe $(\eta^6\text{-benzothiophène})\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutre, dans lequel l'atome de manganèse est au nombre d'oxydation 0. Ce composé est instable et conduit à la formation d'un composé bimétallique $\text{Mn}(0)/\text{Mn}(\text{II})$.³³ L'équipe de Sweigart a montré que l'insertion du métal se fait dans un premier temps dans la liaison $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-S}$ (produit cinétique). Le complexe évolue ensuite lentement à température ambiante pour donner le composé d'insertion dans la liaison $\text{C}_{\text{vinyl}}\text{-S}$ (produit thermodynamique) (Schéma 11).³⁴

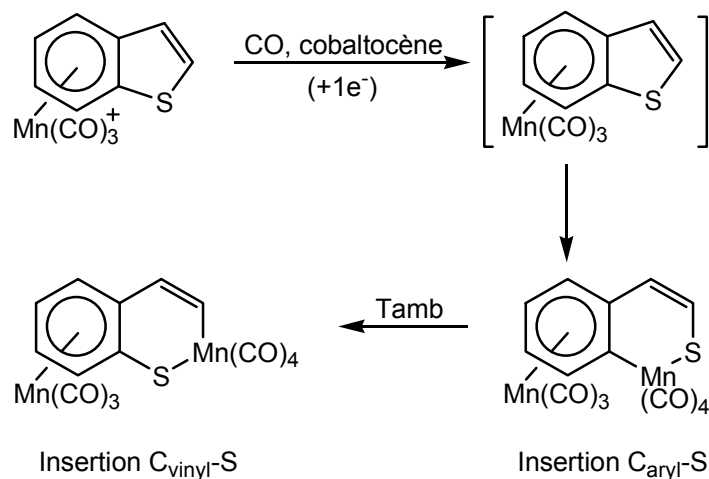


Schéma 11. Activation des liaisons C-S d'un complexe $(\eta^6\text{-benzothiophène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

Au sein de ces complexes, l'atome de soufre voit sa nucléophilie et sa basicité nettement augmentées par la présence des deux atomes métalliques.³⁵

Le même groupe a montré que le platine peut s'insérer directement dans la liaison $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-S}$, sans réduction monoélectronique préalable.³⁶

3.2.2. Réduction à deux électrons

Les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ peuvent être réduits en anions $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ par l'action du naphthalénure de potassium. Au sein de tels édifices, l'atome de manganèse est au nombre d'oxydation $-I$ et une forte déformation du cycle aromatique a pu être constatée lors d'études radiocristallographiques. Ces intermédiaires sont d'excellents nucléophiles et réagissent avec un électrophile pour mener aux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutres et substitués correspondants. Il a été montré que l'addition de l'électrophile se fait stéréospécifiquement en *anti* du trépied $\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ (Schéma 12).³⁷

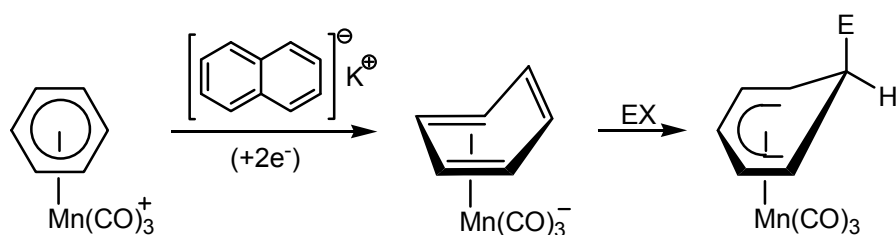
³³ Dullaghan, C. A. ; Sun, S. ; Carpenter, G. B. ; Weldon, B. ; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 212-214.

³⁴ Dullaghan, C. A. ; Zhang, X. ; Walther, D. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Meng, Q. *Organometallics* **1997**, 16, 5604-5606.

³⁵ Sun, S. ; Dullaghan, C. A. ; Sweigart, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4493-4507.

³⁶ Dullaghan, C. A. ; Zhang, X. ; Greene, D. L. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Camiletti, C. ; Rajaseelan, E. *Organometallics* **1998**, 17, 3316-3322.

³⁷ Thompson, R. L. ; Lee, S. ; Rheingold, A. L. ; Cooper, N. J. *Organometallics* **1991**, 10, 1657-1659.



EX = CF₃COOH, Ph₂C=C=O,
(η⁶-arène)Mn(CO)₃⁺, sel d'iminium...

Schéma 12. Formation de l'anion (η⁴-cyclohexadiène)Mn(CO)₃⁻ et réaction avec un électrophile.

Parmi les électrophiles utilisés, l'acide trifluoroacétique,³⁷ le diphenylcétène,³⁸ mais également les complexes (η⁶-arène)Mn(CO)₃⁺³⁹ et les sels d'iminium⁴⁰ ont fourni d'excellents résultats. En présence d'un excès de naphthalène, une réaction de métathèse d'arène a lieu, conduisant au complexe anionique (η⁴-naphthalène)Mn(CO)₃⁻.³⁷

Il est intéressant de remarquer que cette réduction à deux électrons inverse totalement la réactivité du complexe, d'électrophile il devient nucléophile.

3.3. Réactions vis-à-vis des nucléophiles

3.3.1. Réactions de substitutions nucléophiles

3.3.1.1. Substitution nucléophile sur l'arène

Les complexes (η⁶-halogénoarène)Mn(CO)₃⁺ réagissent avec certains nucléophiles pour conduire aux composés substitués correspondants. Cette réaction de substitution nucléophile aromatique *ipso* (S_NAr *ipso*), difficile en chimie organique "classique", est rendue possible par l'effet électroattracteur exercé par le fragment métallique sur l'arène. Elle permet ainsi la synthèse alternative de complexes (η⁶-arène)Mn(CO)₃⁺, dont la préparation par complexation directe n'aboutit pas (Schéma 13).³

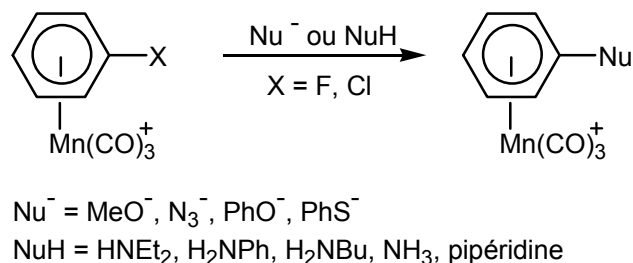


Schéma 13. S_NAr *ipso* sur un complexe (η⁶-halogénoarène)Mn(CO)₃⁺.

³⁸ Lee, S. ; Geib, S. J. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9572-9573.

³⁹ Lee, S. ; Lovelace, S. R. ; Arford, D. J. ; Geib, S. J. ; Weber, S. G. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4190-4191.

⁴⁰ Park, S. H. K. ; Geib, S. J. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8365-8366.

D'un point de vue mécanistique, l'utilisation du complexe du *p*-chlorotoluène a permis de montrer le caractère *ipso* de cette réaction et une étude cinétique a indiqué que dans le cas le plus général, le mécanisme se décompose en une étape d'addition nucléophile suivie d'une élimination.^{41,42} De nombreux nucléophiles chargés ou non ont pu être utilisés dans cette réaction. Ainsi des complexes issus de la substitution de l'atome d'halogène par des groupes méthoxy, phénoxy, azoture, thiophénoxy ou amino ont été décrits dans la littérature. Pour certains complexes, l'ajout d'AgBF₄ au milieu réactionnel peut s'avérer nécessaire afin de mener à bien la substitution.¹⁶

3.3.1.2. Substitution de l'arène

Cette réaction de décomplexation correspond à la substitution de l'arène par un autre ligand du manganèse. L'arène libre est alors recouvré aux côtés d'un nouveau complexe du manganèse (I). L'équipe de Mawby a ainsi étudié la réaction d'échange des complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ dissous dans l'acétonitrile (Schéma 14).⁴³

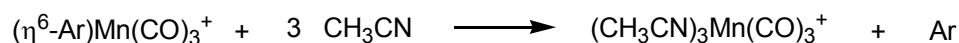


Schéma 14. Décoordination d'un complexe (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ dans l'acétonitrile.

A cette occasion, il a été démontré que plus l'arène complexé est électro-enrichi, plus sa décomplexation est lente. Un ajout d'ions iodures permet d'augmenter la vitesse de substitution. Dans certains cas, les amines⁴⁴ et les phosphines⁴⁵ se sont également avérées capables de déplacer l'arène du complexe.

3.3.1.3. Substitution d'un ligand CO

La première réaction de substituant d'un ligand CO a été décrite en 1963 par l'équipe de Coffield.⁴⁶ Chauffés dans l'eau en présence d'ions cyanures, les complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ donnent par échange les complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₂CN correspondants (Schéma 15). Il a été montré que le complexe subit dans un premier temps une réaction d'addition sur le cycle aromatique, conduisant à un complexe (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃, qui se réarrange pour se réaromatiser et former le produit.⁴⁷

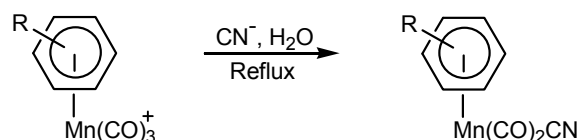


Schéma 15. Substitution d'un ligand CO par un ion cyanure.

⁴¹ Knipe, A. C. ; McGuinness, S. J. ; Watts, W. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 842-843.

⁴² Knipe, A. C. ; McGuinness, S. J. ; Watts, W. E. *J. Chem. Soc. Perkin II* **1981**, 193-200.

⁴³ Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. *Inorg. Chimica Acta* **1973**, 7, 621-625.

⁴⁴ Angelici, R. J. ; Blacik, L. J. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1754-1758.

⁴⁵ Brown, D. A. ; Glass, W. K. ; Kreddan, K. M. ; Cunningham, D. ; McArdle, P. A. ; Higgins, T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 91-105.

⁴⁶ Coffield, T. H. ; Closson, R. D. US 3,042,693 (*Chem. Abs.* **1963**, 59, 11558d).

⁴⁷ Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 404-405.

De nombreux ligands permettent de déplacer un ligand CO et de former le complexe substitué correspondant, dont la charge dépend de la nature du ligand substituant CO. Si ce dernier apporte à l'édifice deux électrons, il laisse la charge invariante et un nouveau complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L})^+$ est obtenu. C'est notamment le cas des ligands phosphines,⁴³ phosphites⁴⁸ et thiols,^{49,50} ou encore des ligands à liaisons multiples comme les alcènes et les alcynes.⁵¹ Dans les cas les plus difficiles, l'ajout de l'oxyde de triméthylamine (Me_3NO) permet d'oxyder CO en CO_2 provoquant ainsi son départ et la coordination du nouveau ligand. La substitution d'un ligand CO par un thiol se fait en présence de Me_3NO , fournissant un complexe cationique, qui est déprotonné par la triméthylamine relarguée par la réduction concomitante de l'oxyde (Schéma 16).

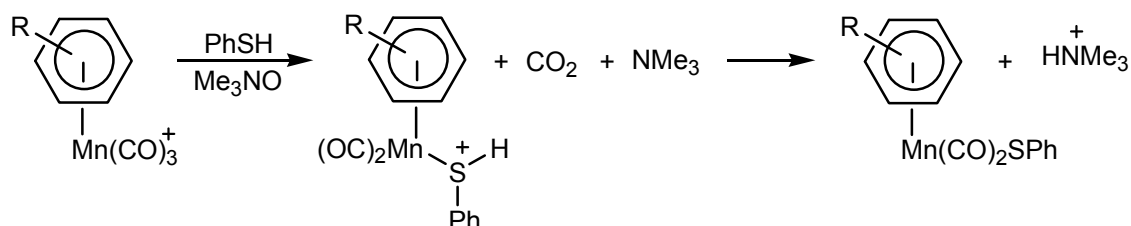


Schéma 16. Substitution d'un ligand CO par un thiol.

Lorsque le ligand L substituant CO n'apporte qu'un seul électron à l'édifice, le complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{L})$ obtenu par échange est alors neutre. Ainsi, les produits d'halogénéation (photochimique⁵² ou activée par Me_3NO ⁵³) ou d'alkylation⁵⁴ sont accessibles par réaction avec un halogénure de sodium ou un organocuprate. Dans ce dernier cas, il a été montré que la température de réaction est un facteur crucial : à 0°C , la réaction d'échange a lieu, alors qu'à -78°C la réaction prédominante est l'addition au niveau d'un atome de carbone d'un ligand CO (*vide infra*).

3.3.2. Réactions d'additions nucléophiles

3.3.2.1. Addition sur un ligand CO

Les réactions d'addition nucléophile sur les ligands CO des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sont des réactions compétitives de leur substitution. De nombreux cas ont été recensés dans la littérature. Le premier date de 1972, dans une étude décrite par l'équipe de Blacik.⁴⁴ Mis à réagir avec une amine primaire, un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ subit une addition nucléophile qui conduit à la formation d'un complexe neutre carboxamide (Schéma 17).

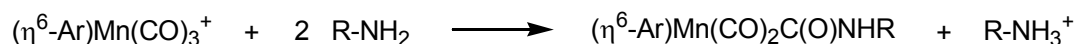


Schéma 17. Formation d'un complexe neutre carboxamide.

⁴⁸ Snyder, D. B. ; Schauer, S. J. ; Eyman, D. P. ; Moler, J. L. ; Weers, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6718-6729.

⁴⁹ Lotz, S. ; Schindehutte, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 673-674.

⁵⁰ Schindehutte, M. ; van Rooyen, P. H. ; Lotz, S. *Organometallics* **1990**, *9*, 293-300.

⁵¹ Halpin, W. A. ; Williams, J. C. ; Hanna, T. ; Sweigart, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 376-378.

⁵² Bernhardt, R. J. ; Eyman, D. P. *Organometallics* **1984**, *3*, 1445-1446.

⁵³ Bernhardt, R. J. ; Wilmoth, M. A. ; Weers, J. J. ; LaBrush, D. M. ; Eyman, D. P. ; Huffman, J. C. *Organometallics* **1996**, *5*, 883-888.

⁵⁴ Brookhart, M. ; Pinhas, A. R. ; Lukacs, A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1730-1731.

Cette réaction est renversable, puisque le complexe tricarbonyle peut être recouvré par ajout d'acide trifluoroacétique. Le cas de l'hydrazine est particulier, puisqu'un réarrangement du carboxamide a lieu, conduisant à la formation d'un complexe isocyanate.

Depuis, d'autres exemples ont été rapportés dans la littérature. Ainsi, des complexes acylés peuvent être préparés par réaction à -78°C avec des organocuprates⁵⁴ ou avec des organolithiens.⁵⁵ L'action d'une source d'hydrures permet d'accéder aux complexes méthylés. Dans tous les cas, une réaction d'addition nucléophile compétitive sur l'arène (donnant les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$, *vide infra*) apparaît si l'arène n'est pas assez substitué. Il a été montré que plus l'arène est substitué (donc plus encombré et/ou plus électro-enrichi), plus la proportion de produit d'addition nucléophile sur les ligands CO augmente.

Les conditions opératoires jouent également dans cette compétition de sites électrophiles : la température a un rôle important, mais également le choix du solvant. Mis à réagir dans le méthanol en présence de méthanolate de sodium, un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ donne le produit d'addition sur un ligand CO. Si l'éther diéthylique est utilisé comme solvant, c'est le produit d'addition sur l'arène qui prédomine.⁴³

Très récemment, un exemple d'addition du *ter*-butanolate de potassium sur le complexe du trindane a été décrit⁵⁶ : après addition sur un ligand CO, le complexe se réarrange en perdant une molécule d'isobutène et de CO_2 pour former un complexe à liaison métal-hydrure Mn-H (Schéma 18).

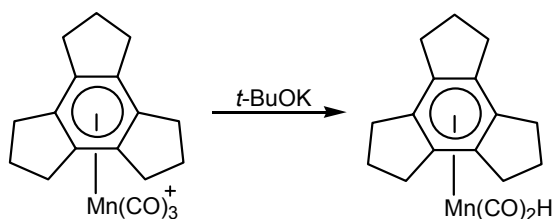


Schéma 18. Formation d'un complexe à liaison métal-hydrure.

3.3.2.2. Addition nucléophile sur l'arène

Les nucléophiles peuvent s'additionner sur l'arène d'un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, conduisant à la formation d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutre et relativement stable (Schéma 19), dont l'étude détaillée fait l'objet du chapitre suivant.

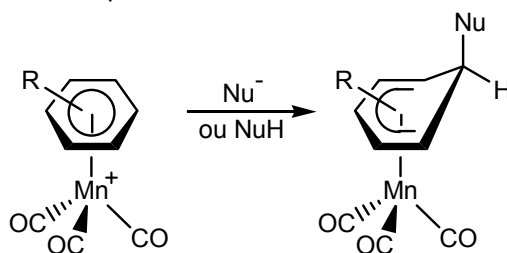


Schéma 19. Addition nucléophile sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

⁵⁵ Munro, G. A. M. ; Pauson, P. L. *Isr. J. Chem.* **1976/1977**, *15*, 258-261.

⁵⁶ Reginato, N. ; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 4147-4149.

Chapitre II

Les Complexes (η^5 -Cyclohexadiényl)tricarbonylmanganèse

1. Préparation des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$

A l'instar des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, il existe différentes voies de synthèse des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$, les substrats pouvant être organiques ou organométalliques.

1.1. A partir de diènes conjugués

En 1974 il a été montré que le trimère $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ mis en présence d'un large excès de cyclohexa-1,3-diène et chauffé au reflux de l'hexane conduit au complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondant, aux côtés de grandes quantités de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Schéma 20).⁵⁷

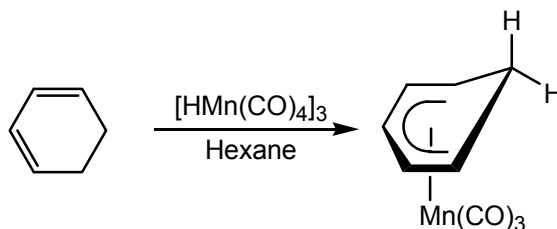


Schéma 20. Préparation à partir d'un diène conjugué.

Si les auteurs ont montré un large champ d'application de cette méthode, les faibles rendements rapportés rendent caduque son application à l'échelle préparative.

1.2. A partir de complexes (η^4 -cyclohexadiène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^-$

Comme vu précédemment (chapitre I, section 3.3.2.), les complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ peuvent subir une réduction à deux électrons par le naphthalénure de potassium, formant ainsi les complexes (η^4 -cyclohexadiène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^-$, fortement nucléophiles. Opposés à un électrophile, ils conduisent aux complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués en exo par rapport au métal.

⁵⁷ King, R. B. ; Ackermann, M. N. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 637-644.

1.3. A partir de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

1.3.1. Réactions acido-basiques

Comme il a été vu précédemment (premier chapitre, sections 3.1.1. et 3.1.2.), les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ peuvent être formés par déprotonation :

- de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ dérivés du phénols ou d'amines
- de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués par des groupes méthyle

Les complexes formés présentent alors une double liaison exocyclique et peuvent conduire à la formation du complexe initial par traitement acide.

1.3.2. Additions radicalaires

La réactivité des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ vis-à-vis des dérivés de l'aluminium (III) a été étudiée par l'équipe de Gaudet en 1989. Il a été montré que l'addition de composés trialkylaluminium (AlR_3) ou d'alkylaluminates ($\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}^-$) conduit à la formation de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués en exo par rapport au métal (Schéma 21).⁵⁸

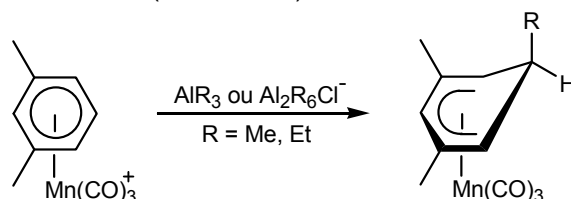


Schéma 21. Addition radicalaire sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

La formation du complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ s'accompagne de celle, très minoritaire, d'un composé dimère. L'unique interprétation possible quant à la formation de ce produit secondaire est le passage par des intermédiaires radicalaires (Schéma 22).

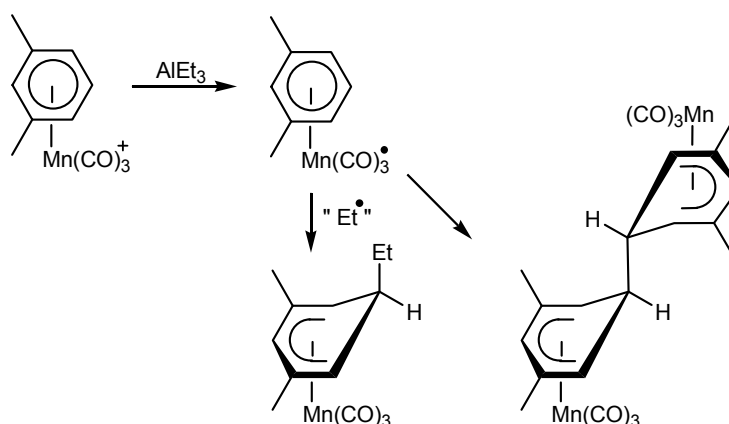


Schéma 22. Mécanisme d'addition radicalaire sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

⁵⁸ Gaudet, M. V. ; Hanson, A. W. ; White, P. S. ; Zaworotko, M. J. *Organometallics* **1989**, 8, 286-293.

Plus récemment,⁵⁹ Li a réalisé l'addition de chlorures d'alkylmercure (RHgCl) sur des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ en présence d'iodure de sodium. A cette occasion il a dégagé la nécessité d'avoir, dans le milieu réactionnel un amorceur radicalaire ainsi qu'un réducteur pour mener à bien la réaction en chaîne. L'espèce active est en réalité le ate complexe formé *in situ* RHgl_2^- qui se décompose facilement dans les conditions expérimentales. Cette méthodologie n'est toutefois efficace qu'avec les dérivés du *tert*-butyle et de l'*i*-propyle.

Enfin, une synthèse satisfaisante a été publiée en 2005 par le même groupe.⁶⁰ L'utilisation du système Indium / iodoalcane comme réducteur et amorceur radicalaire permet de pallier les problèmes soulevés par les dérivés du mercure et de travailler dans un mélange eau / acétonitrile. De nombreux exemples d'additions d'iodoalcanes diversement fonctionnalisés sur des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ ont ainsi été reportés (Schéma 23).

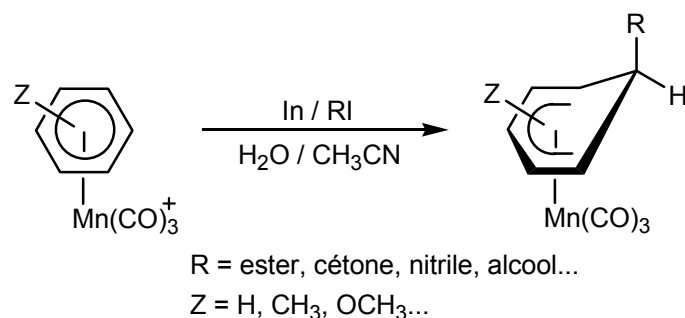


Schéma 23. Utilisation du système radicalaire In / RI.

1.3.3. Additions nucléophiles

L'addition de nucléophiles sur les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ reste à ce jour la procédure la plus répandue pour la formation de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$. Ceux-ci sont généralement substitués généralement en *exo* par rapport au métal, la réaction d'addition nucléophile étant le plus souvent stéréospécifique *anti* par rapport au trépied $\text{Mn}(\text{CO})_3$: en effet, le greffon métallique encombrant drastiquement l'une des deux faces de l'arène, l'addition se fait dans la quasi-totalité des cas sur la face dégagée, c'est-à-dire en *anti* par rapport au métal (Schéma 24).

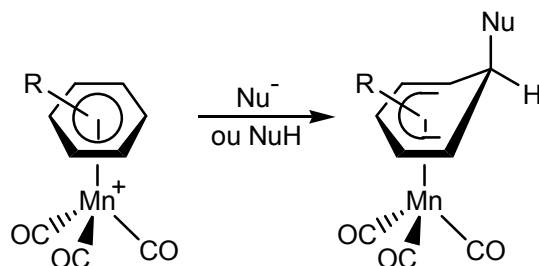


Schéma 24. Addition d'un nucléophile sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

⁵⁹ Lin, H. ; Zhang, H. ; Yang, L. ; Li, C. *Org. Lett.* **2002**, 4, 823-825.

⁶⁰ Cao, L. ; Shen, M. ; Li, C. *Organometallics* **2005**, 24, 5983-5988.

1.3.3.1. Nature du nucléophile

Addition d'ions hydrures

De nombreuses espèces nucléophiles ont pu être additionnées sur les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. En 1960, Wilkinson décrit la première addition du borohydrure de sodium (NaBH_4) sur le complexe $(\eta^6\text{-benzène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ en solution aqueuse, menant à la formation du complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondant.^{61,2} Depuis, d'autres sources d'hydrure, comme LiAlH_4 ,² LiEt_3BH ⁶² ou NaBH_3CN ⁶³ ont prouvé leur efficacité.

Il existe cependant un contre-exemple au caractère stéréospécifique *anti* observé généralement pour l'addition d'un nucléophile. En effet, dans le cas du complexe $(\eta^6\text{-mésitylène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ il a été montré que si le solvant de la réaction est le THF anhydre, seul le complexe *exo* substitué est détecté.⁶² Par contre, si la réaction est conduite dans un solvant protique comme l'eau ou l'acétamide, l'analyse du brut réactionnel montre la présence des diastéréomères *exo/endo* dans un rapport 80/20. Pour interpréter ce résultat, les auteurs proposent un mécanisme passant par un intermédiaire de type métal formyle, au sein duquel l'ion hydrure migre en *endo* (Schéma 25).

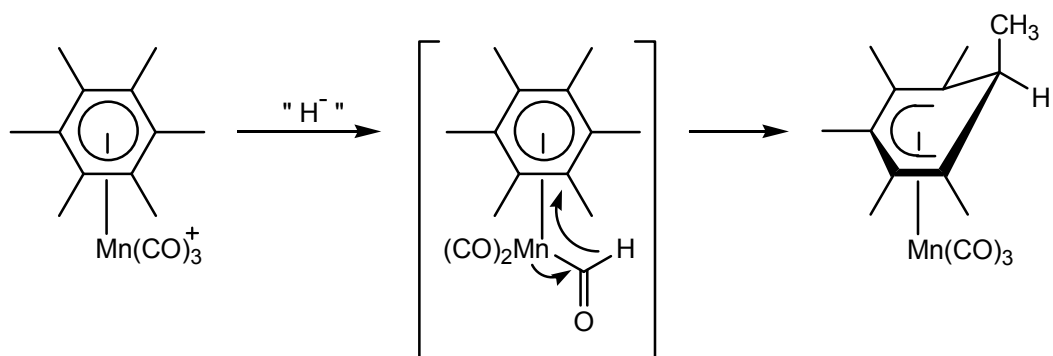


Schéma 25. Mécanisme d'addition *endo* sur le complexe $(\eta^6\text{-mésitylène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

Ce dernier exemple illustre parfaitement le fait que cette réaction d'addition reste en compétition avec les autres réactions présentées dans le chapitre I (substitutions nucléophiles sur l'arène ou les ligands CO ou encore addition nucléophile sur ces derniers).

Addition de nucléophiles carbonés non stabilisés

Les composés organolithiés RLi ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Me} \dots$) s'additionnent facilement sur les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ conduisant aux complexes *exo* substitués correspondants.⁶⁴ Dans le cas de ces nucléophiles puissants, l'addition sur les ligands CO est toujours une réaction parasite. L'équipe d'Astley a résolu ce point en augmentant l'encombrement stérique de l'organolithien, favorisant par ce biais l'addition sur l'arène au détriment de celle sur les ligands CO.⁶⁵

⁶¹ Winkhaus, G. ; Wilkinson, G. *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 311-312.

⁶² Morken, A. M. ; Eyman, D. P. ; Wolff, M. A. ; Schauer, S. J. *Organometallics* **1993**, 12, 725-730.

⁶³ Lee, T. Y. ; Lee, S. S. ; Chung, Y. K. Lee, S. W. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 141-145.

⁶⁴ Jones, D. ; Pratt, L. ; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4458.

⁶⁵ Astley, D. K. ; Astley, S. T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 253-255.

Les réactifs de Grignard RMgX (R = Me, Ph, vinyl...) réagissent également sur les arènes et donnent dans la plupart des cas les complexes *exo* substitués correspondants avec des rendements souvent supérieurs à ceux de leurs analogues lithiés.^{66,67,68} Ceci est dû au fait qu'ils s'additionnent uniquement sur l'arène et non sur les ligands CO.

Enfin, il a été montré récemment que les réactifs organozinciques RZnBr (R = benzyl, vinyl...) s'additionnent sur les complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ et mènent également aux complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ correspondants.⁶⁹

Addition de nucléophiles carbonés stabilisés

A la différence de leurs analogues isoélectroniques neutres (η^6 -arène)Cr(CO)₃, les complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ sont assez électrophiles pour réagir avec les nucléophiles carbonés stabilisés. L'addition d'une variété conséquente d'anions a ainsi été décrite dans la littérature, comprenant les anions en α de fonctions électro-acceptrices (cétones,^{43,70,66} esters,^{43,70,71,72} nitriles,⁷⁰ nitro,⁷³ sulfonyles,⁷³ diazo,⁷⁴ imine,⁷³ sulfure,¹⁰ ylures de phosphonium⁷⁵...), l'anion cyclopentadiényle⁷⁶ ou encore l'anion du dithiane.⁷⁷

Le cas de l'anion cyclopentadiényle est intéressant : en effet, l'addition de l'anion conduit à la formation de deux complexes régioisomères pouvant à nouveau être déprotonés et mis à réagir avec un électrophile (Schéma 26). L'équipe de Chung a réalisé la synthèse de nombreux composés bimétalliques par cette voie.

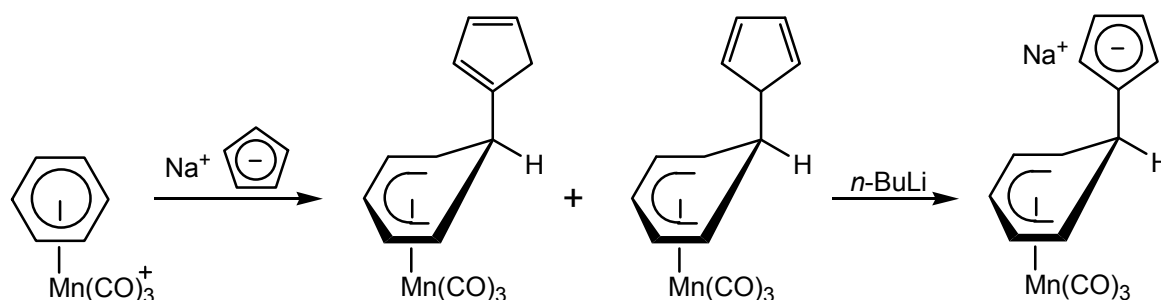


Schéma 26. Addition d'un anion cyclopentadiényle sur le complexe (η^6 -benzène)Mn(CO)₃⁺.

⁶⁶ Chung, Y. K. ; Williard, P. G. ; Sweigart, D. A. *Organometallics* **1982**, 1, 1053-1056.

⁶⁷ Krow, G. R. ; Miles, W. H. ; Smiley, P. M. ; Lester, W. S. ; Kim, Y. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4040-4043.

⁶⁸ Alexander, R. P. ; Morley, C. ; Stephenson, G. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2069-2074.

⁶⁹ Yeh, M. C. P. ; Hwu, C. C. ; Lee, A. T. ; Tsai, M. S. *Organometallics* **2001**, 20, 4965-4968.

⁷⁰ Lee, Y. A. ; Chung, Y. K. ; Kim, Y. ; Jeong, J. H. ; Chung, G. ; Lee, D. *Organometallics* **1991**, 10, 3707-3713.

⁷¹ Balssa, F. ; Gagliardini, V. ; Lecorre-Susanne, C. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 537-541.

⁷² Balssa, F. ; Aniss, K. ; Rose-Munch, F. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1901-1902.

⁷³ Rose-Munch, F. ; Aniss, K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6351-6354.

⁷⁴ Réau, R. ; Reed, R. W. ; Dahan, F. ; Bertrand, G. *Organometallics* **1993**, 12, 1501-1502.

⁷⁵ Jeong, E. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 225-233.

⁷⁶ Chung, T. M. ; Chung, Y. K. *Organometallics* **1992**, 11, 2822-2828.

⁷⁷ Lee, S. G. ; Chung, Y. K. ; Yoon, T. S. ; Shin, W. *Organometallics* **1993**, 12, 2873-2875.

Addition de complexes métalliques

De nombreux complexes métalliques ont pu être utilisés comme nucléophiles pour la formation de composés $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ bimétalliques. Parmi tous les exemples rapportés dans la littérature, l'addition des composés anioniques du rhénium ou de l'osmium^{78,79} conduit respectivement à la formation des complexes hétérobimétalliques et hétérotrimétalliques correspondants (Schéma 27).

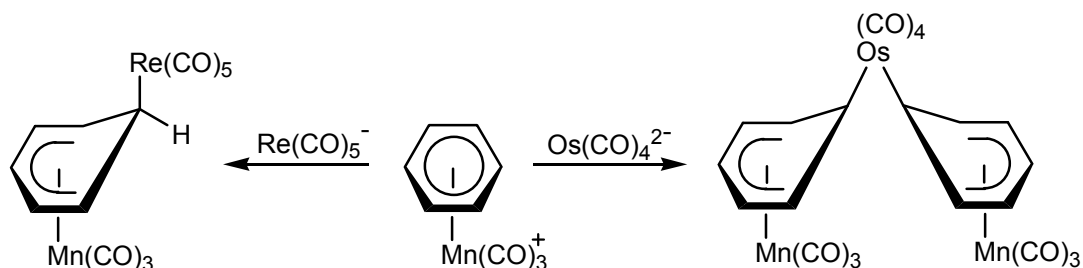


Schéma 27. Formation de composés polymétalliques.

Cette méthodologie a été appliquée au laboratoire lors de l'addition d'anions provenant de carbènes de Fisher du chrome ou du tungstène^{80,81} ou d'anions lithiés de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$.^{82,83} Il a ainsi été montré qu'en soignant les proportions relatives des différents réactifs, cette addition peut se faire séquentiellement trois fois et mener aux complexes tétramétalliques $[\eta^6\text{-Cr}][\eta^5\text{-Mn}]_3$ correspondants, baptisés complexes « carrousels » (Schéma 28).⁸⁴

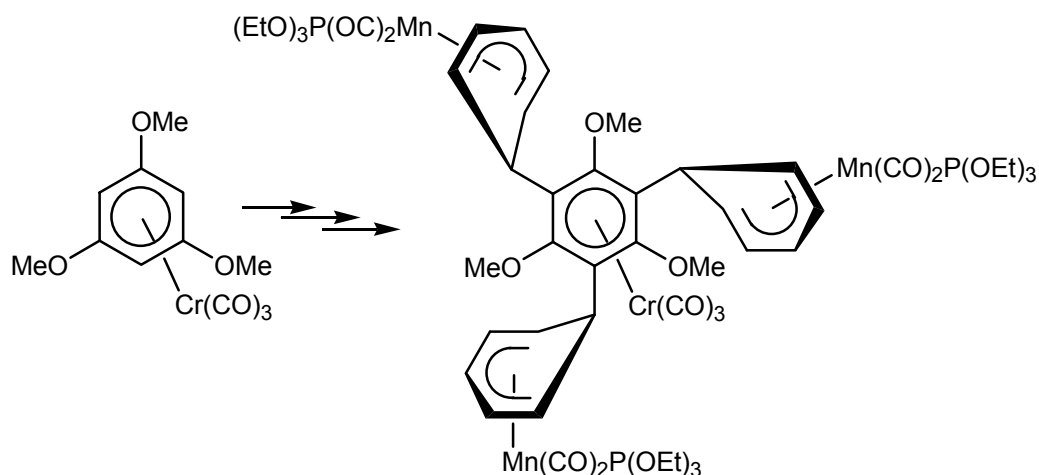


Schéma 28. Préparation d'un complexe carrousel.

⁷⁸ Niemer, B. ; Steimann, M. ; Beck, W. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1767-1769.

⁷⁹ Niemer, B. ; Breimair, J. ; Völker, T. ; Wagner, B. ; Polborn, K. ; Beck, W. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2237-2244.

⁸⁰ Rose-Munch, F. ; Susanne, C. ; Balssa, F. ; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C25-C26.

⁸¹ Rose-Munch, F. ; Lecorre-Susanne, C. ; Balssa, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. ; Licandro, E. ; Papagni, A. ; Maiorana, S. ; Meng, W. D. ; Stephenson, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 9-16.

⁸² Breimair, J. ; Wieser, M. ; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 429-440.

⁸³ Beck, W. ; Niemer, B. ; Wieser, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 923-949.

⁸⁴ Renard, C. ; Valentic, R. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. *Organometallics* **1998**, 17, 1587-1594.

Addition de nucléophiles hétéroatomiques

Les additions de nucléophiles hétéroatomiques comme N_3^- ,⁴³ MeO^- ,⁴³ PPh_2^- ,⁴³ PhS^- ,^{49,50} HO^- ⁸⁵ ou encore NCS^- ⁴³ ont été reportées dans la littérature. Les complexes résultants ont toutefois été décrits comme très instables, se décomposant rapidement lors de la purification.

Cependant le cas des complexes substitués par un groupe P(O)(OR)_2 est particulier. Les sels sodés de phosphonates NaP(O)(OR)_2 ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$) s'ajoutent facilement sur les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ pour conduire aux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$ correspondants, substitués en *exo* par le groupe P(O)(OR)_2 . Si ce dernier est mis à réagir avec le *n*-BuLi, une réaction d'isomérisation a lieu et le complexe *endo* substitué par le groupe P(O)(OR)_2 est isolé (Schéma 29).^{86, 87}

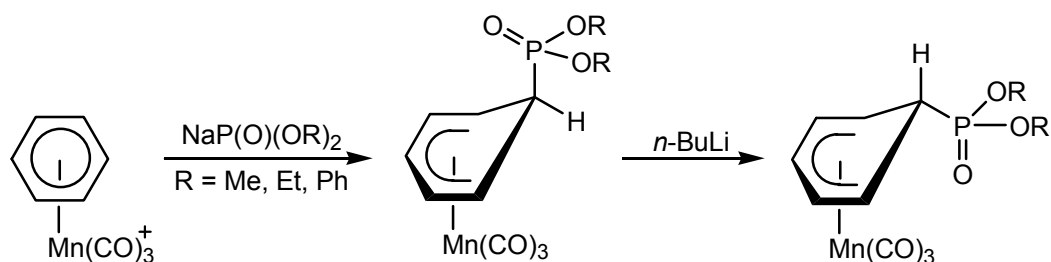


Schéma 29. Addition de NaP(O)(OR)_2 , suivie de l'isomérisation par *n*-BuLi.

L'abstraction de l'atome d'hydrogène *endo* par le *n*-BuLi, suivie d'une reprotonation permet d'interpréter ce résultat expérimental.

Au cours de l'étude de ces réactions d'addition nucléophile sur les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$, l'utilisation de complexes substitués s'est naturellement imposée. La question de la régiosélectivité de l'addition a alors été soulevée.

1.3.3.2. Régiosélectivité de l'addition nucléophile

Avec l'accumulation des exemples, plusieurs caractéristiques générales ont pu être dégagées concernant la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$, laquelle dépend de divers facteurs tels que les effets électroniques des substituants de l'arène, son encombrement stérique ou encore celui du nucléophile.

Influence des effets électroniques

Dès les premières études de la régiosélectivité de l'addition nucléophile, réalisées sur les complexes de l'anisole, du chlorobenzène et du diméthylaminobenzène, deux traits caractéristiques ont été constatés :

⁸⁵ Evans, D. J. ; Kane-Maguire, L. A. P. ; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, C27-C29.

⁸⁶ Bae, H. K. ; Jung, I. N. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, C1-C4.

⁸⁷ Lee, T. Y. ; Yu, H. K. B. ; Chung, Y. K. ; Hallows, W. A. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 224, 147-149.

- Si l'arène est substitué par un groupe donneur (comme OMe ou NMe₂), l'addition nucléophile se fait sur une position *mé*ta de celui-ci et ce, quelle que soit la nature du nucléophile.^{88, 66, 26, 89} Cette régiosélectivité peut être corrélée aux conformations majoritaires des complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ substitués en solution : l'addition nucléophile a lieu majoritairement sur une position éclipsée par l'entité métallique Mn(CO)₃⁺, c'est-à-dire sur un atome de carbone porteur d'une charge partielle positive (Schéma 30).

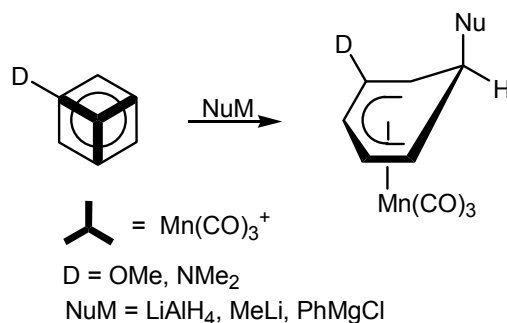


Schéma 30. Addition d'un nucléophile sur un complexe substitué par un groupe donneur.

- Si l'arène est le siège d'effets compétitifs (comme dans le cas du chlorobenzène, où les effets mésomère donneur et inductif attracteur s'opposent), la préférence *mé*ta est moins nette et les deux régioisomères issus de l'addition en *ortho* et en *mé*ta sont formés.⁶⁶ Cette régiosélectivité moins marquée peut être rapprochée d'une conformation décalée en solution, due au caractère antagoniste des effets +M et – I (Schéma 31).

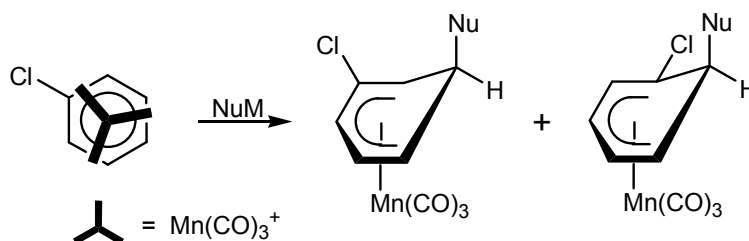


Schéma 31. Addition d'un nucléophile sur le complexe du chlorobenzène.

- Aucune addition en *ipso* d'un quelconque substituant n'est détectée, excepté dans le cas du complexe du biphenylène. L'addition d'un nucléophile se fait uniquement sur la jonction de cycle, une position substituée.²⁰ Les auteurs interprètent cette régiosélectivité singulière par un relâchement drastique des tensions de cycles imposées par le cycle "cyclobutadiène" central (Schéma 32).

⁸⁸ Pauson, P. L. ; Segal, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1683-1686.

⁸⁹ Gagliardini, V. ; Balssa, F. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Susanne, C. ; Dromzee, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 281-283.

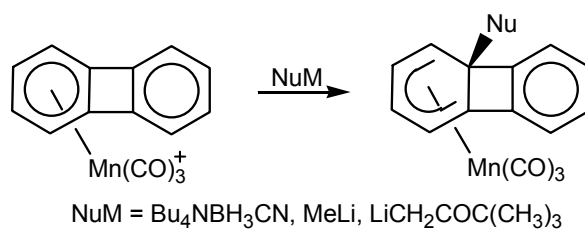


Schéma 32. Addition d'un nucléophile sur le complexe du biphenylène.

Influence des effets stériques de l'arène

Les effets stériques de l'arène jouent également sur la régiosélectivité de la réaction d'addition nucléophile. Ainsi, il a été montré que dans le cas du complexe de l'acide podocarpique diméthylé, malgré le caractère mésomère donneur du groupe OMe, l'addition peut se faire dans certains cas en *ortho* de celui-ci.^{90,91} L'interprétation donnée par les auteurs repose sur une gêne stérique importante engendrée par un groupe méthyle (en position 17) lorsque le métal complexe la face β et provoquant l'addition sur une position inhabituelle. Cette contrainte stérique étant absente lorsque le métal complexe la face α , l'addition se fait alors en position 14, c'est-à-dire en *méta* du groupe OMe (Schéma 33).

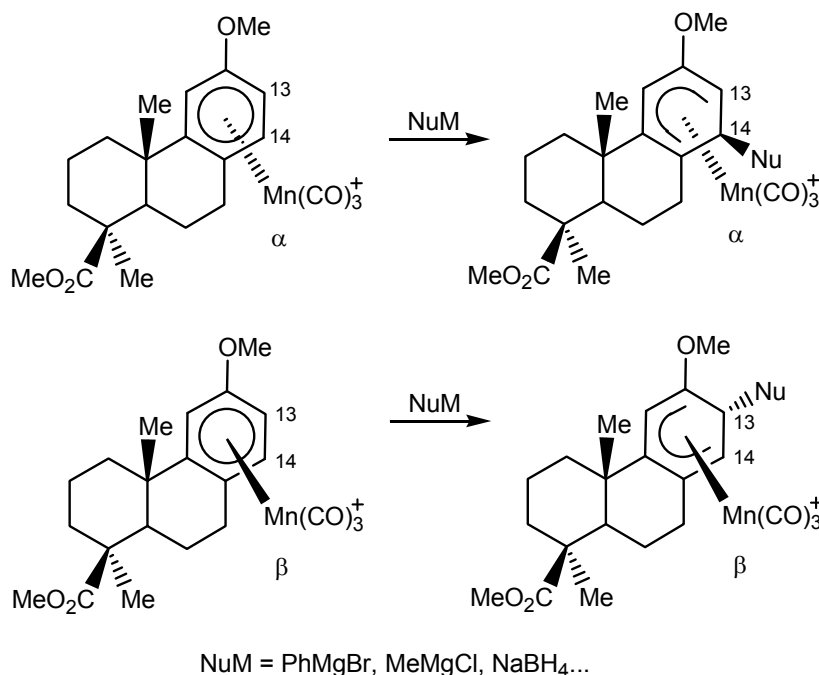


Schéma 33. Addition d'un nucléophile sur les complexes de l'acide podocarpique diméthylé.

Un autre exemple a pu être étudié par le groupe de Chung en 1991 : l'addition de l'énolate de l'acétone sur le complexe du phénylsilatrane conduit à la formation des trois régioisomères *ortho* /

⁹⁰ Woo, K. ; Williard, P. G. ; Sweigart, D. A. ; Duffy, N. W. ; Robinson, B. H. ; Simpson, J. J. *Organomet. Chem.* **1995**, 487, 111-118.

⁹¹ Woo, K. ; Cao, Y. ; Li, H. ; Yu, K. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Robinson, B. H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 84-87.

*mé*ta / *para* dans les proportions relatives 4,4 / 1 / 7,1 (Schéma 34).⁷⁰ Jusque là, aucun produit d'addition en *para* n'avait jamais été rapporté dans la littérature.

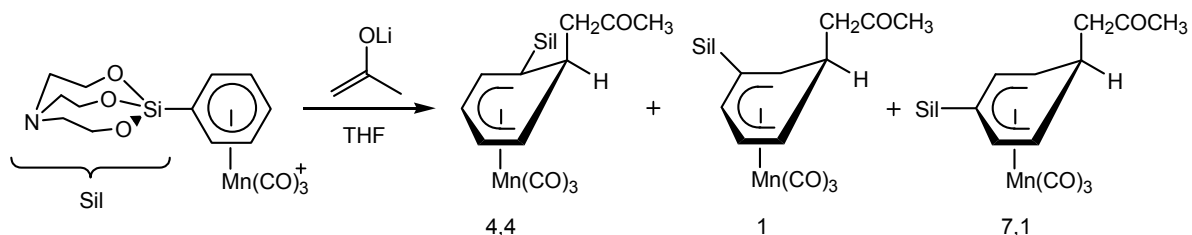


Schéma 34. Addition d'un nucléophile sur le complexe du phénylsilatrane.

Influence du solvant

Ce complexe du phénylsilatrane a également permis de montrer l'influence inattendue de la nature du solvant sur la régiosélectivité de l'addition nucléophile. En effet, si l'addition d'un réactif de Grignard RMgBr (R = Me, Et, Ph...) est réalisée dans le dichlorométhane, le composé d'addition *ortho* est obtenu à l'exclusion de tout autre, alors que si la réaction est conduite dans le THF, le produit d'addition en *mé*ta prédomine. Cependant, aucune tendance générale rationnelle n'a pu être dégagée des données brutes par les auteurs.

2. Propriétés physico-chimiques des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

2.1. Structure des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

Les premières structures radiocristallographiques rapportées dans la littérature sont celles des complexes issus de l'addition de l'ion hydruure⁹² ou de l'anion du malonate de diéthyle⁹³ sur le complexe (η^6 -benzène)Mn(CO)₃⁺. Depuis, d'autres structures ont pu être réalisées et certaines caractéristiques générales dégagées (Figure 8).

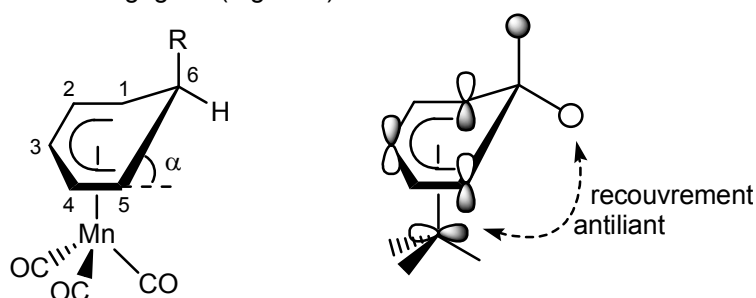


Figure 8. Structure d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ et interaction orbitaire prédominante.

⁹² Churchill, M. R. ; Scholer, F. R. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1950-1955.

⁹³ Mawby, A. ; Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. J. *Organomet. Chem.* **1973**, 55, C39-C41.

Les complexes présentent tous une forme d'enveloppe dans laquelle les atomes de carbones C¹ à C⁵ sont coplanaires. L'angle dièdre α entre les plans [C¹...C⁵] et [C¹C⁶C⁵] est d'environ 35-40° et le nucléophile est généralement situé en *exo* par rapport au métal (la quasi-totalité des additions nucléophiles étant stéréospécifiques *anti*). De plus, dans la totalité des structures relevées dans la littérature, une des liaisons Mn-CO éclipse le carbone C⁶, hybridé sp³.

Une interprétation orbitale a été proposée par Hoffmann concernant le relèvement de l'atome de carbone C⁶ par rapport au plan [C¹...C⁵].⁹⁴ L'interaction orbitale principale montre la présence d'un recouvrement antiliant entre l'orbitale de l'atome d'hydrogène *endo* et une orbitale du fragment métallique (Figure 8). Cette hyperconjugaison antiliante est alors minimisée par le relèvement de l'atome de carbone C⁶ par rapport au plan du ligand cyclohexadiényle.

Il est intéressant de constater que ces différentes particularités structurales peuvent être en tout point comparées à celle des complexes isoélectroniques (η^5 -cyclohexadiényl)Cr(CO)₃⁻, intermédiaires anioniques réactifs issus de l'addition d'un nucléophile sur un complexe (η^6 -arène)Cr(CO)₃.⁹⁵

2.2. Propriétés spectroscopiques des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

2.2.1. Spectroscopie infrarouge

Les complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ présentent en spectroscopie infrarouge deux bandes d'absorption caractéristiques aux alentours de 1900 cm⁻¹ et 2100 cm⁻¹. Elles correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons CO des ligands carbonyles.

A l'instar des complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺, elles présentent une légère dépendance à la nature des groupes substituant le ligand cyclohexadiényle.

2.2.2. Résonance magnétique nucléaire

Le passage d'un complexe (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ à un complexe (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ provoque la perte de l'aromaticité du ligand, ce qui modifie en profondeur ses propriétés magnétiques. D'un point de vue général, cela se traduit par un blindage global des signaux "aromatiques", tout en conservant toutefois le large éclatement dû à l'anisotropie engendrée par le fragment métallique Mn(CO)₃.

En spectroscopie RMN ¹H, les déplacements chimiques du système cyclohexadiényle sont répartis entre environ 3 et 6 ppm, quel que soit le solvant. L'ordre relatif en terme de déplacement chimique, $\delta(\text{H}^3) > \delta(\text{H}^2, \text{H}^4) > \delta(\text{H}^1, \text{H}^5)$ (Figure 9), a pu être interprété par Hoffmann en terme d'augmentation du caractère sp³ des atomes de carbone en se déplaçant sur le système cyclohexadiényle de son centre vers ses extrémités.⁹⁴ Dans le cas R = H, aucun couplage scalaire entre les atomes H^{6exo} et H¹ ou H⁵ ne peut être détecté : ceci est dû à une quasi-orthogonalité entre les liaisons C⁶-H^{6exo} et C¹-H¹ ou

⁹⁴ Hoffmann, R. ; Hofmann, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 598-604.

⁹⁵ Djukic, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6434.

C⁵-H⁵. Le signal de H^{6_{exo}} se présente donc toujours sous la forme d'un doublet, provoqué par un couplage géminé avec H_{6_{endo}} ($J \approx 12$ Hz).

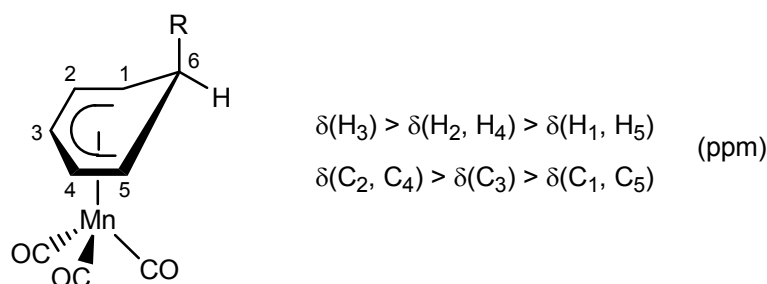


Figure 9. Ordre relatif des déplacements chimiques (en ppm) en spectroscopie RMN.

En spectroscopie RMN ¹³C, une inversion des signaux est observée par rapport à la spectroscopie RMN ¹H : en effet, l'ordre relatif en terme de déplacements chimiques est $\delta(\text{C}^2, \text{C}^4) > \delta(\text{C}^3) > \delta(\text{C}^1, \text{C}^5)$ (Figure 9). D'après Hoffmann, cet ordre est conforme à la distribution des charges portées par les atomes de carbone, calculées pour le ligand cyclohexadiényle.⁹⁴

2.3. Eléments de chiralité dans les complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃

Les complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ sont des molécules structurellement plus complexes que leurs parents (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺. Outre l'éventuel élément de chiralité planaire dû à la présence du greffon métallique Mn(CO)₃, l'atome de carbone sp³ peut être stéréogène (si R ≠ H) et ainsi apporter un élément de chiralité ponctuelle. Cependant, l'addition d'un nucléophile étant stéréospécifique *anti* par rapport au métal dans la quasi-totalité des cas, ces deux éléments de chiralité sont liés et l'addition d'un nucléophile (autre qu'une source d'hydruure) sur un complexe (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ plan chiral aboutit à la formation de couples d'énantiomères, non de diastéréomères (Figure 10).

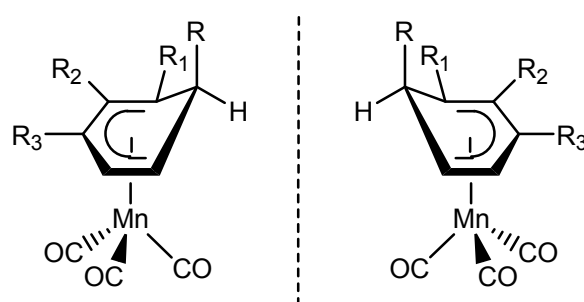


Figure 10. Chiralité des complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃.

Cependant, la chiralité des complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ est beaucoup plus étendue que celle des complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺. En effet, ces derniers ne présentent de chiralité planaire que s'ils sont disubstitués en *ortho* ou en *mé*ta et de façon différente. Toute la richesse de la chiralité des complexes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃ vient du fait qu'ils ne peuvent présenter qu'un unique plan de symétrie, le plan bissecteur orthogonal au système cyclohexadiényle passant par l'atome de carbone sp³. Ainsi, le champ des complexes chiraux s'élargit considérablement : les complexes

monosubstitués peuvent également être chiraux s'ils sont substitués en position 1 ou 2. Les complexes substitués deux fois par le même groupe peuvent aussi être chiraux, à condition qu'ils ne se trouvent pas sur des positions symétriques par rapport à ce plan bissecteur.

Les règles de Cahn-Ingold-Prelog étendues²⁸ sont retenues pour la description de la stéréochimie des atomes de carbone du système cyclohexadiényle. Comme dans le cas des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, la donnée d'un seul des descripteurs stéréogènes du ligand est suffisante pour caractériser la chiralité du complexe, même si un descripteur peut toujours être déterminé pour chacun des atomes de carbone du ligand, y compris un descripteur "classique" pour le carbone sp^3 .

3. Réactivité des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn}(\text{CO})_3$

3.1. Stabilité thermique des complexes

Le chauffage à 140°C en tubé scellé du complexe $(\eta^5\text{-6-méthylcyclohexadiényle})\text{Mn}(\text{CO})_3$ provoque la formation de complexes isomères, dans lesquels le groupe méthyle est porté par un des atomes de carbone du système cyclohexadiényle (Schéma 35).⁹⁶

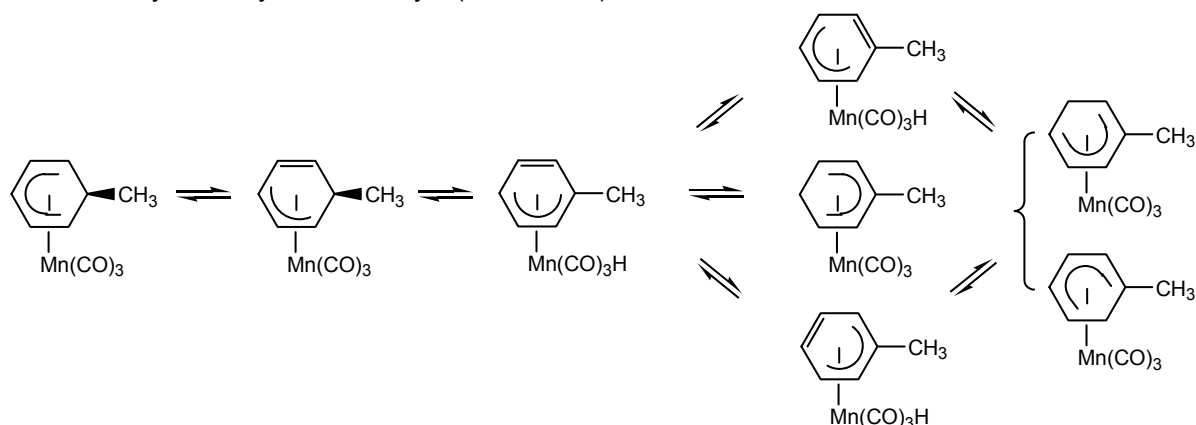


Schéma 35. Isomérisation thermique d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Les auteurs invoquent un mécanisme reposant sur un glissement d'haptacité η^5 à η^3 permettant la formation d'un complexe $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$, à liaison Mn-H. Celui-ci s'isomériserait facilement par chauffage et conduirait à la formation de nouveaux complexes à liaison Mn-H et ainsi aux composés $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn}(\text{CO})_3$ isomères. Des marquages isotopiques ont permis d'étayer ces hypothèses.^{6,97}

3.2. Réactions sur les ligands

Les ligands carbonyles restent de bons sites électrophiles dans les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn}(\text{CO})_3$ malgré une certaine désactivation due à l'absence de charge de l'édifice.

⁹⁶ Munro, G. A. M. ; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 134-135.

⁹⁷ Lamanna, W. ; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3490-3494.

Leur réactivité est ainsi considérablement adoucie par rapport aux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et peu de réactions de substitution ou d'addition nucléophiles ont été décrites.

3.2.1. Substitutions nucléophiles

Les réactions de substitution nucléophile sont globalement plus difficiles dans les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ que dans leurs complexes cationiques parents et peu de cas ont été décrits dans la littérature.

Substitution par un ligand phosphoré

L'irradiation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ en présence d'une phosphine ou d'un phosphite provoque la décoordination d'un ligand CO et sa substitution par le ligand phosphoré. La préparation de complexes substitués par la triphénylphosphine, le diphénylphosphinoéthane ou encore par l'EPTB (4-éthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane) a été rapportée.^{98,99}

Substitution par un ligand nitrosyle

Le traitement d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ par NOPF_6 permet la substitution d'un ligand CO par un ligand NO^+ .¹⁰⁰ Cette réaction présente un intérêt synthétique majeur puisque le complexe formé, cationique, est très électrophile et peut subir à nouveau une addition nucléophile.

3.2.2. Additions nucléophiles

Les composés organolithiens s'additionnent sur les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ à température ambiante dans le diéthyléther, conduisant à la formation des complexes acylés anioniques correspondants, isolés sous la forme de sels $\text{Li}(\text{OEt}_2)^+$. Ces intermédiaires instables peuvent alors évoluer vers différents produits suivant les traitements auquel ils sont soumis (Schéma 36).¹⁰¹

Mis à réagir avec $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$, cet anion permet d'obtenir, après protonation du cycle, désinsertion d'une molécule de CO et migration *endo*, un complexe $(\eta^3\text{-cyclohexényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ à liaison agostique. Cette migration a toujours lieu sur une extrémité du ligand cyclohexadiényle. Si ce complexe est traité par KH et O_2 , ou par le diphénylphosphinoéthane, une décomplexation est observée et des diènes sont obtenus. Si le sel est traité par un électrophile, un complexe carbénique du manganèse est isolé.¹⁰² Enfin, si une substitution de ligand CO est effectuée par NOBF_4 , une réaction de migration *endo* a alors lieu, suivie d'une décomplexation conduisant à la formation de diènes *trans*.

⁹⁸ Connelly, N. G. ; Freeman, M. J. ; Guy Orpen, A. ; Sheehan, A. R. ; Sheridan, J. B. ; Sweigart, D. A. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1019-1026.

⁹⁹ Whitesides, T. H. ; Budnik, R. A. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 664-676.

¹⁰⁰ Chung, Y. K. ; Choi, H. S. ; Sweigart, D. A. J. *Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4245-4247.

¹⁰¹ Padda, R. S. ; Sheridan, J. B. ; Chaffee, K. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1226-1228.

¹⁰² Sheridan, J. B. ; Padda, R. S. ; Chaffee, K. ; Wang, C. ; Huang, Y. ; Lalancette, R. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1539-1549.

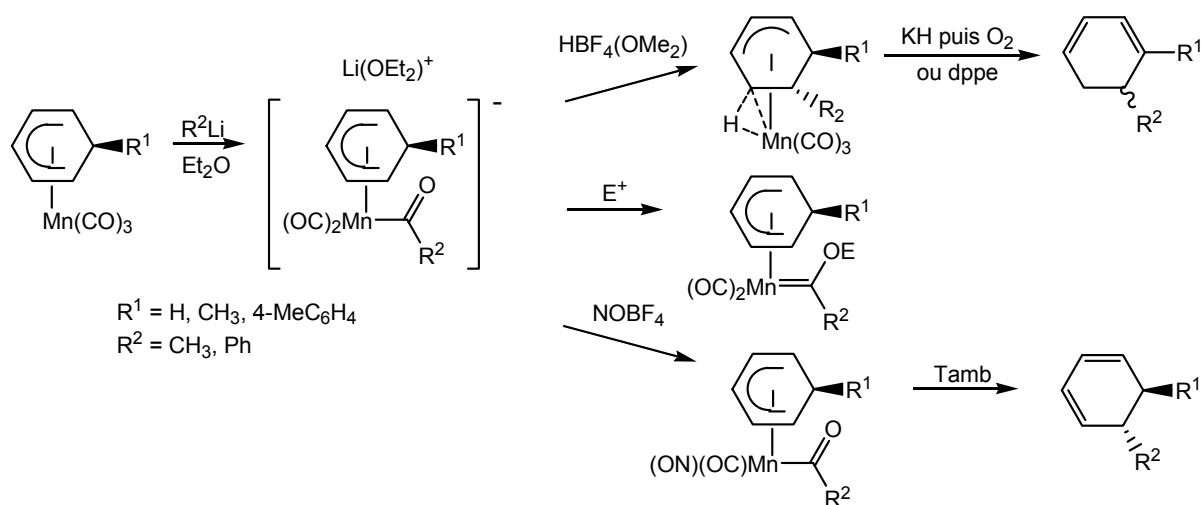


Schéma 36. Formation et réactivité des complexes acylés.

3.3. Réactions sur l'arène

Comme dans le cas des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ présentent une réactivité extrêmement riche au niveau du ligand arénique. Ces réactions peuvent se produire avec ou sans conservation du fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$.

3.3.1. Réactions conservant l'entité métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$

3.3.1.1. Réactions photochimiques

La réactivité photochimique des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ est mal connue. A ce jour, seuls deux exemples ont pu être publiés. Dans un cas, l'irradiation d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ en présence de fulvène conduit à la perte d'un ligand CO et à la formation d'un complexe η^5/η^2 à motif cymantène (Schéma 37).¹⁰³ Dans le second cas, le complexe réagit avec deux équivalents d'alcyne selon deux cycloadditions [5+2] et [3+2], produisant un complexe tricyclique qui peut être décomplexé par HBF_4 ou par CPh_3BF_4 à chaud dans l'acétonitrile.^{104,105}

¹⁰³ Kreiter, C. G. ; Lehr, K. J. *Organomet. Chem.* **1993**, 454, 199-204.

¹⁰⁴ Wang, C. ; Sheridan, J. B. ; Chung, H. J. ; Coté, M. L. ; Lalancette, R. A. ; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8966-8972.

¹⁰⁵ Chung, H. J. ; Sheridan, J. B. ; Coté, M. L. ; Lalancette, R. A. *Organometallics* **1996**, 15, 4575-4585.

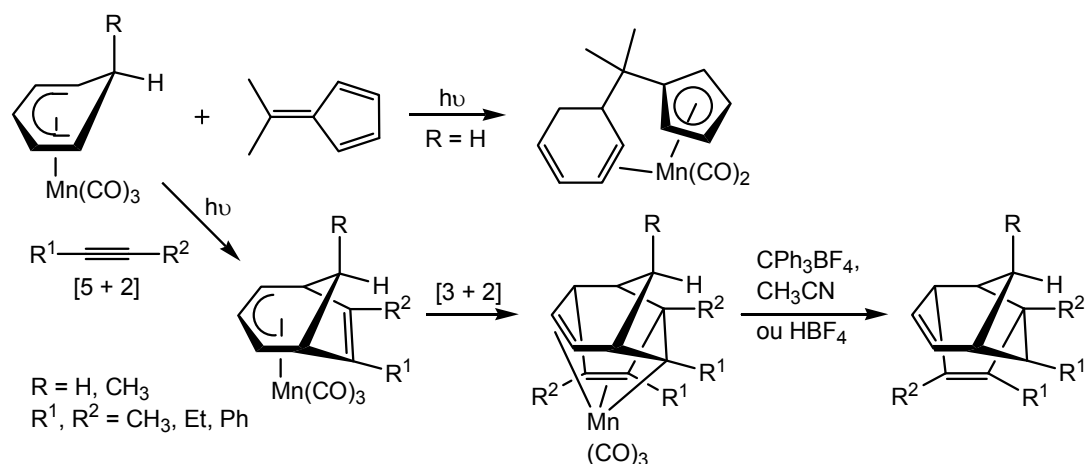


Schéma 37. Réactivité photochimique des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

3.3.1.2. Réactions d'additions sur le système cyclohexadiényle

L'addition de nucléophiles sur le système cyclohexadiényle a fait l'objet de nombreuses publications et permet d'aboutir à la formation d'édifices organométalliques très variés.

Addition d'hydrures

L'addition d'un ion hydrure sur un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ conduit à un complexe $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_3^-$, espèce anionique et nucléophile. Le piégeage de cette entité réactive par l'eau, l'iodure de méthyle ou $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ a permis à l'équipe de Brookhart d'isoler de nombreux complexes $(\eta^3\text{-cyclohexényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutres à liaison agostique. D'après ces auteurs, le complexe réagit d'abord avec l'électrophile, puis le complexe η^4 neutre formé subit une réaction de migration *endo*, produisant le composé η^3 , relativement stable (Schéma 38).¹⁰⁶

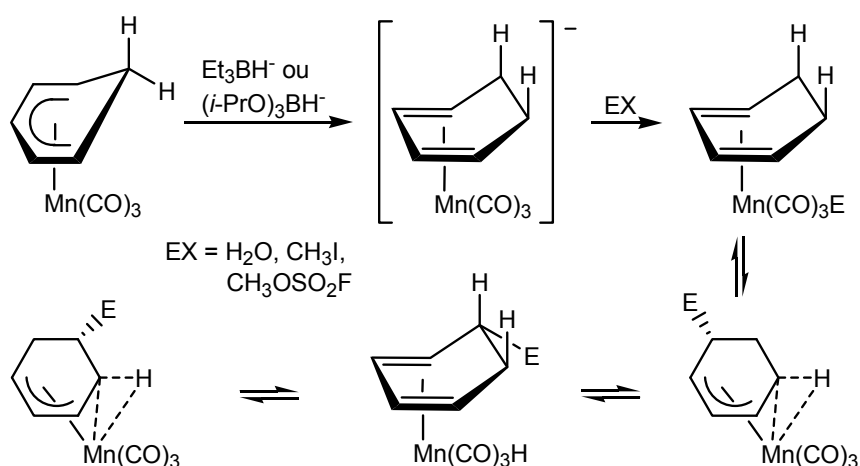


Schéma 38. Formation et interconversion des complexes $(\eta^3\text{-cyclohexényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

¹⁰⁶ Lamanna, W. ; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 989-991.

Ces complexes à liaison agostique sont extrêmement fluxionnels. Ainsi, plusieurs régioisomères sont obtenus par interconversions successives entre complexes neutres η^3 et η^4 .¹⁰⁷

Cette liaison agostique présente certaines caractéristiques. L'atome d'hydrogène qu'elle engage est acide : son pK_a est de 22, mesuré dans l'acétonitrile. Il est donc possible de régénérer l'anion η^4 par réaction avec une base comme KH, NaH ou le *n*-BuLi. De plus, en RMN 1H , il correspond à un signal très blindé, situé entre -5 et -15 ppm.¹⁰⁸

L'étude de ces complexes à liaison agostique a été entreprise sur des complexes non substitués ou simplement substitués par des groupes méthyles. Si le complexe est substitué par un groupe partant, le complexe $(\eta^3\text{-cyclohexényl})Mn(CO)_3$ n'est pas stable, peut encore réagir en éliminant le nucléofuge et produit un nouveau complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})Mn(CO)_3$. Des expériences de marquage isotopique ont permis de montrer que cette élimination est stéréospécifique *anti* et ne peut se faire que si le nucléofuge est porté par un atome de carbone sp^3 .¹⁰⁹ Atteindre un tel cas de figure est possible car les complexes $(\eta^3\text{-cyclohexényl})Mn(CO)_3$ sont très fluxionnels (Schéma 39).¹¹⁰

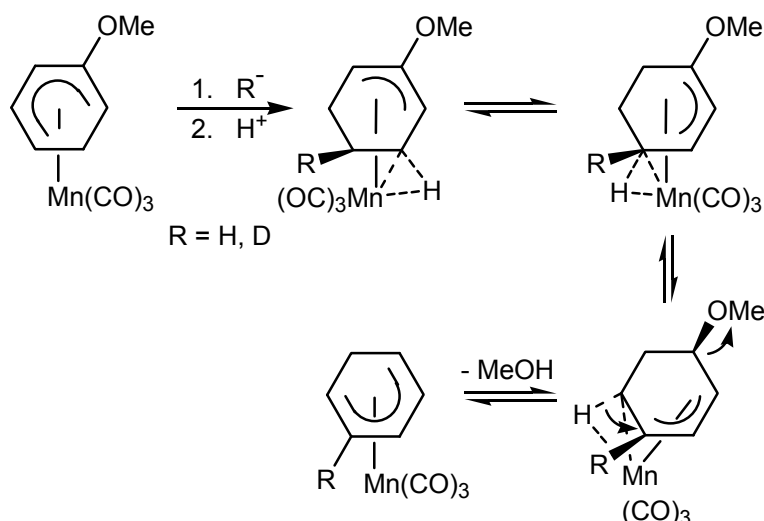


Schéma 39. Mécanisme de S_NAr *télé-para* dans un exemple de complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})Mn(CO)_3$.

Cette séquence réactionnelle a été développée au laboratoire et constitue dans son ensemble une réaction de substitution nucléophile aromatique (S_NAr). Cependant, comme le nucléophile (l'ion hydrure) ne s'additionne pas sur l'atome de carbone porteur du groupe partant, le terme *ciné* ou *télé-para* doit être précisé. Ces termes ont été initialement utilisés dans les réactions analogues en série $(\eta^6\text{-arène})Cr(CO)_3$.¹¹¹ Cette méthode de *défonctionnalisation* a pu être étendue à de nombreux complexes porteurs de nucléofuges divers (Figure 11).

¹⁰⁷ Brookhart, M. ; Lamanna, W. ; Humphrey, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117-2126.

¹⁰⁸ Brookhart, M. ; Lamanna, W. ; Pinhas, A. R. *Organometallics* **1982**, *2*, 638-649.

¹⁰⁹ Balssa, F. ; Gagliardini, V. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 4373-4382.

¹¹⁰ Rose-Munch, F. ; Gagliardini, V. ; Renard, C. ; Rose, E. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 249-268.

¹¹¹ Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1269-1283.

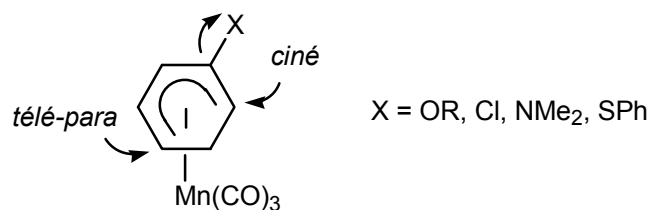


Figure 11. Généralisation des $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ "non classiques" et nomenclature.

Cas des complexes $(\eta^5\text{-oxocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

Obtenus par réaction acido-basique à partir des complexes $(\eta^6\text{-phénol})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, ces composés réagissent avec les nucléophiles carbonés pour donner, après piégeage de l'entité anionique intermédiaire par un électrophile, un nouveau complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Schéma 40).^{12,112}

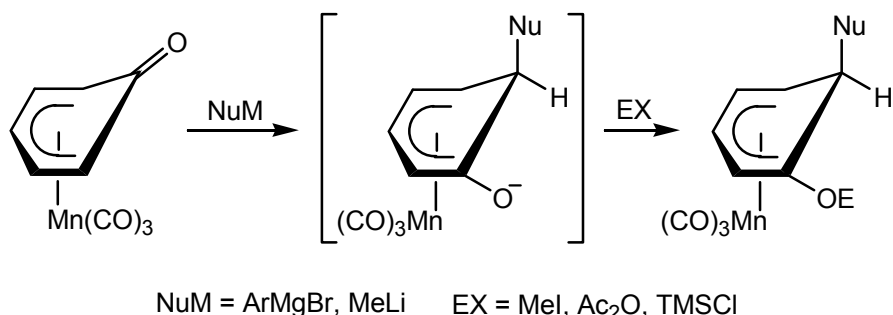


Schéma 40. Addition d'un nucléophile et piégeage électrophile.

De nombreux couples nucléophile / électrophile ont pu être utilisés, montrant que cette réaction se fait de façon stéréospécifique *anti* et toujours en bout de système cyclohexadiényle. Il est intéressant de remarquer que dans le cas du complexe $(\eta^5\text{-oxocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ non substitué, les deux extrémités du ligand cyclohexadiényle sont identiques et prochirales, ce qui laisse entrevoir une possibilité d'induction asymétrique à ce niveau (voir partie I, chapitre III).

3.3.1.3. Réactions de fonctionnalisation du ligand cyclohexadiényle

Cette section concerne les réactions d'aménagement fonctionnel du ligand cyclohexadiényle laissant intact le fragment métallique qui joue ici le rôle de spectateur.

Réactions de couplages pallado-catalysés

Les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués par un atome de chlore peuvent subir, grâce à l'activation due au fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3$, des réactions de couplage pallado-catalysées pour conduire à de nombreux composés originaux. L'étude systématique de ces réactions a été entreprise sur la

¹¹² Seo, H. ; Lee, S. G. ; Shin, D. M. ; Hong, B. K. ; Hwang, S. ; Chung, D. S. ; Chung, Y. K. *Organometallics* **2002**, 21, 3417-3425.

réaction de Stille (Schéma 41). Il a ainsi été montré que la combinaison catalytique optimale est le système $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{AsPh}_3$, efficace pour des substrats chlorés en position 1 ou 2 du ligand quelle que soit la nature des substituants du système cyclohexadiényle.^{113,114}

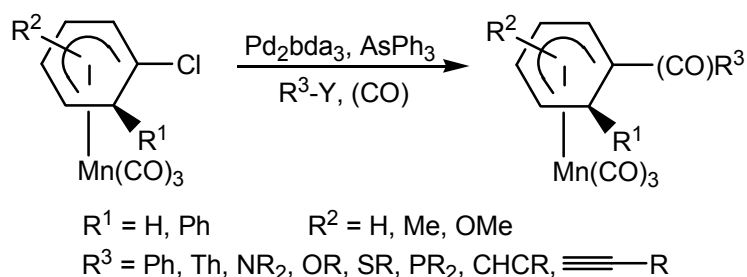


Schéma 41. Couplages pallado-catalysés sur des complexes chlorés.

Une fois la combinaison catalytique déterminée, cette méthodologie a été étendue à d'autres couplages pallado-catalysés tels ceux de Heck, de Sonogashira et de Negishi. Les réactions de couplage type Buchwald-Hartwig ont en outre permis l'introduction de substituants oxygénés, azotés, soufrés ou phosphorés (Schéma 41).²³

Les mêmes réactions de couplage ont ensuite été étudiées sous atmosphère de monoxyde de carbone. Le système catalytique s'avère toujours efficace et de nombreux complexes substitués par des groupes carbonylés (cétones, esters, thioesters ou amides) ont pu être préparés. Cette méthodologie permet ainsi de pallier le problème des arènes trop électroappauvris pour être directement complexés. Cependant il est à noter que l'emploi d'une quelconque source d'hydrure n'a jamais permis d'aboutir à la préparation de complexes substitués par un groupe formyle.

Enfin, il est intéressant de rappeler que ces réactions de couplage pallado-catalysées ont également été étudiées dans la série des complexes $(\eta^6\text{-chloroarène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. Il a été montré que si le palladium subit bien l'étape d'insertion oxydante dans la liaison Pd-C, le complexe bimétallique formé est stable et n'évolue plus.¹¹⁵

Séquence lithiation suivie du piégeage par un électrophile

La lithiation du système cyclohexadiényle a fait l'objet de travaux très récents au sein du laboratoire. Il a ainsi été montré que le *n*-BuLi, éventuellement en combinaison avec la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), permet la déprotonation du ligand et la formation d'une espèce hautement nucléophile anionique, qui conduit par piégeage électrophile ultérieur à un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Schéma 42). Différents électrophiles ont été utilisés sur des substrats substitués (méthoxylés, chlorés) ou non, permettant la formation de nombreux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ originaux.¹¹⁶

¹¹³ Prim, D. ; Auffrant, A. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2001**, 20, 1901-1903.

¹¹⁴ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2002**, 21, 3500-3502.

¹¹⁵ Carpentier, J. F. ; Castanet, Y. ; Brocard, J. ; Morteux, A. ; Rose-Munch, F. ; Suzanne, C. ; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C22-C24.

¹¹⁶ Jacques, B. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2006**, 45, 3481-3484.

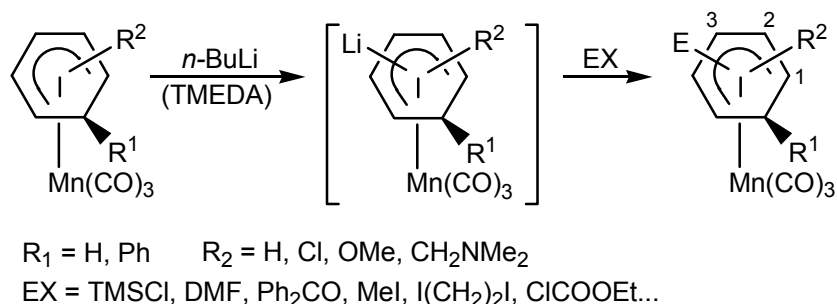


Schéma 42. Séquence lithiation suivie du piégeage par un électrophile.

Quelques caractéristiques ont pu être établies lors de cette étude. Malgré l'utilisation d'un excès de base, jamais aucun produit issu d'une double lithiation du ligand n'a pu être détecté. Si le ligand est substitué par un atome de chlore, un groupe méthoxy ou CH_2NMe_2 ,¹¹⁷ un effet *ortho*-directeur est observé alors que si le ligand est nu, deux régioisomères substitués en position 2 et 3 sont toujours obtenus, leurs proportions relatives dépendant alors fortement de l'électrophile. Celles-ci ont fait l'objet d'une modélisation théorique.¹¹⁸ Aucune lithiation en bout de système cyclohexadiényle n'a jamais pu être observée.

Enfin, cette méthodologie a permis la formation des premiers complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$ substitués par des groupes formyles, impossibles à préparer jusque là que ce soit par complexation directe ou par fonctionnalisation ultérieure (partie II, chapitre II).

3.3.1.4. Réactions de réaromatisation

La réaromatisation d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$, correspondant au retour à un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$, peut se faire de deux façons différentes suivant la nature du complexe à traiter.

Réaromatisation par $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$

Les complexes acétoxylés, issus des complexes des phénols (section 3.3.1.2. de ce chapitre), peuvent être réaromatisés par l'action de $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$, conduisant après élimination d'une molécule d'acide acétique aux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ correspondants (Schéma 43).¹¹²

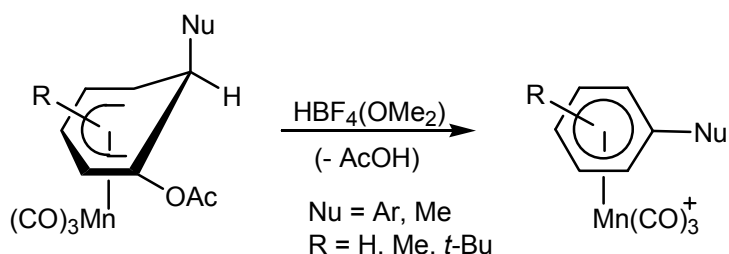


Schéma 43. Réaromatisation d'un complexe acétoxylé par $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$

¹¹⁷ Cetiner, D. ; Jacques, B. ; Payet, E. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Tranchier, J. P. ; Herson, P. *Dalton Trans.* **2009**, 27-29.

¹¹⁸ Jacques, B. ; Chanaewa, A. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Gérard, H. *Organometallics* **2008**, 27, 626-636.

Le processus correspond à l'abstraction de l'atome d'hydrogène *endo*, mais les auteurs ne précisent aucun mécanisme pour cette réaction, somme toute très limitée par la nature particulière du complexe parent.

Réaromatisation par CPh_3BF_4

La réaromatisation par CPh_3BF_4 entre dans un cadre bien plus général que celle réalisée par $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$, car elle concerne tout complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitué en *exo* par un atome d'hydrogène, quels que soient *a priori* les substituants du ligand cyclohexadiényle. Les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sont généralement obtenus avec d'excellents rendements. De nombreuses applications de cette réaction ont été rapportées dans la littérature, parmi lesquelles la purification du complexe $(\eta^6\text{-bromobenzène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ par Pauson³ ou encore la préparation de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ électrodéficients substitués par des fonctions carbonylées ou par un atome d'iode, impossibles à complexer directement (Schéma 44).¹¹⁹

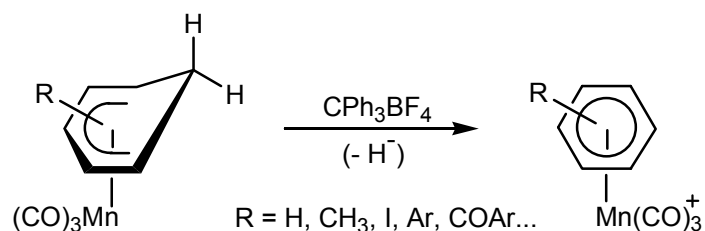


Schéma 44. Réaromatisation par abstraction d'un hydrure *exo*.

Cette réaction de réaromatisation est donc extrêmement puissante, même si elle reste spécifique aux complexes porteurs d'un atome d'hydrogène en *exo* du métal.

3.3.2. Réactions transformation ou perte de l'entité métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$

3.3.2.1. Formation de diènes

En 1993, l'équipe de McDaniel décrit l'addition d'anions carbonés stabilisés sur des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$, en présence hexaméthylphosphotriamide (HMPT).¹²⁰ Cette réaction, suivie d'un barbotage de dioxygène gazeux, conduit à la formation très efficace de diènes *cis* avec perte concomitante du fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Schéma 45).

¹¹⁹ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2001**, 20, 3214-3216.

¹²⁰ Roell, B. C. ; McDaniel, K. F. ; Vaughan, W. S. ; Macy, T. S. *Organometallics* **1993**, 12, 224-228.

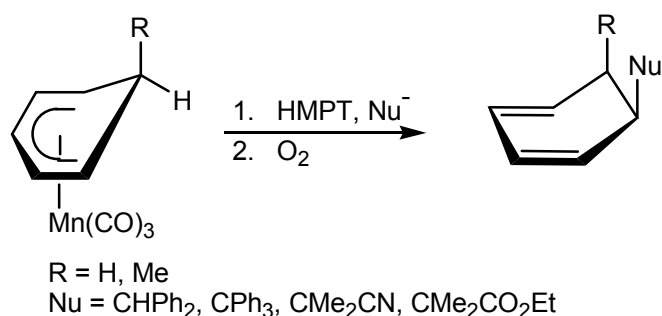


Schéma 45. Formation de diènes *cis* à partir de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

L'addition se fait ici stéréospécifiquement en *anti* du métal, sur une des extrémités du ligand cyclohexadiényle, sans réactivation de l'arène, mais en présence de HMPT servant à exalter la réactivité du nucléophile. Dans un premier temps, elle aboutit à la formation d'une espèce $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ anionique instable, qui se décomplexe lors du barbotage de dioxygène et donne les diènes *cis*.

Cette réaction, quoique très efficace, reste cependant limitée à certains nucléophiles carbonés.

Une solution pour réaliser l'addition d'autres nucléophiles consiste en la réactivation du complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ par un échange de ligands. Comme il a été vu précédemment, la substitution d'un ligand CO par un ligand nitrosyle se fait facilement par l'action de NOPF_6 , conduisant à la formation d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$, entité cationique et électrophile.¹⁰⁰ De nombreux nucléophiles s'additionnent alors de façon stéréospécifique *anti* et toujours en bout de système cyclohexadiényle, donnant les complexes $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})$ neutres et *cis*-disubstitués correspondants (Schéma 46).

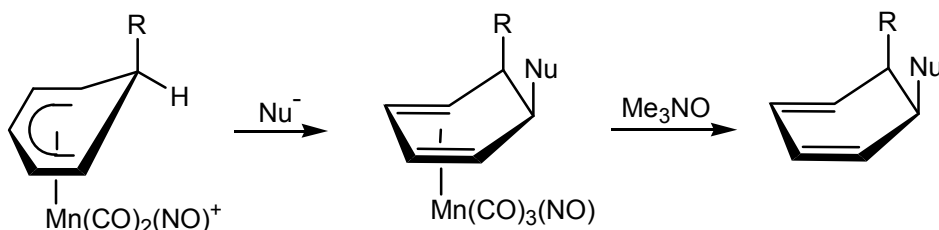


Schéma 46. Addition nucléophile en *exo* et décoordination.

Les additions d'hydrures,¹²¹ de phosphines¹⁰⁰ et de nucléophiles carbonés stabilisés¹²² ont ainsi été décrites dans la littérature. Traités par Me_3NO , ces complexes $(\eta^4\text{-cyclohexadiène})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})$ perdent le fragment métallique et les diènes *cis* disubstitués sont obtenus.

Enfin, les nucléophiles non stabilisés s'additionnent sur les ligands de ces complexes cationiques réactivés, conduisant aux complexes acyles instables. Ils subissent ensuite des réactions de migration

¹²¹ Chung, Y. K. ; Honig, E. D. ; Robinson, W. T. ; Sweigart, D. A. ; Connelly, N. G. ; Ittel, S. D. *Organometallics* **1983**, 2, 1479-1480.

¹²² Lee, T. Y. ; Hang, Y. K. ; Chung, Y. K. ; Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 214, 125-134.

endo et de décooordination spontanées. Dans ce cas de figure, les diènes *trans*-disubstitués sont isolés (Schéma 47).¹²²

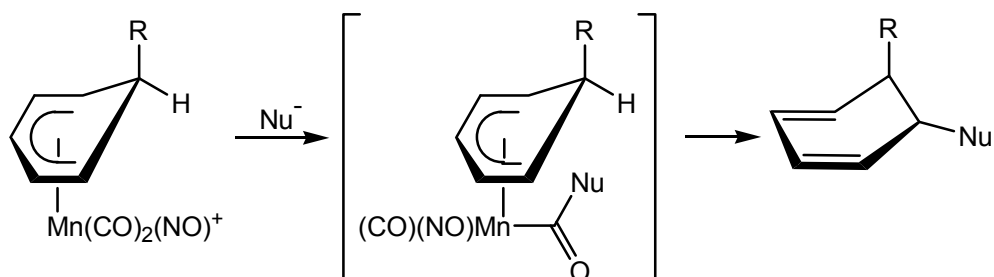


Schéma 47. Addition nucléophile, migration en *endo* et décooordination.

3.3.2.2. Formation de composés aromatiques

La réaromatisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ avec perte du fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$ conduit à la formation de composés aromatiques substitués. Ceci peut être réalisé par l'action d'oxydants comme le cérium (IV),¹¹ le diiode,¹²³ le N-bromosuccinimide,^{124,16} le réactif de Jones⁶⁶ ou la 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ),¹²⁵ par chauffage dans l'acétonitrile en présence d'acide trifluoroacétique⁶⁶ ou plus récemment par voie photochimique.¹²⁶

¹²³ Chung, Y. K. ; Bae, H. K. ; Jung, N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, 9, 349-352.

¹²⁴ Pearson, A. J. ; Bruhn, P. R. ; Gouzoules, F. ; Lee, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 659-661.

¹²⁵ Miles, W. H. ; Smiley, P. M. ; Brinkman, H. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1897-1899.

¹²⁶ Zhou, L. ; Wu, L. Z. ; Zhang, L. P. ; Tung, C. H. *Organometallics* **2006**, 25, 1707-1711.

Chapitre III

Synthèse de Complexes (η^6 -Arène) $M(CO)_3$ et (η^5 -Cyclohexadiényl) $M(CO)_3$, ($M = Cr, Mn^+$) Optiquement Actifs

Ce chapitre concerne la préparation de complexes tricarbonyles optiquement actifs du chrome et du manganèse sous forme énantiomériquement pure ou simplement énantiomériquement enrichie.

1. Cas du chrome : les complexes (η^6 -arène) $Cr(CO)_3$

La préparation de complexes (η^6 -arène) $Cr(CO)_3$ optiquement actifs consiste en la synthèse d'édifices au sein desquels le fragment métallique $Cr(CO)_3$ est coordonné préférentiellement à l'une des deux faces de l'arène. Elle peut être réalisée selon trois grandes voies : la complexation stéréosélective de l'arène, le dédoublement d'un mélange racémique ou la désymétrisation d'un complexe prochiral. Ces trois approches vont être successivement examinées dans cette section.

1.1. Complexation stéréosélective de l'arène

Dans la grande majorité des cas, la préparation des complexes (η^6 -arène) $Cr(CO)_3$ se fait par la méthode pyrolytique de Mahaffy et Pauson : l'arène à complexer est chauffé durant une quarantaine d'heures à 140°C en présence de chrome hexacarbonyle ($Cr(CO)_6$) dans un mélange tétrahydrofurane / di-*n*-butyléther (1/10 en volume).^{127, 128} Une méthode alternative plus douce consiste à réaliser un transfert de fragment $Cr(CO)_3$ par réaction avec le complexe (η^6 -naphtalène) $Cr(CO)_3$.¹²⁹ A l'instar des complexes (η^6 -arène) $Mn(CO)_3^+$, ces méthodes thermiques ne fournissent qu'un mélange racémique si l'arène de départ est achiral.

Réaliser une complexation stéréosélective nécessite donc la présence d'éléments de chiralité susceptibles d'induire une coordination préférentielle du métal sur l'une des deux faces de l'arène. Ces éléments peuvent être propre à l'arène initial ou temporairement greffés le temps d'orienter la complexation.

¹²⁷ Mahaffy, C. A. L. ; Pauson, P. L. *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 154.

¹²⁸ Mahaffy, C. A. L. ; Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 262, 33.

¹²⁹ Kündig, E. P. ; Perret, C. ; Spichiger, S. ; Bernardinelli, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183.

1.1.1. Stéréosélectivité induite par une chiralité proximale

Dans ce cas, le complexe cible est produit par la complexation directe d'une molécule chirale énantiomériquement pure. Les équipes de Jaouen et de Gill ont été les premières à décrire dans la littérature la préparation de complexes dérivés de stéroïdes. Le chauffage de l'arène dans les conditions de Mahaffy et Pauson conduit à la formation d'un mélange de complexes diastéréomères avec une sélectivité nulle ou modeste (Schéma 48).^{130,131}

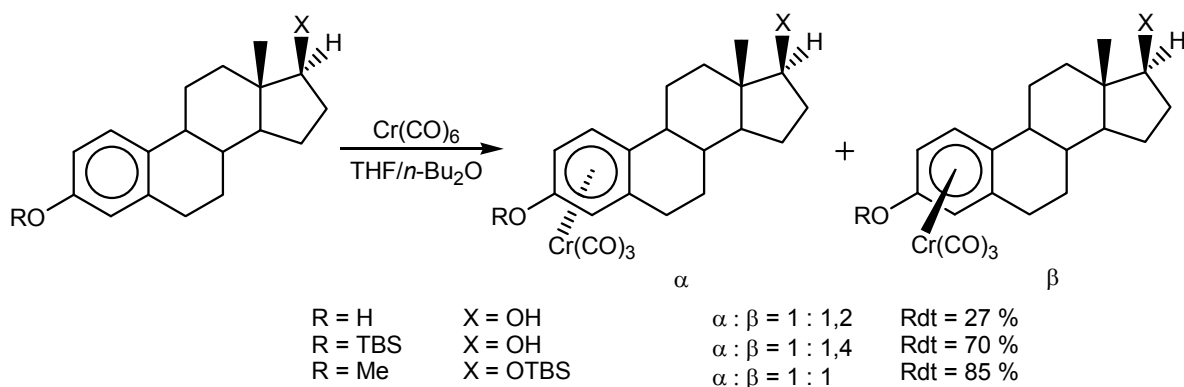


Schéma 48. Complexation diastéréosélective de différents stéroïdes.

Un autre exemple illustre le cas d'un centre stéréogène plus proche du noyau aromatique. La complexation directe d'un dérivé de l'amphétamine conduit à la formation de deux complexes diastéréomères inséparables, dans un rapport 60 : 40. Dans ce cas, la proximité du centre stéréogène ne permet pas d'augmenter significativement le rapport de diastéréosélectivité (Schéma 49).¹³²

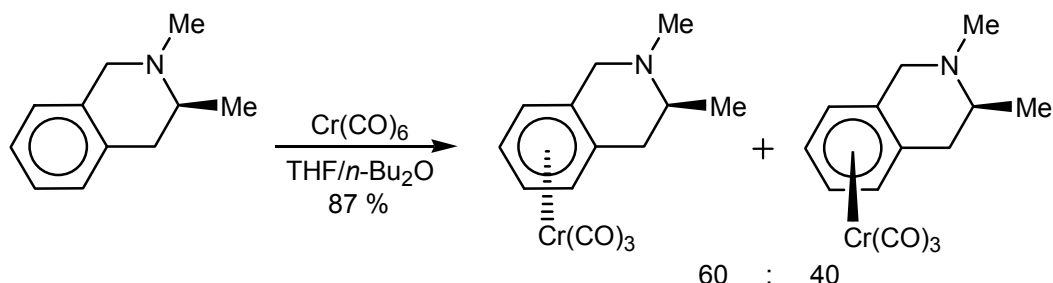


Schéma 49. Complexation diastéréosélective d'un dérivé de l'amphétamine.

Les auteurs ont pu montrer que l'isomère majoritaire correspond à l'entité métallique située en *anti* du groupe méthyle, établissant que la sélectivité de cette réaction thermique est dans ce cas déterminée par des facteurs d'ordre stériques.

Le manque de flexibilité de ces deux arènes empêchant toute assistance par un groupe de la molécule, les arènes substitués par des groupes plus fluxionnels permettent ainsi une bien meilleure diastéréosélectivité. Ainsi, le groupe de Uemura a décrit la préparation de complexes porteurs de

¹³⁰ Gill, J. C. ; Marples, B. A. ; Traynor, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2643-2644.

¹³¹ Jaouen, G. ; Vessières, A. ; Top, S. ; Imail, A. A. ; Butler, I. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4778-4780.

¹³² Coote, S. J. ; Davies, S. G. ; Sutton, K. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1988**, 1481-1487.

fonctions alcool avec une diastéréosélectivité allant jusqu'à 99 : 1. Une assistance par coordination d'un ou de plusieurs hétéroatomes serait à l'origine de ces résultats (Schéma 50).^{133,134}

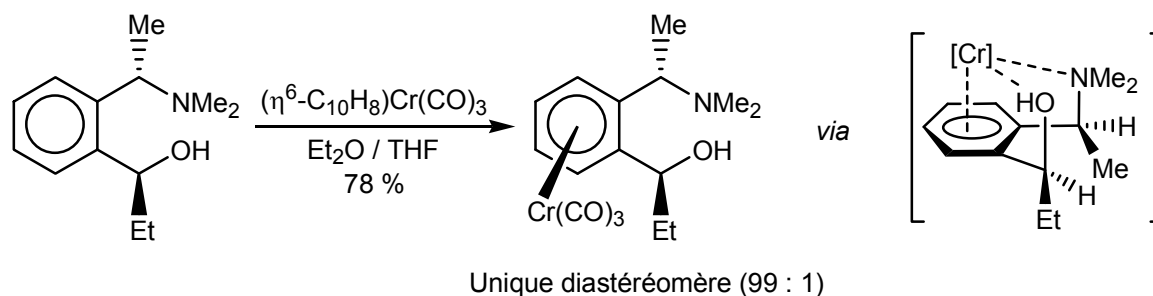


Schéma 50. Complexation diastéréosélective assistée par des hétéroatomes.

Enfin, Kündig a mis en évidence une influence importante du solvant sur la diastéréosélectivité de la réaction. En effet, la complexation d'un dérivé du cyclobutanol se fait sans aucune diastéréosélectivité si la réaction avec le complexe $(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ est conduite dans le THF. Si le diéthyléther est utilisé comme solvant, elle est de 33 : 1 (Schéma 51).¹³⁵

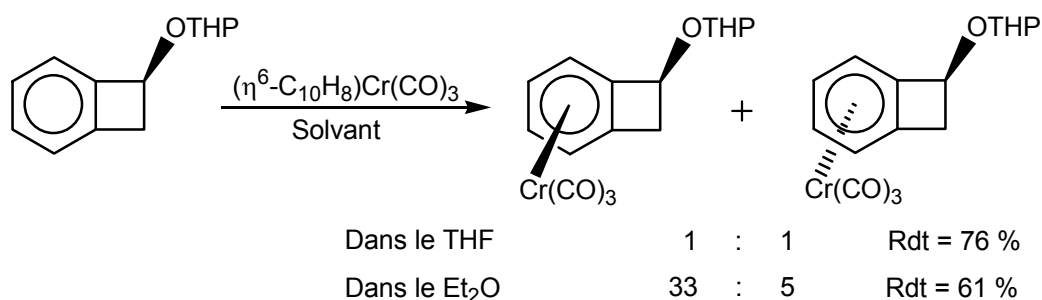


Schéma 51. Influence du solvant sur la diastéréosélectivité d'une complexation.

Une saturation des sites de coordination du chrome par des molécules de THF empêcherait toute assistance du groupe OTHP, alors qu'elle est possible dans le diéthyléther, solvant moins coordonnant.

1.1.2. Stéréosélectivité induite grâce à un auxiliaire chiral

Dans le cas d'un arène achiral, le greffage d'une copule chirale énantiomériquement pure permet d'introduire temporairement une chiralité proximale et d'induire une diastéréosélectivité lors de la complexation. En 1979, Solladié-Cavallo a mis en œuvre cette méthode dans le cas d'aldéhydes méthylés ou méthoxylés, en les dérivatisant en cétales acycliques par réaction avec le (1*S*,2*S*)-butan-1,2-diol, puis en les soumettant à l'action de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Cependant l'analyse du mélange formé a montré une très faible induction asymétrique (moins de 20 % d'excès diastéréoisomérique), certainement à cause de la grande flexibilité de la partie acétal.¹³⁶ L'utilisation de dérivés tricycliques

¹³³ Uemura, M. ; Miyake, R. ; Shiro, M. ; Hayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4569-4572.

¹³⁴ Uemura, M. ; Minami, T. ; Shiro, M. ; Hayashi, Y. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5590-5596.

¹³⁵ Kündig, E. P. ; Leresche, J. ; Saudan, L. ; Bernardinelli, G. *Tetrahedron* **1996**, 52, 7363-7378.

¹³⁶ Solladié-Cavallo, A. ; Solladié, G. ; Tsamo, E. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4189-4191.

de l'acide tartrique a permis à l'équipe de Levine d'atteindre 96 % d'excès.¹³⁷ D'après ces auteurs, la structure particulièrement figée de cet arène serait à l'origine de cet excellent résultat (Schéma 52).

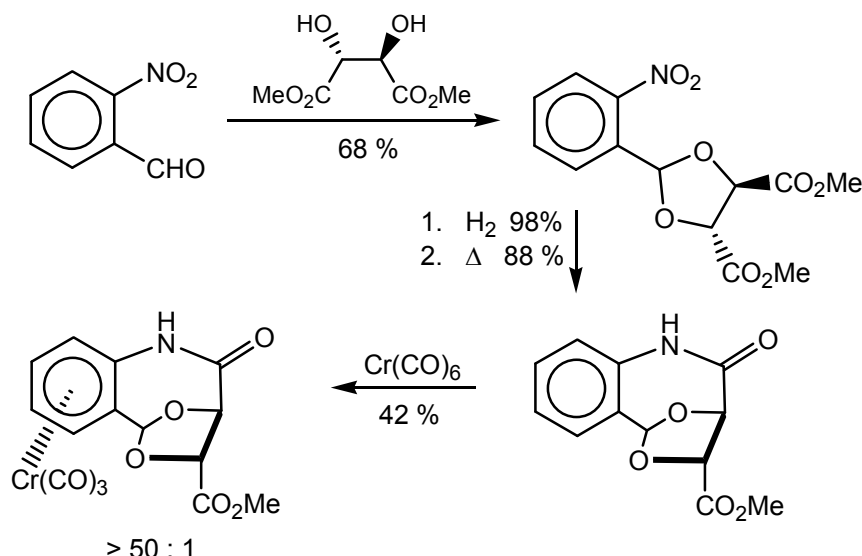


Schéma 52. Complexation diastéréosélective d'un dérivé du 2-nitrobenzaldéhyde.

Malheureusement, la synthèse n'a pas pu être menée à son terme car les tentatives d'hydrolyse du complexe pour recouvrir le 2-aminobenzaldéhyde ont toutes échoué.

Cette méthodologie a également été mise en œuvre au laboratoire *via* la préparation d'aminals dérivés de benzaldéhydes *ortho*-disubstitués.¹³⁸ Il a été montré que la complexation par Cr(CO)₆ conduit à la formation quasi-exclusive d'un seul diastéromère alors que l'utilisation du complexe (η⁶-naphtalène)Cr(CO)₃ comme agent de transfert de fragment métallique mène majoritairement à l'autre diastéromère (Schéma 53).

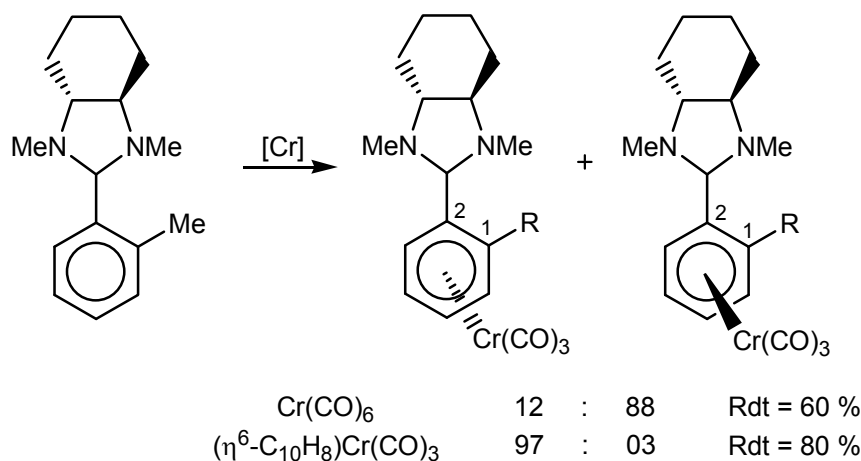


Schéma 53. Complexation diastéréosélective d'aminals.

¹³⁷ Stewart, K. R. ; Levine, S. G. ; Bordner, J. J. *Org. Chem.* **1984**, *49*, 4082-4084.

¹³⁸ Alexakis, A. ; Mangeney, P. ; Marek, I. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Semra, A. ; Robert, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288-8290.

La source de chrome a donc une grande importance dans la diastéréosélectivité de la complexation, car elle détermine le type de contrôle auquel est soumise la complexation : contrôle thermodynamique pour $\text{Cr}(\text{CO})_6$, cinétique pour l'échange d'arène par $(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Cr}(\text{CO})_3$. L'hydrolyse des aminaux donne quantitativement les aldéhydes complexés correspondants, avec des excès énantiomériques allant de 82 à 96 %. Kündig a ainsi appliqué ces résultats récemment pour la synthèse totale de la (-)-Labusine.¹³⁹

1.1.3. Benzannulation de Dötz stéréosélective

La réaction de Dötz constitue une alternative à la complexation classique des arènes par $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ou par transfert de fragment métallique. Elle repose sur le principe d'une construction de l'arène par effet template *autour* de l'atome de chrome, à partir d'un complexe de Fisher du chrome et d'un alcyne.¹⁴⁰ Si le carbène de Fisher est substitué par un groupe chiral énantiomériquement pur, une certaine diastéréosélectivité a pu être observée (Schéma 54).¹⁴¹

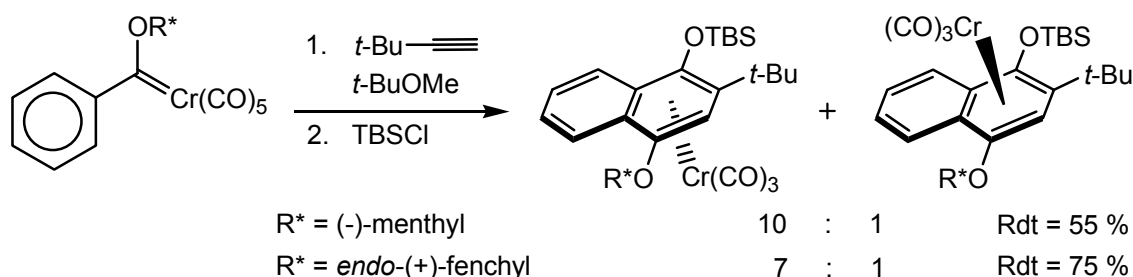


Schéma 54. Benzannulation de Dötz diastéréosélective.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le (-)-menthyl et l'endo-(+)-fenchyl, il semblerait que la diastéréosélectivité se joue lors de la formation du carbène (η^1, η^3) -vinylique intermédiaire. Cependant, au vu de la nature très fluxionnelle des différentes espèces intervenant au cours du mécanisme, la rationalisation et la prévision de la stéréosélectivité sont très difficiles et les effets électroniques sont suspectés d'avoir une forte influence sur le cours de la réaction.

Il est à noter que pour cette réaction, la nature du solvant est importante : dans le cas où $\text{R}^* = (-)\text{-menthyl}$, l'excès diastéroisomérique passe de 82 % dans le *ter*-butylméthyléther à 70 % dans le benzène et chute à 57 % dans l'éther de pétrole.

1.2. Dédoublage de mélanges racémiques

Le dédoublement de mélanges racémiques repose sur la transformation d'un couple d'énantiomères, dont les propriétés physiques et chimiques sont quasiment toutes identiques, en un couple de diastéréomères, dont toutes les propriétés sont *a priori* différentes. L'agent chiral de dédoublement est donc spécifique aux fonctions présentes sur la molécule chirale à dédoubler.

¹³⁹ Ratni, H. ; Kündig, E. P. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1997-1999.

¹⁴⁰ Dötz, K. H. ; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 187-198.

¹⁴¹ Dötz, K. H. ; Stinner, C. *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, 8, 1751-1765.

En série (η^6 -arène)Cr(CO)₃, de nombreuses classes de complexes ont pu être efficacement dédoublées.¹⁴²

1.2.1. Acides carboxyliques et amines

Les complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ substitués par des groupes COOH ou NH₂ peuvent être dédoublés par formation de sels d'ammonium diastéréomères. Toute méthode chromatographique de purification étant exclue pour ces ions, leur séparation ne peut être réalisée que par cristallisation fractionnée, suivie d'une purification par recristallisation. Malgré les difficultés expérimentales inhérentes à ces techniques, de nombreux complexes ont pu être dédoublés (Tableau 1).^{143,144,145,146}

R	X	Agent de dédoublement
<i>m</i> -OMe	COOH	brucine, ¹⁴³ quinidine ¹⁴⁴
<i>m</i> -Me		(-)- α -méthylbenzylamine, ¹⁴⁵ brucine, cinchonidine ¹⁴⁴
<i>o</i> -Me		(-)- α -méthylbenzylamine, ¹⁴⁵ brucine, cinchonidine ¹⁴⁴
<i>o</i> -NH ₂		quinine, quinidine ¹⁴⁴
<i>m</i> -NH ₂		quinine ¹⁴⁴
<i>o</i> -Me	NH ₂	acide (+)-camphorsulfonique ¹⁴⁶
<i>m</i> -Me		acide (+)-camphorsulfonique ¹⁴⁶

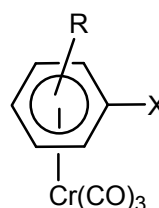


Tableau 1. Agents chiraux utilisés pour le dédoublement d'acides carbonyliques et d'amines complexés.

1.2.2. Aldéhydes

Le dédoublement des complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ peut se faire de différentes façons.

1.2.2.1. Dédoublément par formation de semioxamazides

Outre la complexation diastéréosélective d'arènes chiraux, Solladié-Cavallo a montré que la dérivatisation des complexes aldéhydes en semioxamazides permet leur séparation par chromatographie (Schéma 55).

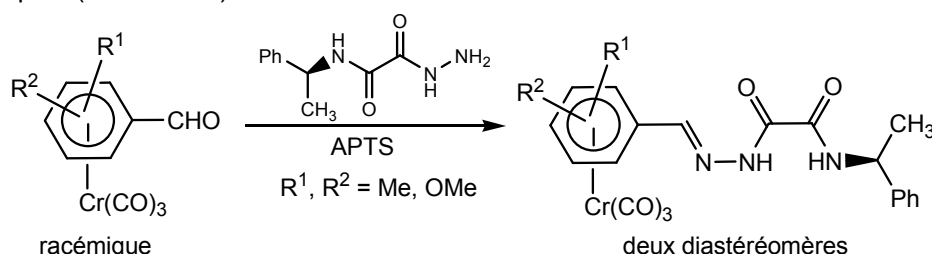


Schéma 55. Dédoublément par formation de semioxamazides.

¹⁴² Solladié-Cavallo, A. *Advances in Metal-organic Chemistry* **1989**, 1, 99-133.

¹⁴³ Mandelbaum, A. ; Neuwirth, Z. ; Caïs, N. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 902-903.

¹⁴⁴ Dabard, R. ; Mayer, A. ; Jaouen, G. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **1969**, 268, 201.

¹⁴⁵ Falk, H. ; Schlögl, K. ; Steyrer, W. *Monatsch. Chem.* **1966**, 97, 1029.

¹⁴⁶ Rosca, S. ; Nenitzescu, C. D. *Rev. Roum. Chim.* **1970**, 15, 259.

Après hydrolyse par chauffage dans l'acide sulfurique, les complexes sont isolés sous forme énantiomériquement pure avec un rendement global de l'ordre de 90 %.

1.2.2.2. Dédoublément par formation d'imines

L'équipe de Davies a également réalisé le dédoublément des complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ substitués en proposant le *L*-valinol comme agent chiral de dédoublément. La réaction entre l'aldéhyde complexé et cet aminoalcool mène à la formation de deux imines diastéréomères séparables par chromatographie (Schéma 56). Après traitement en milieu acide, les complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ sont isolés sous forme énantiomériquement pure.¹⁴⁷

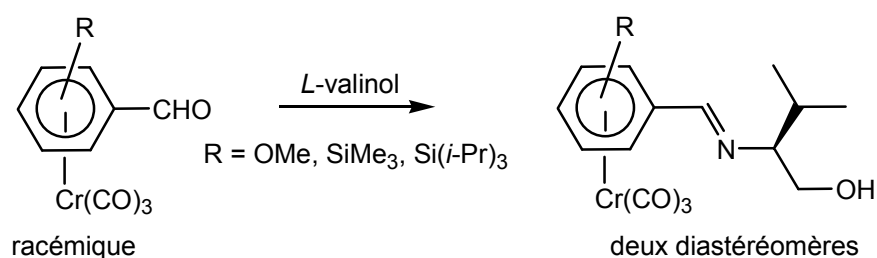


Schéma 56. Dédoublément par formation d'imines.

Les auteurs ont également proposé un protocole expérimental basé sur le dépôt direct du mélange d'aldéhydes racémique sur une colonne d'alumine désactivée, imprégnée de *L*-valinol. La conversion en imines se fait ainsi *in situ* et les complexes diastéréomères séparés directement sur la colonne au cours de l'élution.^{148, 149}

1.2.2.3. Dédoublément par formation d'aminals

Lors de l'étude de la complexation diastéréosélective d'arènes chiraux, il a enfin été montré au laboratoire que la conversion en aminals de complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ substitués conduit à un mélange équimolaire de complexes diastéréomères séparables par chromatographie. La réaction se fait par agitation à température ambiante avec une diamine énantiomériquement pure et en présence de tamis moléculaire (Schéma 57).¹³⁸

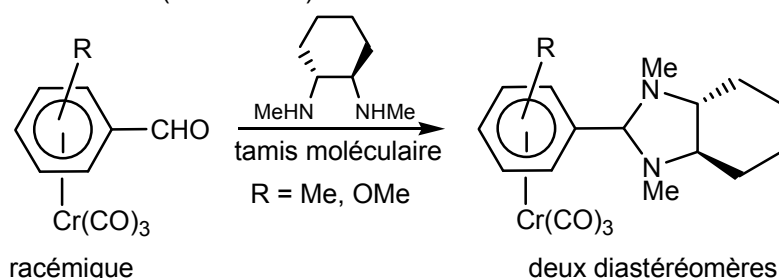


Schéma 57. Dédoublément par formation d'aminals.

¹⁴⁷ Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1989**, 192-194.

¹⁴⁸ Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1990**, 393-407.

¹⁴⁹ Bromley, L. A. ; Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *Tetrahedron : Asymmetry* **1991**, 2, 139-156.

Les complexes énantiomériquement purs peuvent alors être délivrés par simple hydrolyse acide.

Enfin, même si cela ne correspond pas *stricto sensu* à un dédoublement, la préparation de complexes (η^6 -arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ homochiraux a pu être réalisée par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) sur phase chirale.¹⁵⁰

Bien qu'efficaces, ces méthodes de dédoublement présentent deux inconvénients : les deux complexes énantiomères sont préparés en quantités égales, ce qui limite le rendement et chaque technique de dédoublement est spécifique à une fonction donnée. Des synthèses énantiosélectives ou diastéréosélectives ont ainsi été développées pour pallier ces deux faiblesses.

1.3. Synthèses énantiosélectives ou diastéréosélectives

La synthèse de complexes optiquement actifs repose sur la désymétrisation d'un substrat prochiral. Deux approches sont alors possibles : si ce complexe prochiral réagit avec un réactif chiral, la synthèse est énantiosélective. Si le complexe prochiral est dérivatisé en complexe chiral à l'aide d'une copule énantiomériquement pure, puis mis à réagir et enfin libéré de sa copule, la synthèse est diastéréosélective (Schéma 58).

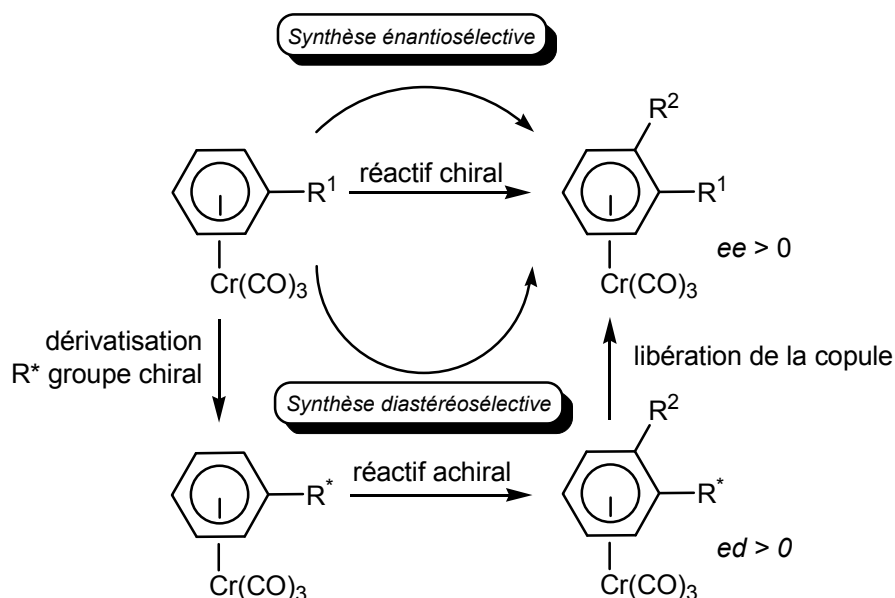


Schéma 58. Voies de synthèse de complexes (η^6 -arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ optiquement actifs.

¹⁵⁰ Bitterwolf, T. E. ; Hubler, T. L. ; Todime, R. J. *Macromol. Sci. Chem.* **1990**, A27, 1437-1446.

1.3.1. Lithiation énantiosélective de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ prochiraux

La lithiation énantiosélective de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ prochiraux a été très étudiée par le groupe de Simpkins dès 1994. Dans ce cas, la chiralité planaire est créée au moment de l'étape de lithiation et l'énantiosélectivité est induite par l'utilisation d'une base chirale. L'un des deux atomes d'hydrogène énantiotopes réagit plus vite que l'autre avec cette base, créant ainsi un excès énantiomérique au niveau de la paire d'ions lithiés, lequel ne sera pas modifié lors du piégeage de ces anions par l'électrophile. Afin d'orienter le processus de lithiation, un groupe *ortho*-directeur est néanmoins indispensable.

Simpkins a montré que le traitement de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ par un amidure chirale à symétrie C₂, en présence de divers électrophiles, conduit à la formation des complexes *ortho*-disubstitués correspondants avec des rendements moyens à très bons et des excès énantiomériques allant jusqu'à 90 % (Schéma 59).^{151,152,153}

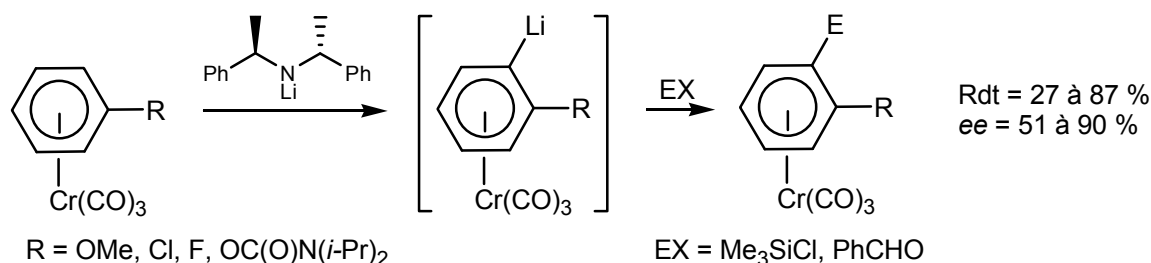


Schéma 59. Lithiation énantiosélective de complexes prochiraux.

Il a ainsi remarqué que l'excès énantiomérique mesuré diminue si la durée de l'étape de métallation augmente, ce qui implique l'existence de processus de racémisation au niveau des anions lithiés.

D'autres amidures chirales, possédant ou non un axe de symétrie C₂, ont par la suite montré leur aptitude à la lithiation énantiosélective : les exemples dérivés du camphre¹⁵⁴ ou de diamines¹⁵⁵ peuvent être cités (Figure 12).

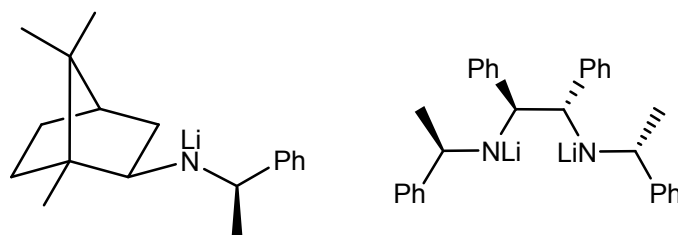


Figure 12. Exemples amidures chirales pour la lithiation énantiosélective de complexes prochiraux.

¹⁵¹ Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; MacLeod, A. M. ; Watt, A. P. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1961-1962.

¹⁵² Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; MacLeod, A. M. ; Watt, A. P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6159-6162.

¹⁵³ Ewin, R. A. ; MacLeod, A. M. ; Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; Watt, A. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 401-415.

¹⁵⁴ Kündig, E. P. ; Quattropiani, A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 35, 3497-3500.

¹⁵⁵ Gibson, S. E. ; Ibrahim, H. *Chem. Commun.* **2002**, 2465-2473.

Une autre approche a été développée par l'équipe de Widdowson : l'amidure chiral est remplacé par le *n*-butyllithium, associé à la (-)-spartéine, une diamine chirale énantiomériquement pure qui se coordine à l'atome de lithium et rend chiral l'environnement de la base. Cet édifice peut alors induire une lithiation énantiosélective sur un complexe prochiral. Après formation de l'anion lithié et piégeage électrophile, les complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ correspondants sont isolés avec des rendements de 27 à 65 % et des excès énantiomériques compris entre 13 et 97 % (Schéma 60).¹⁵⁶

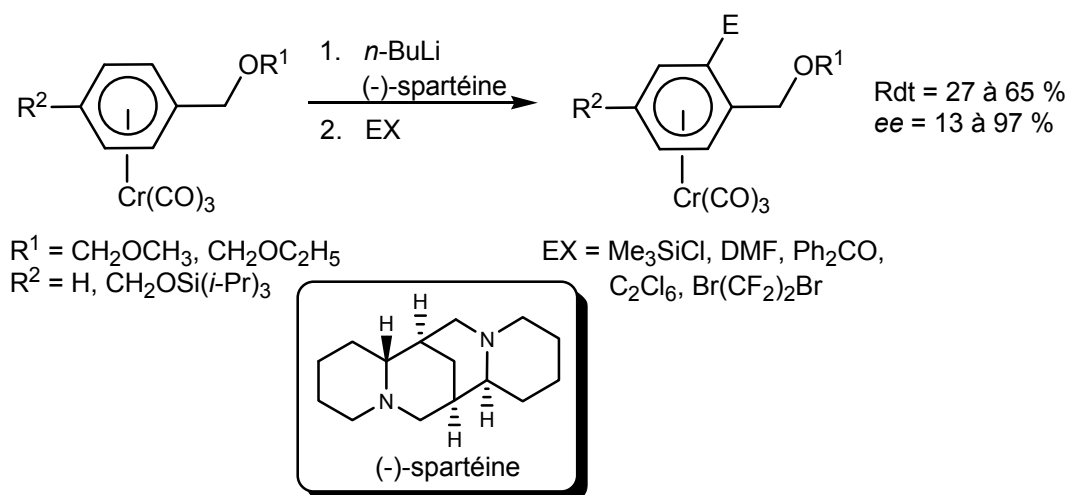


Schéma 60. Lithiation énantiosélective induite par l'association *n*-BuLi / (-)-spartéine.

Cette méthode a été mise en œuvre par le même groupe pour la synthèse énantiosélective de l'acide *ent*-actinoïdinique totalement protégé. L'étape-clé consiste en la lithiation énantiosélective par le système *n*-butyllithium / (-)-spartéine d'un dérivé du benzaldéhyde, avec un rendement de 98 % et 76 % d'excès énantiomérique.¹⁵⁷

1.3.2. Lithiation diastéréosélective de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ prochiraux

Dans ce deuxième cas de figure, la source de chiralité est déjà contenue au sein de la molécule. La lithiation par une base achirale produit donc un couple de diastéréomères, dont l'un peut être majoritaire par rapport à l'autre.

C'est le cas par exemple des acétals de Greene : la lithiation effectuée par un alkylolithien se fait en *ortho* de la fonction acétal et de façon diastéréosélective.^{158,159} L'excès est alors mesuré après piégeage électrophile et dépend de différents facteurs comme la nature de la base utilisée, les substituants de la partie acétal, la température de la réaction ou encore le solvant. Les rendements peuvent alors aller de 62 à 83 % et les excès diastéréoisomériques de 86 à 94 % (Schéma 61). Comme les produits obtenus forment un couple de diastéréomères, l'isomère minoritaire peut être éliminé, conduisant à un complexe homochiral du point de vue de la chiralité planaire.

¹⁵⁶ Tan, Y. L. ; White, A. J. P. ; Widdowson, D. A. ; Wilhelm, R. ; Williams, D. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 3269-3280.

¹⁵⁷ Wilhelm, R. ; Widdowson, D. A. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3079-3082.

¹⁵⁸ Kondo, Y. ; Greene, J. R. ; Ho, J. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7199-7201.

¹⁵⁹ Kondo, Y. ; Greene, J. R. ; Ho, J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6182-6189.

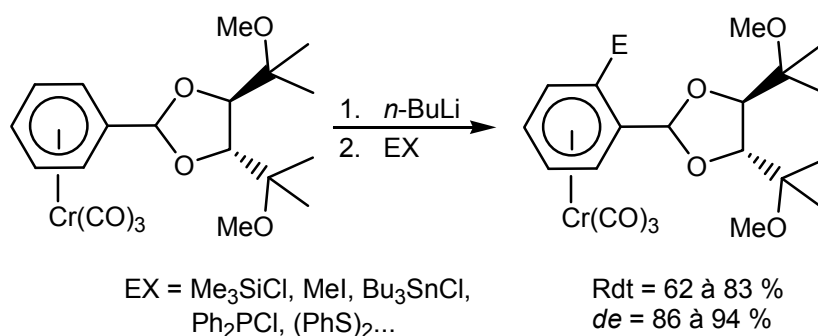


Schéma 61. Lithiation diastéréosélective d'un acétal complexé.

L'hydrolyse par traitement à l'acide sulfurique permet par la suite de recouvrer les complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ sous forme énantiomériquement pure.

Depuis, d'autres systèmes ont été développés suivant le même principe : l'acétalisation par le (S)-butan-1,2,4-triol¹⁶⁰ ou par un dérivé α -D-glucopyranoside¹⁶¹ permet d'atteindre des excès diastéréoisomériques supérieurs à 98 % *avant* purification.

Enfin, il a été montré au laboratoire que la dérivation du complexe (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ en amina peut également être suivie d'une réaction de lithiation diastéréosélective.¹⁶² Cependant, la présence de chaînes alkoxy est indispensable pour induire une bonne *ortho*-direction et par conséquent une diastéréosélectivité importante. Dans ces conditions, la séquence lithiation / piégeage électrophile conduit à la formation de complexes *ortho*-disubstitués avec des rendements allant de 53 à 64 % et des excès diastéréoisomériques tous supérieurs à 99 % (Schéma 62). A nouveau, une hydrolyse acide permet d'isoler les complexes (η^6 -benzaldéhyde)Cr(CO)₃ *ortho*-disubstitués correspondants.

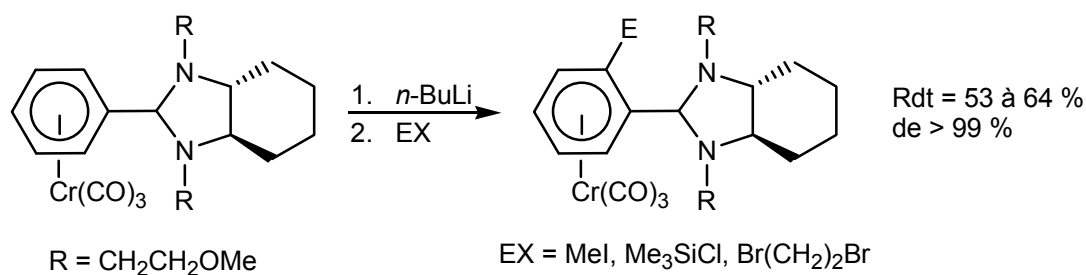


Schéma 62. Lithiation diastéréosélective d'aminaux alkoxylés.

1.3.3. Autres désymétrisations de complexes prochiraux

La désymétrisation peut être réalisée autrement que par lithiation. Par exemple, les complexes (η^6 -1,2-dichlorobenzène)Cr(CO)₃ ou (η^6 -1,3-dichlorobenzène)Cr(CO)₃ peuvent être engagés dans une réaction de Buchwald-Hartwig, au cours de laquelle le couplage a lieu préférentiellement sur l'un des

¹⁶⁰ Kamikawa, K. ; Watanabe, T. ; Daimon, A. ; Uemura, M. *Tetrahedron* **2000**, 56, 2325-2337.

¹⁶¹ Han, J. W. ; Son, S. U. ; Chung, Y. K. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8264-8267.

¹⁶² Alexakis, A. ; Kanger, T. ; Mangeney, P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Tetrahedron : Asymmetry* **1995**, 6, 47-50.

deux atomes de carbone porteur d'un atome de chlore.¹⁶³ L'induction asymétrique est alors réalisée par un complexe chiral du palladium, dérivé en l'occurrence du ferrocène. Si les rendements sont moyens (de l'ordre de 30 à 50 %), l'induction asymétrique est très bonne (de 90 à 95 %) (Schéma 63).

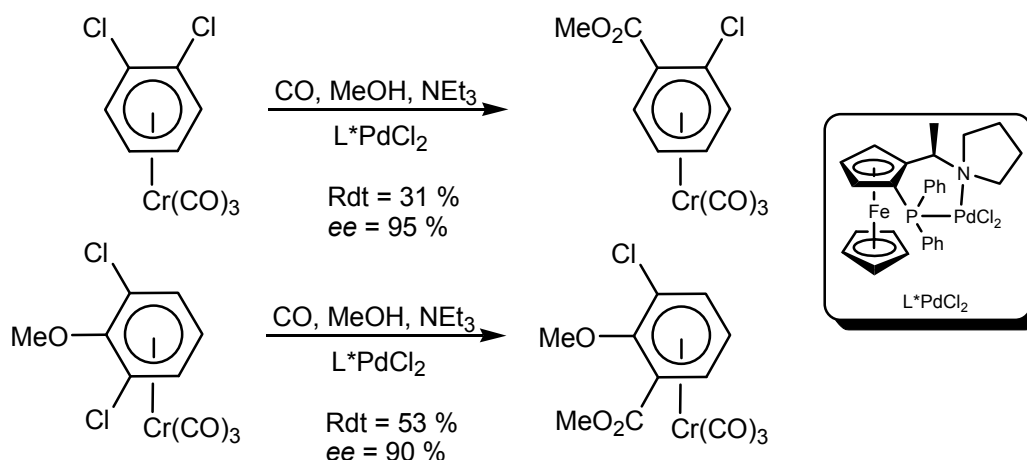


Schéma 63. Réaction de Buchwald-Hartwig énantiosélective.

Un autre exemple de désymétrisation a été reporté récemment par l'équipe de Uemura dans le cas de réactions de Heck et de Suzuki en cascade sur un complexe substitué par deux chaînes vinyliques énantiotopes.¹⁶⁴

2. Cas du manganèse : les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ et $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$

La préparation de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn(CO)}_3^+$ optiquement actifs présente de nombreuses difficultés du fait de leur caractère cationique. En effet, toute technique reposant sur une séparation par chromatographie de complexes cationiques diastéréomères étant à proscrire, les méthodes développées dans la série des complexes du chrome ne peuvent être appliquées aux complexes du manganèse. Cependant contrairement aux complexes chromés, deux modes d'hapticité sont stables en série manganèse, permettant à quelques solutions d'émerger pour la préparation de complexes optiquement actifs.

2.1. Préparation de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$ optiquement actifs

De la même manière que pour les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr(CO)}_3$, la préparation de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$ optiquement actifs peut se faire par une synthèse stéréosélective ou par un dédoublement, aucune méthode de complexation générale ne pouvant conduire directement aux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn(CO)}_3$.

¹⁶³ Gotov, B. ; Schmalz H. G. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1753-1756.

¹⁶⁴ Kamikawa, K. ; Harada, K. ; Uemura, M. *Tetrahedron : Asymmetry* **2005**, 16, 1419-1423.

2.1.1. Additions nucléophiles stéréosélectives

2.1.1.1. Additions diastéréosélectives sur des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

L'addition de nucléophiles sur des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ chiraux permet d'accéder à des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ optiquement actifs. Miles a réalisé le premier l'addition d'énolates chiraux dérivés d'*N*-acyloxazolidinones sur des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ prochiraux. Par exemple, l'addition d'un tel l'anion sur le complexe du diphenyléther conduit à la formation de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ diastéréomères (Schéma 64).¹²⁵

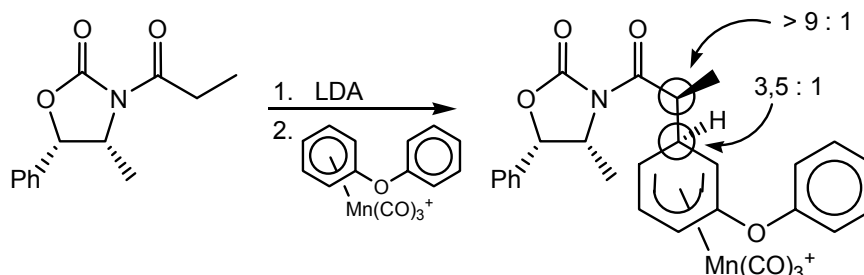


Schéma 64. Addition stéréosélective d'un énolate chiral sur un complexe achiral.

Si la diastéréosélectivité est excellente pour ce qui est du nouveau centre stéréogène créé en α du groupe oxazolidinone (supérieure à 9 : 1 pour ce centre), il n'en est rien pour la chiralité planaire : une mauvaise stéréosélectivité de 3,5 : 1 est obtenue au niveau de la position attaquée en *méta* du groupe phénoxy. Après purification des diastéréomères, plusieurs étapes ont permis aux auteurs d'aboutir à la synthèse formelle de la (+)-juvabione.¹⁶⁵

Pearson a également étudié la formation de complexes diastéréomères par addition stéréosélective de nucléophiles achiraux sur des complexes chiraux. Dans ce cas, la chiralité des complexes n'est pas de nature *planaire* mais due à la présence d'un auxiliaire chiral de symétrie C_2 , de type pyrrolidine. L'addition de divers nucléophiles a lieu sur l'une ou l'autre des deux positions diastérotopes en *méta* du substituant, avec des excès diastéréomériques allant de 17 à 90 % (Schéma 65).^{166,167}

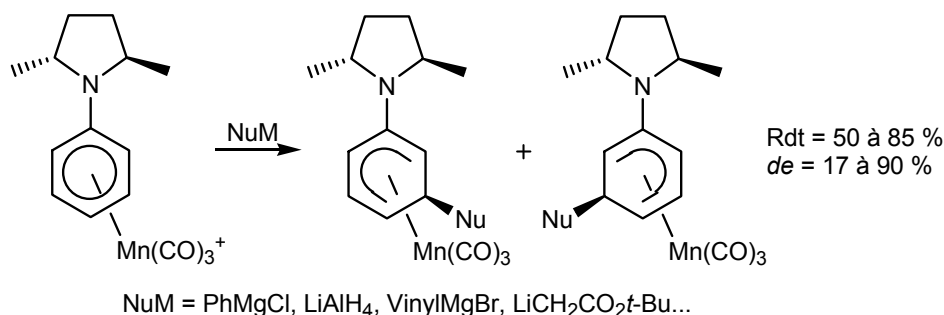


Schéma 65. Addition stéréosélective d'un nucléophile achiral sur un complexe chiral.

¹⁶⁵ Miles, W. H. ; Brinkman, H. R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 589-592.

¹⁶⁶ Pearson, A. J. ; Zhu, P. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10376-10377.

¹⁶⁷ Pearson, A. J. ; Gontcharov, A. V. ; Zhu, P. Y. *Tetrahedron* **1997**, 53, 3849-3862.

Cependant l'interprétation des variations des excès diastéréomériques est délicate et une inversion inattendue de la stéréosélectivité peut être observée en modifiant simplement la nature du nucléophile entrant (par exemple en passant de NaBH_4 à LiAlH_4 , les proportions relatives des deux diastéréomères sont complètement inversées).

2.1.1.2. Additions énantiosélectives sur des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

Comme il a été présenté précédemment (chapitre II, section 3.3.1.2.) les complexes $(\eta^5\text{-oxocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ peuvent subir l'addition d'un nucléophile suivie du piégeage par un électrophile et conduire ainsi à un nouveau complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$. L'addition se fait alors sur l'une des deux positions externes énantiotopes du système cyclohexadiényle.^{12,112}

En 2002, Chung a publié une étude de cette séquence en version énantiosélective. Le nucléophile, associé à divers ligands chiraux, peut s'additionner préférentiellement sur l'une de ces deux positions, induisant ainsi une certaine énantiosélectivité. Des ligands chiraux comme la (-)-spartéine, des dérivés de sucres ou des aminoalcools ont été testés, induisant dans le cas de l'addition du bromure de phénylmagnésium suivie du piégeage par l'anhydride acétique des excès énantiomériques allant de 7 à 54 %. Le meilleur résultat a été obtenu avec le (S)-binaphtol, qui conduit dans ce cas au complexe acétylé avec un excès énantiomérique de 95 %. Les auteurs ont pu généraliser cette approche à d'autres réactifs de Grignard, les excès obtenus étant compris entre 66 et 98 % (Schéma 66).¹⁶⁸

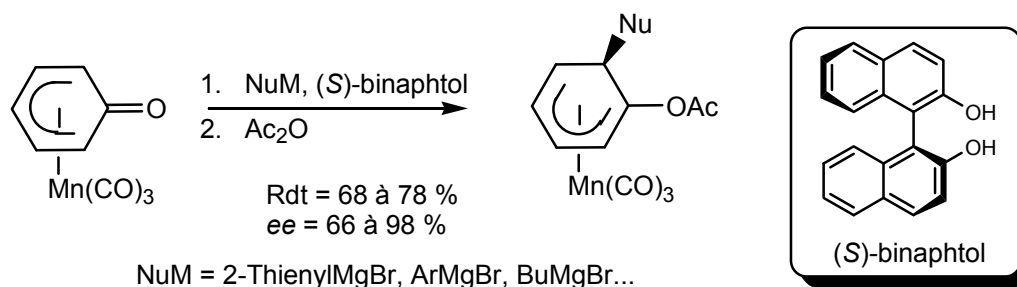


Schéma 66. Addition énantiosélective en présence d'un ligand chiral.

L'addition d'organolithiens (PhLi) ou d'organocuprates (Ph_2CuLi) ne provoque quasiment aucune induction asymétrique. Enfin, l'addition d'orgazinciques ne donne lieu à aucune réaction.

2.1.2. Dédoublage de mélanges racémiques

A l'instar des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ peuvent être dédoublés si certaines fonctions, comme des fonctions aldéhydes ou phosphines, sont présentes sur le système cyclohexadiényle.

¹⁶⁸ Son, U. K. ; Park, K. H. ; Lee, S. J. ; Seo, H. ; Chung, Y. K. *Chem. Commun.* **2002**, 1230-1231.

2.1.2.1. Aldéhydes

La dérivatisation de complexes formylés en aminaux chiraux a fait l'objet de travaux très récents du laboratoire, basés sur les résultats obtenus lors du dédoublement des complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ formylés.¹³⁸

La réaction entre les complexes formylés et une diamine énantiomériquement pure, en présence de tamis moléculaire, conduit à la formation de deux complexes diastéréomères qui sont séparés par chromatographie. Ces complexes ne différant que par leur chiralité planaire, la libération quantitative de la copule chirale par traitement en milieu acide donne les complexes formylés énantiomériquement purs (ou très énantioenrichis) correspondants (Schéma 67).^{169,170}

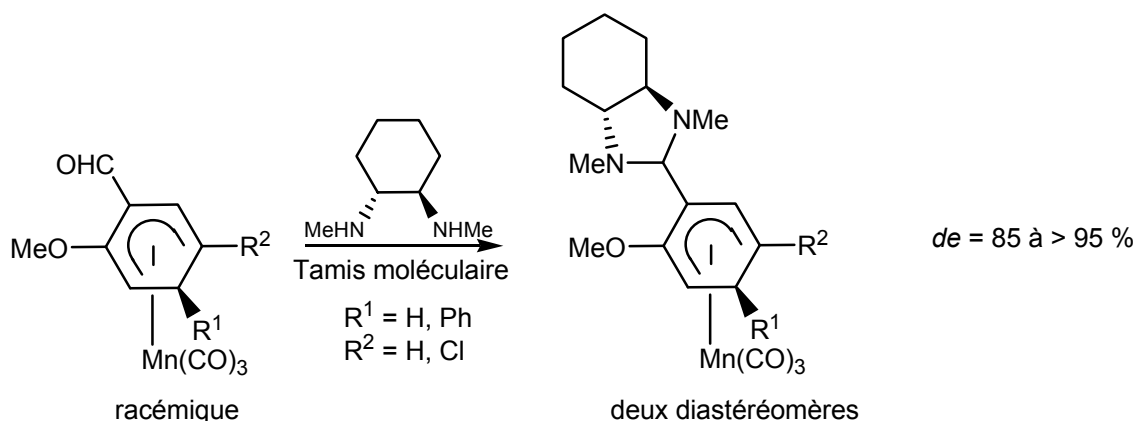


Schéma 67. Dédoublage de complexes formylés par formation d'aminas.

L'excès énantiomérique des complexes (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺ peut être directement déduit de l'excès diastéréoisomérique des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ parents, puisque la réaction de libération de la copule chirale ne fait pas intervenir le centre métallique.

Cette méthodologie basée sur la dérivatisation en aminaux constitue le premier exemple de dédoublement d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ décrit dans la littérature.

2.1.2.2. Phosphines

Le laboratoire développe actuellement la synthèse de composés (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ substitués par des groupes coordinants (comme PPh₂ ou CH₂NMe₂), afin de les utiliser comme ligands en catalyse.¹⁷¹ Au cours de cette étude a été réalisé le dédoublement de complexes substitués par des groupes PPh₂.

Il a ainsi été montré que les complexes substitués par des groupes phosphino sont de très bons ligands du palladium (0). Cette caractéristique a été mise à profit en coordonnant un complexe

¹⁶⁹ Jacques, B. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2006**, *45*, 3481-3583.

¹⁷⁰ Jacques, B. ; Eloi, A. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Gérard, H. ; Herson, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 2502-2517.

¹⁷¹ Derya Cetiner, thèse 2007-2010 Université Pierre et Marie Curie – Paris 6.

(η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ au palladium au sein d'un complexe chiral énantiomériquement pur. Deux complexes diastéréomères sont alors obtenus et séparés par chromatographie. Après libération du complexe chiral du palladium, les complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondants sont isolés sous forme énantiomériquement pure avec des rendements de 77 et 84 % (Schéma 68).¹¹⁷

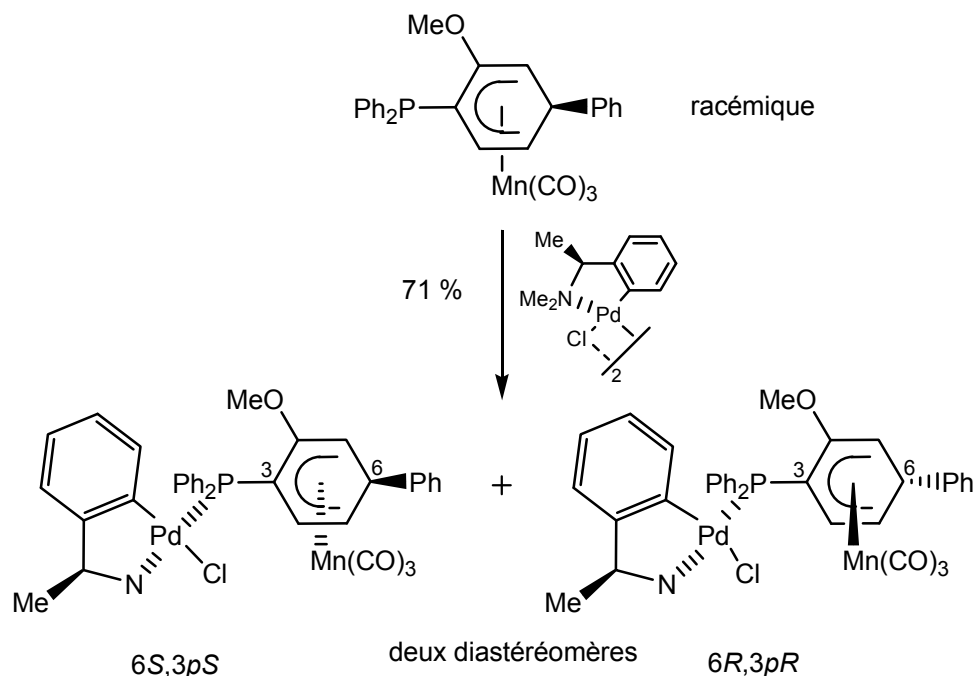


Schéma 68. Dédoublage de phosphines par coordination à un complexe chiral du palladium.

La configuration absolue des deux énantiomères a pu être déterminée par radiocristallographie d'un des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ diastéréomères parents.

Cette méthodologie constitue à ce jour la seconde et dernière technique de dédoublement permettant de former des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ énantiomériquement purs décrite dans la littérature.

A ce jour, il n'existe aucune autre méthode de formation de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ non racémiques, à l'exception évidemment de l'addition de nucléophiles sur des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ optiquement actifs, dont la préparation est examinée à la section suivante.

2.2. Préparation de complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ optiquement actifs

Aucune méthode de dédoublement des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ *ortho* ou *méta*-disubstitués n'a pour le moment jamais été décrite dans la littérature. La préparation de complexes cationiques énantiomériquement purs ne peut se faire que par complexation diastéréosélective d'un arène chiral ou par réaromatisation d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ optiquement actif.

2.2.1. Complexation diastéréosélective d'un arène chiral

La complexation diastéréosélective d'un arène chiral a été discutée au cours de l'étude bibliographique des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ (chapitre I, section 2.3.). Contrairement à leurs analogues chromés, il n'existe que très peu d'études traitant de cette méthode de préparation de complexes optiquement actifs et toutes concernent la complexation de dérivés stéroïdes. De plus, si certains essais ont pu paraître encourageants, d'autres ont complètement échoué et aucune rationalisation n'a été possible.

2.2.2. Réaromatisation d'un complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ optiquement actif

A la suite de son étude de l'addition énantiosélective de nucléophiles sur des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ prochiraux en présence d'un ligand chiral, Chung a réalisé la réaromatisation de ces complexes énantioenrichis par action de $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$. Après élimination d'une molécule d'acide acétique, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ correspondants sont isolés quantitativement sous la forme de sels de tétrafluoroborate énantiomériquement très enrichis ($ee > 95\%$) (Schéma 69).¹⁶⁸

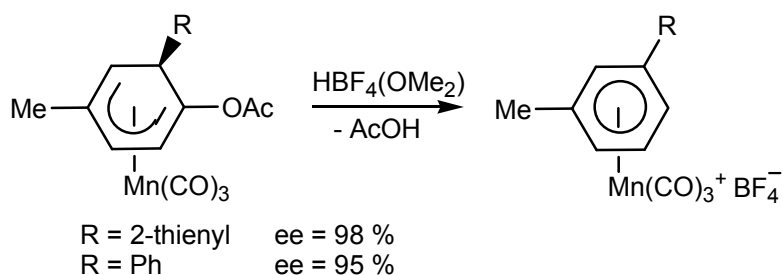


Schéma 69. Réaromatisation de complexes acétylés énantiomériquement très enrichis.

Les auteurs ont pu déterminer la configuration absolue de ces deux complexes énantiomériquement très enrichis par radiocristallographie.

Bien que très efficace, aucune généralisation de cette méthodologie à d'autres complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ disubstitués n'a été décrite par les auteurs.

En conclusion, alors que la préparation de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ énantiomériquement enrichis est très bien documentée dans la littérature, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ non racémiques restent rares et aucune voie générale de synthèse ou de dédoublement n'existe à ce jour. Au vu des nombreuses possibilités synthétiques qu'offrent les complexes π du manganèse, la mise au point d'une méthode générale pour la synthèse de complexes optiquement actifs permettrait une avancée importante dans l'application de ces complexes en synthèses organique et organométallique.

Deuxième Partie

—

Résultats & Discussion

Chapitre I

Les Complexes (η^5 -Cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$: Synthèse de Complexes Electroappauvris et Etude Théorique du Système Cyclohexadiényle

1. Les complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ électroappauvris

La synthèse de complexes électroappauvris, substitués par des groupes carbonylés, constitue un axe de recherche important dans le domaine de la chimie organométallique des complexes π du manganèse. En effet ces composés, impossibles à préparer directement à partir des arènes libres correspondants, sont des entités très électrophiles possédant de nombreux sites réactifs pouvant interagir de manière compétitive avec des nucléophiles. Cette réactivité a été étudiée lors de réaction avec des ions hydrures et a permis de mettre en lumière le rôle de la position du groupe carbonyle sur le système cyclohexadiényle.

1.1. Préparation d'une cétone (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par voie palladocatalysée

Ce complexe est préparé classiquement^{23,119} par voie palladocatalysée à partir du complexe chloré correspondant. Le *para*-chloroanisole réagit avec le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ au reflux du dichlorométhane, conduisant au complexe cationique correspondant **1**, précipité sous forme de sel de tétrafluoroborate avec un rendement de 78 %. Celui-ci réagit ensuite avec le chlorure de phénylmagnésium (PhMgCl) pour donner le complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ **2** avec un rendement de 98%. Cette addition se fait de façon totalement régiosélective en *méta* du groupe méthoxy et en *ortho* de l'atome de chlore, ces deux substituants agissant de façon synergique (Schéma 70).

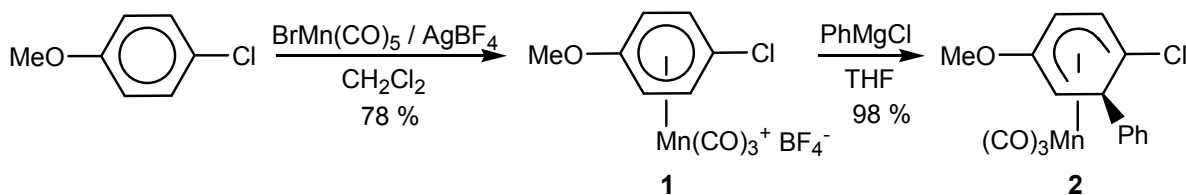


Schéma 70. Complexation du *para*-chloroanisole et addition nucléophile.

Ce complexe chloré **2** est ensuite engagé dans une réaction de Stille sous atmosphère de monoxyde de carbone, en présence de Bu_3SnTh (Th = 2-thiényle) et du système catalytique $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / \text{AsPh}_3$, pour mener à la cétone aromatique **3** correspondante, avec un rendement de 71 % (Schéma 71). La structure radiocristallographique de ce complexe sera présentée ultérieurement.

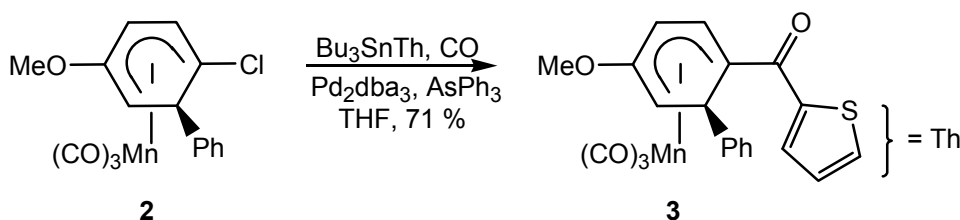


Schéma 71. Couplage de Stille sous atmosphère de CO.

Cette cétone possédant de nombreux sites électrophiles compétitifs – le métal, les ligands CO, le ligand cyclohexadiényle et la fonction cétone – l'étude de l'addition d'ion hydruure peut alors être entreprise.

1.2. Addition d'ions hydruures

La cétone **3** est mise à réagir avec un excès de borohydrure de sodium dans le THF, conduisant à la formation des deux alcools diastéréomères **4** (82 %, rapport 58 : 42), mais également au cyclohexadiène **5** (13 %) (Schéma 72).

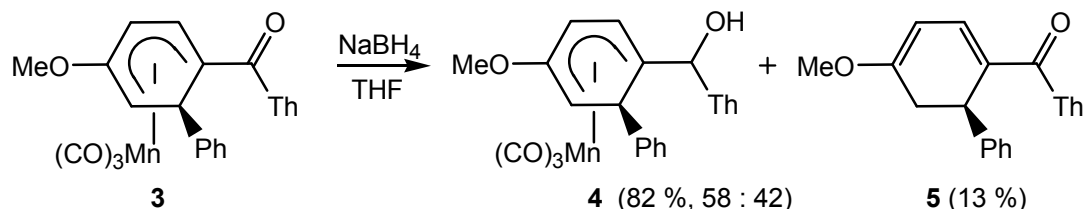


Schéma 72. Addition de NaBH_4 sur la cétone aromatique **3**.

Les complexes **4** constituent le premier exemple d'alcools "benzyliques" complexés au fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3$, les méthodes de préparation directes se soldant toutes par des échecs (le groupe hydroxyle coordine le manganèse (I) et inhibe sa complexation à l'arène).

De plus la réduction est faiblement diastéréosélective, même si des études ultérieures¹⁷² ont pu montrer qu'elle dépend de divers facteurs comme la nature du nucléophile ou celle du groupe en *exo* du ligand cyclohexadiényle.

La formation du diène **5** étant plus inattendue, des expériences de marquages isotopiques ont été mises en œuvre afin d'en déterminer le mécanisme.

¹⁷² Derya Cetiner, M2, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6.

Premier marquage isotopique : addition sur une cétone deutériée

Dans un premier temps, la cétone **6**, deutériée deux fois en *ortho* du groupe méthoxy a été préparée par la même méthode, à partir de l'arène libre marqué. Il est nécessaire de réaliser un double marquage car les deux positions en *méta* du groupe méthoxy sont électrophiles : préparer un complexe marqué une seule fois conduirait à la formation de deux complexes régioisomères, deutériés à des positions différentes et nuirait à la compréhension du mécanisme.

Engagée dans la réaction avec NaBH₄, la cétone **6** conduit comme attendu aux alcools diastéréomères **7** (69 %, rapport 60 : 40) et au diène conjugué **8** (20 %). L'analyse RMN ¹H des alcools **7** ne montre aucune migration des atomes de deutérium, ce qui est cohérent avec la réduction usuelle d'une cétone en alcool. De même concernant le diène **8**, aucune migration de deutérium n'est détectée (Schéma 73).

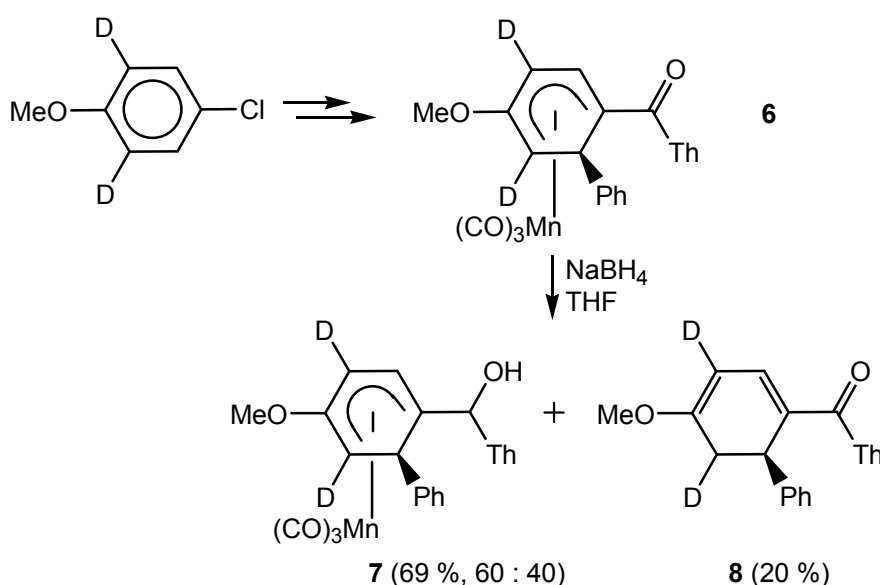


Schéma 73. Séquence réactionnelle sur la cétone **6** marquée.

Cette première expérience de marquage ne permet pas de conclure quant au mécanisme de formation de ces diènes conjugués. En effet, en référence à ce qui a été présenté précédemment (partie I), l'addition nucléophile d'un ion hydrure sur un complexe (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ se fait *a priori* sur une des extrémités du ligand cyclohexadiényle. Dans le cas de la cétone **6**, seule la position externe en *ortho* du groupe méthoxy est libre et deux cas de figure peuvent avoir lieu :

- si le métal intervient dans le mécanisme, il y aura passage par un intermédiaire de type manganèse hydrure, obtenu après migration d'un atome *endo* externe. Cette hypothèse ne peut donc être retenue car aucune migration d'hydrure n'a été détectée.
- si le métal n'intervient pas, il peut y avoir addition nucléophile conduisant à un intermédiaire η^4 anionique, instable et dont le fragment métallique se décoordonnerait. Cette hypothèse ne peut être ni infirmée ni confirmée par l'expérience réalisée. Un autre marquage isotopique est nécessaire pour trancher.

Second marquage isotopique : addition d'un ion deutérum

L'action de NaBD_4 sur la cétone **3** conduit ainsi à la formation des alcools diastéréomères **9** (71 %, rapport 55 : 45) et du diène conjugué **10** (20 %) (Schéma 74).

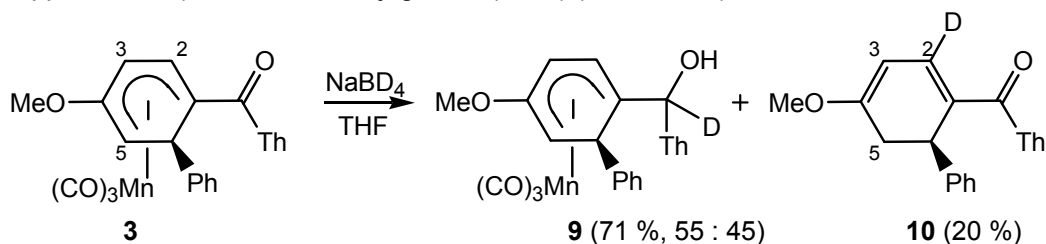


Schéma 74. Addition de NaBD_4 sur la cétone aromatique **3**.

L'analyse RMN ^1H montre que les alcools **9** correspondent bien à l'addition de l'ion deutérum sur l'atome de carbone du groupe carbonyle de la cétone **3**. Par contre, le spectre du composé **10** (enregistré dans CDCl_3) montre la disparition du signal à 7,33 ppm (d, $J = 6,6$ Hz), correspondant à l'atome d'hydrogène H^2 situé en β du groupe COTh et le passage du signal à 5,23 ppm (correspondant à H^3) de doublet de doublet ($J = 6,6$ Hz et 1,8 Hz) à simple doublet ($J = 1,8$ Hz). Cette donnée est confirmée en RMN ^{13}C par l'apparition d'un signal triplet à 138,9 ppm ($J = 24$ Hz) attribué à l'atome de carbone C^2 . Toutes ces données RMN sont donc compatibles avec l'addition du deutérum sur le carbone C^2 , c'est-à-dire sur une position *interne* du ligand cyclohexadiényle.

La combinaison de ces deux expériences de marquages permet de proposer un mécanisme rendant compte de la formation de ces diènes conjugués.

1.3. Mécanisme de formation des diènes conjugués

Le mécanisme repose sur l'addition du nucléophile sur une position *interne* au ligand cyclohexadiényle, en β du groupe COTh de la cétone **3**, conduisant à l'intermédiaire η^3, σ **A**, qui est le siège d'une migration d'hydrure donnant le complexe manganèse-hydrure **B**. Celui-ci subit une seconde migration d'hydrure, sur une position externe du ligand cyclohexadiényle, donnant le complexe **C**, complexe η^4 anionique qui se décoordine pour mener au diène conjugué correspondant (Schéma 75).

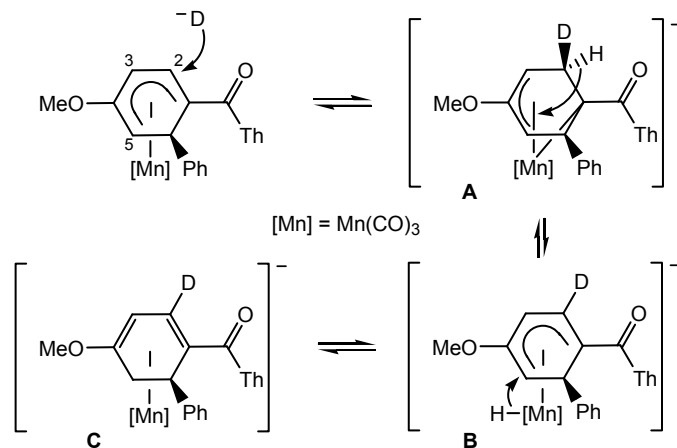


Schéma 75. Mécanisme proposé pour la formation des diènes conjugués.

Si l'addition de nucléophiles sur des positions internes de système diényles a déjà été rapportée de nombreuses fois dans les cas du tungsten,¹⁷³ du fer^{174,175} ou de l'osmium,¹⁷⁶ seules deux études existent quant à de telles régiosélectivités pour les complexes du manganèse. Dans la première, l'addition de certains nucléophiles carbonés stabilisés (LiCHPh_2 , $\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}\dots$) sur les complexes ouverts (η^5 -pentadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ conduit à ces mêmes intermédiaires anioniques η^3, σ .¹⁷⁷ Dans la seconde, l'addition d'ions hydrures sur des complexes (η^5 -pentadiényl) $\text{Mn}(\text{NO})(\text{L-L})^+$ mène également à ces intermédiaire anioniques (L-L = diphénylphosphinoéthane...), mais après réactivation du cycle par substitution d'un ligand CO par un ligand NO^+ .¹⁷⁸

Etant donné que les deux sites électrophiles sont en compétition vis-à-vis de l'addition d'hydruire, la présence d'une fonction insensible à l'action de NaBH_4 permettrait de favoriser l'addition sur une position interne du ligand cyclohexadiényle. L'ester **11** a pu être également préparé à partir du complexe chloré **2** par réaction avec le phénol, sous atmosphère de CO et en présence du système catalytique $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / \text{AsPh}_3$. L'ester **11** est isolé avec un rendement de 56 %, puis soumis à l'action de NaBD_4 dans le THF, conduisant à la formation du diène conjugué **12** avec un rendement de 36 % (Schéma 76). Ici encore l'addition nucléophile a lieu en β du groupe CO_2Ph . Comme attendu, aucun produit de réduction du groupe CO_2Ph n'est détecté dans le brut réactionnel.

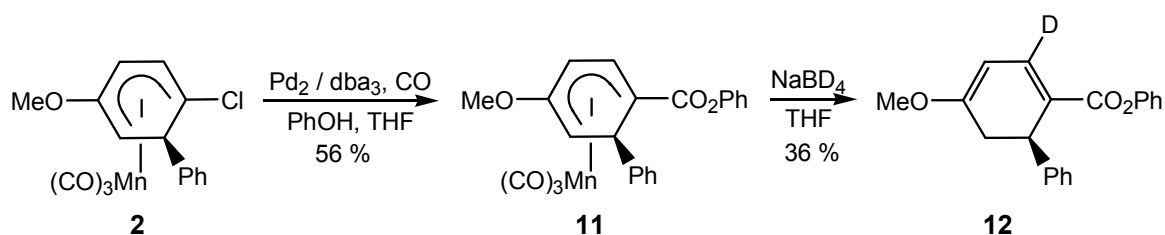


Schéma 76. Formation d'un ester et addition nucléophile.

1.4. Etude de données physico-chimiques

La médiocrité des rendements déterminés limite l'utilisation de cette méthode de formation de diènes conjugués. Cependant, cette étude a permis de mettre au jour le rôle important que peut jouer la conjugaison entre le ligand cyclohexadiényle et le groupe carbonyle. En effet, certains faits expérimentaux montrent une modification importante des propriétés électroniques du système π du ligand lorsqu'il est conjugué à un groupe électroattracteur.

C'est le cas de la régiosélectivité atypique de l'addition d'hydruire sur la cétone **3**, mais également de certaines données radiocristallographiques et spectroscopiques.

¹⁷³ Choi, H. ; Chen, W. ; Aistars, A. ; Lough, A. J. ; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2006**, 25, 2574.

¹⁷⁴ McDaniel, K. ; Kracker, L. R. II ; Thamburaj, P. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2373.

¹⁷⁵ Pearson, A. J. ; Kole, S. L. ; Ray, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6060.

¹⁷⁶ Burrows, A. L. ; Johnson, B. F. G. ; Lewis, J. ; Parker, D. G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, C11.

¹⁷⁷ Roell, B. C. ; McDaniel, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9004-9006.

¹⁷⁸ Pike, R. D. ; Ryan, W. J. ; Lennhoff, N. S. ; Van Epp, J. ; Sweigart, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4798-4804.

Etude radiocristallographique

Des monocristaux des complexes **3** et **4** (diastéréomère majoritaire) ont pu être obtenus par diffusion mutuelle d'éther de pétrole et d'éther diéthylique et ont été soumis à l'analyse radiocristallographique (Figure 13).

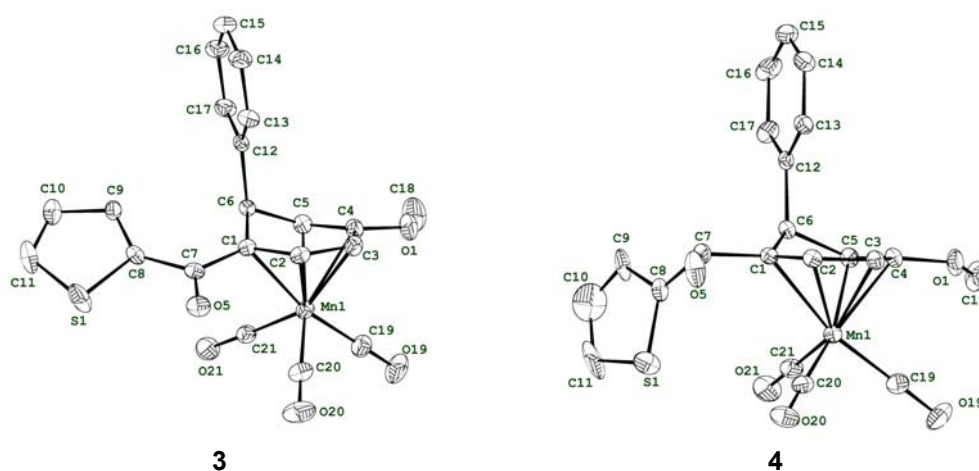


Figure 13. Structure radiocristallographique des complexes **3** et **4** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Les deux structures font clairement apparaître la structure en forme d'enveloppe pour le ligand cyclohexadiényle, avec des angles dièdres entre les plans $[C^1...C^5]$ et $[C^1C^6C^5]$ valant 38° pour **3** et 32° pour **4**. Une liaison Mn-CO éclipse l'atome de carbone C^6 dans les deux cas. La longueur de la liaison C^7O^5 est de 1,233 Å dans la cétone **3** et de 1,398 Å dans l'alcool **4**, allongement cohérent avec le passage d'une liaison double à une liaison simple.

Les longueurs des liaisons Mn- C^i ($i = 1$ à 5) sont particulièrement intéressantes (Tableau 2). Si l'alcool **4** montre des liaisons en accord avec l'ensemble des structures de complexes η^5 déjà publiées (liaisons Mn- C^i d'autant plus courte que le caractère sp^2 de l'atome de carbone C^i est marqué), la liaison la plus courte dans le cas de la cétone **3** est la liaison Mn- C^2 .

Liaison	Cétone 3 (Å)	Alcool 4 (Å)
Mn- C^1	2,197 (3)	2,230 (5)
Mn- C^2	2,119 (3)	2,135 (5)
Mn- C^3	2,153 (4)	2,120 (5)
Mn- C^4	2,214 (4)	2,188 (5)
Mn- C^5	2,215 (4)	2,211 (5)

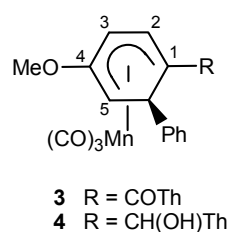


Tableau 2. Numérotation et longueurs des liaisons Mn- C^i des complexes **3** et **4**.

Cette particularité montre, à l'état solide, une modification des propriétés électroniques du ligand cyclohexadiényle qui pourrait être due à la conjugaison au groupe COTh. Lors de la réduction, cette conjugaison disparaît et les longueurs des liaisons redeviennent "classiques".

D'autres renseignements ont pu être obtenus en solution, lors de l'analyse RMN ^1H des complexes **3** et **4**.

Etude RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H des complexes, enregistrés dans CDCl_3 , montrent également une différence importante entre la cétone **3** et les alcools **4** (Tableau 3).

Hydrogène	Cétone 3 (ppm)	Alcools 4 (ppm)
H^2	6,36	5,05
		5,36
H^3	5,87	5,64
		5,67
H^5	3,81	3,38
		3,36

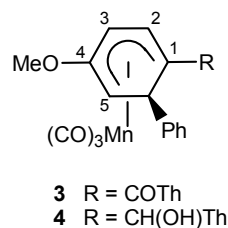


Tableau 3. Numérotation et déplacements chimiques dans les complexes **3** et **4** (enregistrés dans CDCl_3).

Les alcools **4** présentent un spectre "classique" : les signaux sont de plus en plus déblindés en passant de H^5 à H^2 , puis à H^3 , ce qui suit l'évolution du caractère sp^2 des atomes de carbone correspondants. Le signal le plus déblindé de la cétone **3** correspond à H^2 , ce qui indique également une modification des propriétés électroniques du ligand cyclohexadiényle.

Les données physiques obtenues en solution comme à l'état solide, ainsi que la réactivité particulière des cétones conjuguées montrent que le système π du ligand cyclohexadiényle est affecté par sa conjugaison au groupe C(=O)Th. L'étude électronique de ce système a alors été envisagée pour comprendre et interpréter les différents résultats expérimentaux obtenus et a été le point de départ du développement d'une nouvelle voie de synthèse de cétones conjuguées.

2. Préparation de cétones (η^5 -cyclohexadiényle) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par voie lithiée

La préparation de cétones (η^5 -cyclohexadiényle) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par réactions palladocatalysées sous conditions carbonylantes pose de nombreux soucis pratiques :

- les sels d'étain, sous-produits de la réaction de Stille, sont des polluants dont l'élimination peut poser problème.
- la mise en place d'un barbotage de monoxyde de carbone impose le contrôle des fuites potentielles d'un gaz létal, inodore et incolore.
- un atome de chlore étant indispensable pour réaliser le couplage, le spectre des substrats disponibles pour la préparation des cétones est assez restreint, d'autant plus qu'il a été montré que la position de substitution de l'atome de chlore sur le ligand cyclohexadiényle a une influence marquée sur les temps de réaction.²³

L'examen d'autres voies de synthèse de ces cétones complexées est donc nécessaire avant d'en entreprendre l'étude des propriétés électroniques.

2.1. Rappels bibliographiques : synthèse par la séquence lithiation / piégeage par un électrophile

Lors de la mise au point de la méthodologie de lithiation des complexes (η^5 -cyclohexadiényle) $\text{Mn}(\text{CO})_3$, il a été montré que des cétones peuvent être obtenues si l'anion lithié formé par réaction entre le complexe et le $n\text{-BuLi}$ (en présence ou non de TMEDA) est opposé à un chlorure d'acyle.¹¹⁸ C'est en particulier le cas lors de la lithiation du complexe η^5 issu du *para*-chloroanisole : les deux anions régioisomères formés par déprotonation par le $n\text{-BuLi}$ sont piégés par le chlorure de pivaloyl ($t\text{-BuCOCl}$), conduisant aux deux cétones isomères dans un rapport 26:74 et avec un rendement de 86 % (Schéma 77).

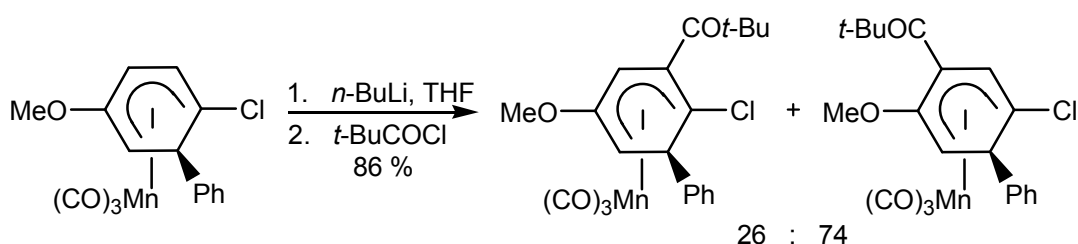


Schéma 77. Formation de cétones par lithiation puis piégeage électrophile.

Aucun autre chlorure d'acyle moins encombré n'ayant été testé lors de cette étude, la généralisation de cette méthode de formation de cétones a été entreprise dans un premier temps.

2.2. Premiers essais : lithiation puis piégeage par un électrophile

Lithiation suivie du piégeage par un chlorure d'acyle

Le complexe **14**, issu de l'anisole a été choisi comme substrat pour la mise au point des différentes réactions de formation des cétones : en effet, la présence du groupe méthoxy oriente à la fois l'addition nucléophile (en *méta*) et la lithiation (sur la position C³ du ligand cyclohexadiényle). Il est préparé par complexation de l'anisole par le système $\text{AgBF}_4 / \text{BrMn}(\text{CO})_5$ conduisant au complexe **13** avec un rendement de 73 %. Après l'addition totalement régiosélective de PhMgCl en *méta* du groupe méthoxy, le complexe **14** est obtenu avec un rendement de 87 % (Schéma 78).

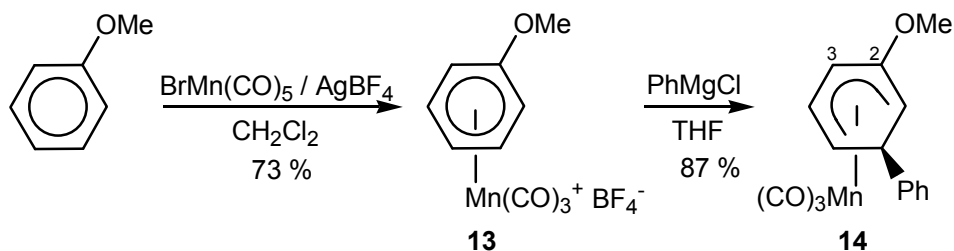


Schéma 78. Formation du complexe **14** par complexation de l'anisole, puis addition nucléophile.

Traité par un excès de *n*-BuLi à -78°C dans le THF, en présence de TMEDA le complexe **14** conduit au bout d'une heure à l'anion lithié en *ortho* du groupe méthoxy, sur la position C³ du ligand cyclohexadiényle. Après addition d'un excès de 2-chlorocarbonylthiophène et lente remontée à température ambiante, le complexe **15** substitué par un groupe COTh est isolé avec un rendement de 10 %, aux côtés de 74 % de la masse initiale de complexe **14** (Schéma 79).

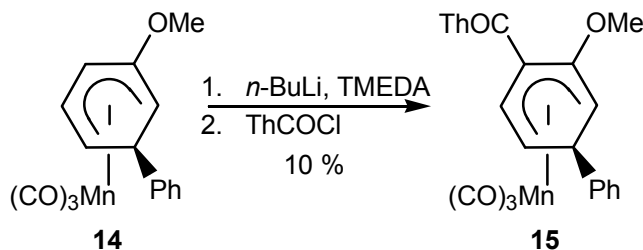


Schéma 79. Lithiation du complexe **14** puis piégeage par un chlorure d'acyle.

Comme attendu, aucun produit de lithiation sur la position *ortho* du groupe méthoxy, à l'extrémité du système cyclohexadiényle n'est détecté.

L'emploi d'un chlorure d'acyle moins encombré ne conduit pas efficacement à la cétone recherchée. L'étape de lithiation ne peut être mise en cause, puisque l'utilisation d'autres électrophiles a permis la synthèse d'autres complexes substitués avec des rendements excellents. En conséquence, un autre électrophile doit être envisagé pour pallier ces mauvais rendements.

Lithiation suivie du piégeage par un amide de Weinreb

La synthèse de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ fonctionnalisés par des cétones par lithiation suivie du piégeage par un amide de Weinreb a été étudiée au laboratoire.¹⁷⁹ Il a été montré que le piégeage de l'anion formé par réaction entre un complexe (η^6 -arène)Cr(CO)₃ et le *n*-BuLi peut être effectué par un amide de Weinreb pour conduire aux cétones correspondantes avec des rendements compris entre 43 et 46 % (Schéma 80).

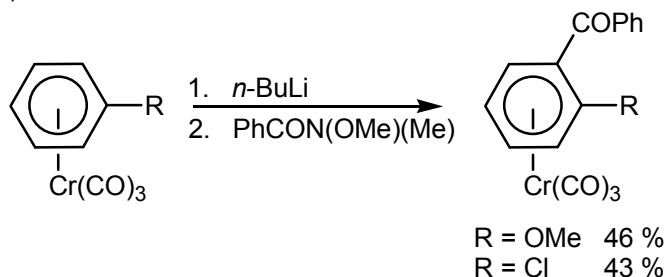


Schéma 80. Formation de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ fonctionnalisés par des cétones.

Cette méthodologie a alors été appliquée aux complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ : le complexe **14** est à nouveau lithié régiosélectivement en *ortho* du groupe méthoxy, puis ThCON(OMe)(Me) est

¹⁷⁹ Eloï, A. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1216-1218.

ajouté. Après lente remontée à température ambiante, le complexe substitué **15** est obtenu avec un rendement médiocre de 20 % et une conversion de 50 % (Schéma 81).

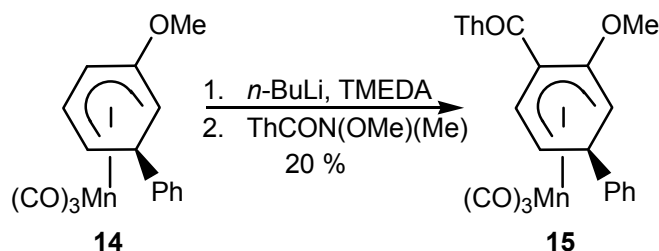


Schéma 81. Lithiation du complexe **14** puis piégeage par un amide de Weinreb.

Malgré une très légère amélioration, le rendement toujours médiocre et la mauvaise conversion de cette réaction nécessitent le développement d'une méthode alternative de formation de ces cétones.

Expérimentalement, la forte instabilité de ces complexes lithiés constatée lors de la remontée en température peut expliquer ces mauvais résultats, les anions se décoordinant ou se protonant *avant* d'avoir pu atteindre une température suffisante pour pouvoir réagir avec le chlorure d'acyle ou l'amide de Weinreb. Modifier l'anion lithié pour le rendre plus stable à une température supérieure permettrait d'augmenter le rendement et d'avoir des conversions plus importantes.

2.3. Transmétallation du Li (I) au Mn (II)

La formation de cétones aromatiques par une séquence lithiation, transmétallation et piégeage par un électrophile a été développée par l'équipe de Cahiez dans le cas d'une transmétallation du lithium (I) au manganèse (II).^{180, 181, 182} Ainsi, il a été montré que la préparation de composés organomanganeux RMnCl (R = aryle) à partir d'organolithiens RLi peut être réalisée quantitativement par réaction avec le ate complexe MnCl_4Li_2 , à -78°C dans le THF. Les nucléophiles organomanganeux ainsi formés permettent de synthétiser des cétones avec de très bons rendements en réagissant avec des chlorures d'acyle, en présence d'une quantité catalytique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Schéma 82).

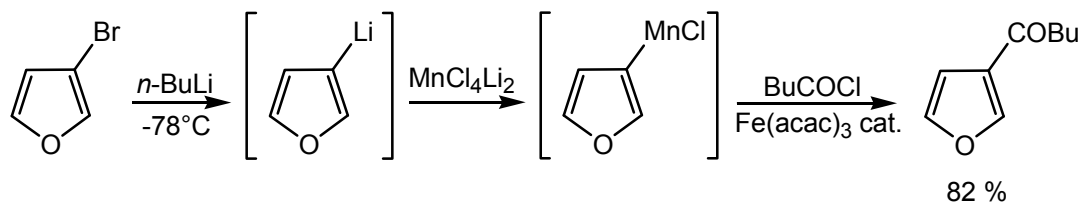


Schéma 82. Formation d'une cétone aromatique par lithiation, transmétallation et piégeage électrophile.

¹⁸⁰ Cahiez, G. ; Chavant, P. Y. ; Metais, E. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5236-5245.

¹⁸¹ Cahiez, G. ; Alami, M. *Tetrahedron* **1989**, 45, 4163.

¹⁸² Cahiez, G. *Encyclopedia of Reagents For Organic Synthesis*; Paquette, L., Ed.; Wiley : Chichester, U. K., 1995; p 3227. Cahiez, G. *Encyclopedia of Reagents For Organic Synthesis*; Paquette, L., Ed.; Wiley : Chichester, U. K., 1995; p 925.

Mise au point des conditions expérimentales

Le complexe **14** a alors été engagé dans cette séquence. Une fois l'anion lithié formé en une heure à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, une solution du ate complexe MnCl_4Li_2 dans le THF est ajoutée. Au bout de trente minutes d'agitation à froid, le catalyseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$ puis l'électrophile ThCOCl sont ajoutés. Après une heure d'agitation à froid et lente remontée à température ambiante, le complexe **15** est isolé avec un excellent rendement de 91 % (Schéma 83).

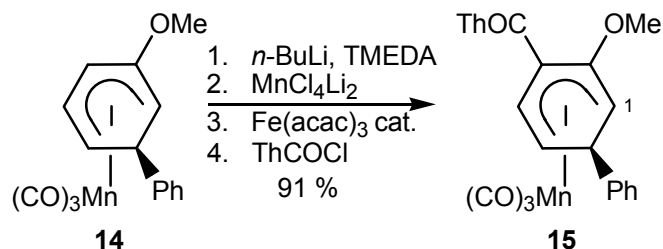


Schéma 83. Lithiation, transmétallation et piégeage électrophile du complexe **14**.

Conformément à ce qui avait été observé dans le cas de la lithiation seule, aucun produit substitué sur l'atome de carbone en position C^1 n'est détecté.

Afin de tester l'utilité de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, cette même expérience a été réalisée dans les mêmes conditions de température et de temps de contact, mais sans ajouter le catalyseur. Après traitement et purification, la cétone **15** est isolée avec un rendement de 25 % et une conversion de 50 %. L'emploi de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est donc indispensable.

Cette méthodologie repose donc sur une double transmétallation : la première, du Li (I) au Mn (II) est quantitative alors que la seconde, du Mn (II) au Fe (III) est catalytique. En effet, des références à une transmétallation catalytique par $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ont pu être relevées dans la littérature dans le cas de la préparation de cétones par réaction entre des réactifs de Grignard et des chlorures d'acyle.¹⁸³

Généralisation

Le caractère général de cette méthode de formation de cétones aromatiques a alors été étudié en faisant varier la nature des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ainsi que celle du chlorure d'acyle. Pour se faire, la préparation d'autres complexes substitués a été nécessaire : après complexation de l'arène libre par le système $\text{AlCl}_3 / \text{BrMn}(\text{CO})_5$, les complexes cationiques **16** et **17** correspondants sont mis à réagir avec PhMgCl pour mener aux substrats **18**, **19** et **20** nécessaires à l'étude (Schéma 84).

¹⁸³ Cardellicchio, C. ; Fiandanese, V. ; Marchese, G. ; Ronzini, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2053.

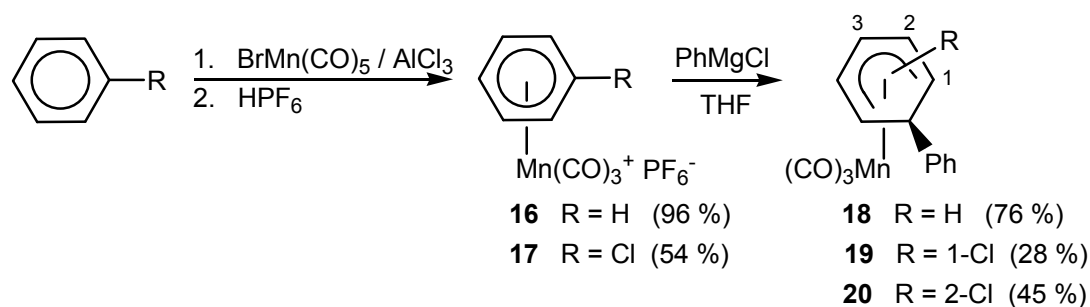


Schéma 84. Préparation de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Les complexes **18** et **20** ont été engagés dans la séquence de formation des cétones : lithiation par le $n\text{-BuLi}$ en présence de TMEDA, puis transmétallation par le ate complexe MnCl_4Li_2 et enfin piégeage par ThCOCl en présence du catalyseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Schéma 85).

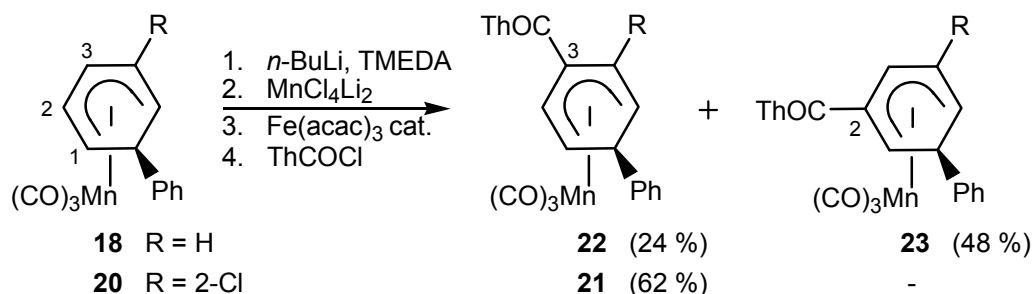


Schéma 85. Généralisation de la préparation de cétones aromatiques à d'autres complexes.

Dans le cas du complexe **20**, la réaction est totalement régiosélective et seul le complexe **21** substitué par le groupe COTh en *ortho* de l'atome de chlore est isolé avec un rendement de 62 %. Pour le complexe **18**, qui ne possède pas de groupe *ortho* directeur, deux complexes régioisomères **22** et **23** sont obtenus avec un rendement de 72 % dans un rapport 2:1 en faveur du complexe substitué sur l'atome de carbone C^2 , ce qui est cohérent avec l'étude théorique effectuée lors du développement de la séquence lithiation suivie du piégeage par un électrophile : l'anion le plus stable est celui formé en position C^2 du ligand cyclohexadiényle.¹¹⁸

La nature de l'électrophile a par la suite été modifiée : les complexes **14** et **20** ont subi l'action du $n\text{-BuLi}$, de MnCl_4Li_2 puis PhCOCl a été ajouté au milieu en présence de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Schéma 86).

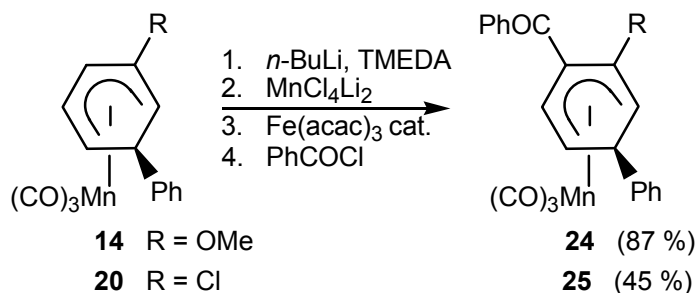


Schéma 86. Généralisation de la préparation de cétones aromatiques à un autre chlorure d'acyle.

Les complexes correspondants **24** et **25**, *ortho*-disubstitués sont obtenus avec respectivement 87 % et 45 % de rendement. La même réaction effectuée sur les complexes **14** et **20**, avec un piégeage par le chlorure de *n*-butanoyle conduit uniquement à la dégradation des substrats et aucune trace de cétone n'est détectée.

La séquence lithiation, transmétallation et piégeage par un chlorure d'acyle permet donc la préparation efficace et écocompatible de nouveaux complexes fonctionnalisés par des cétones. De plus, cette méthodologie est compatible avec la présence d'un atome de chlore sur le substrat, ce qui laisse le champ libre pour une seconde fonctionnalisation par réaction palladocatalysée, d'autant plus que la préparation de complexes dichlorés est, à ce jour, impossible à réaliser.

Grâce à cette méthodologie, d'autres données physico-chimiques, en solution comme à l'état solide, ont pu être récoltées et être reliées à celles présentées précédemment (partie II, chapitre I, section 1.4.).

2.4. Analyse des cétones à l'état solide et en solution

Etude radiocristallographique

Le complexe **15** a pu être cristallisé par diffusion mutuelle d'éther de pétrole et d'éther diéthylique et analysé par radiocristallographie (Figure 14).

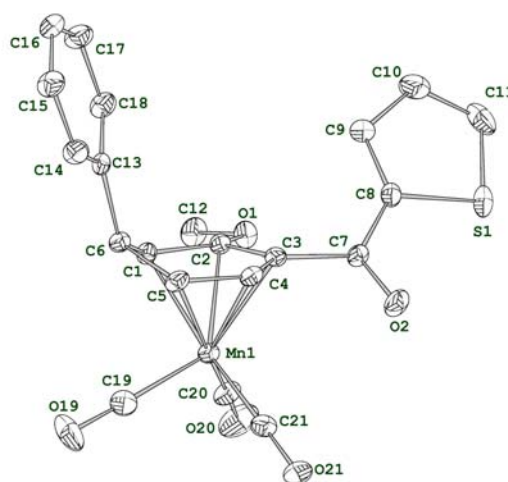


Figure 14. Structure radiocristallographique du complexe **15** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Cette structure confirme le fait que la réaction a eu lieu régiosélectivement en *ortho* du groupe méthoxy, sur l'atome de carbone C³ du ligand cyclohexadiényle. Les cinq atomes de carbone C¹ à C⁵ sont coplanaires et l'angle dièdre entre ce plan et le plan [C⁵C⁶C¹] est de 35°. Comme attendu, l'atome de carbone sp³ est éclipsé par une des liaisons Mn-CO.

De plus, la liaison C⁷=O² n'est pas située dans le plan du ligand cyclohexadiényle : une déviation de 39° est observée, l'atome d'oxygène pointant vers le métal. Cette liaison n'est pas non plus dans le plan du thiophène : l'angle dièdre entre les plans [C³C⁷O²] et [C⁸C⁹C¹⁰C¹¹] est de 12°.

Enfin, l'examen des longueurs des liaisons Mn-Cⁱ (i = 1 à 5) révèle à nouveau des irrégularités : la liaison la plus courte est la liaison Mn-C⁴ et non la liaison Mn-C³ (Tableau 4).

Liaison	Cétone 15 (Å)
Mn-C ¹	2,231 (3)
Mn-C ²	2,211 (3)
Mn-C ³	2,156 (3)
Mn-C ⁴	2,143 (4)
Mn-C ⁵	2,240 (4)

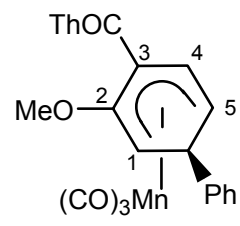


Tableau 4. Numérotation et longueur des liaisons Mn-Cⁱ du complexe **15**.

Cette caractéristique semble être commune aux complexes substitués par des groupes conjugués, puisqu'elle a été également relevée lors de l'étude cristallographique du complexe **3** (deuxième partie, chapitre I, section 1.4.).

Etude RMN ¹H

L'étude RMN ¹H a été menée sur les complexes **22** et **23**, obtenus à partir du complexe non substitué **18** par lithiation, transmétallation et piégeage par ThCOCl catalysé par Fe(acac)₃. Afin de compléter la série, le complexe **27**, substitué en position 1 par le groupe COTh a dû être préparé. Le complexe **19** est mis à réagir avec Bu₃SnTh, sous atmosphère de CO et en présence de la combinaison catalytique Pd₂dba₃ / AsPh₃ pour conduire au complexe **27**, avec un rendement de 99% (Schéma 87).

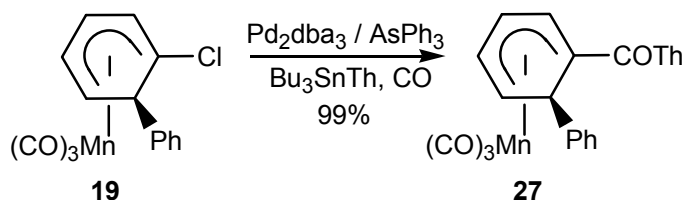


Schéma 87. Formation du complexe **27** par réaction de Stille.

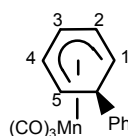
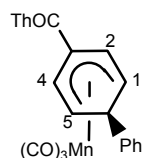
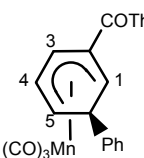
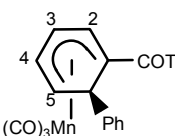
	Référence 18 δH ⁱ (ppm)	Cétone 22 δH ⁱ (Δδ ⁱ) (ppm)	Cétone 23 δH ⁱ (Δδ ⁱ) (ppm)	Cétone 27 δH ⁱ (Δδ ⁱ) (ppm)
Hydrogène H ⁱ				
H ¹	2,80	3,15 (0,35)	3,80 (1,00)	-
H ²	4,15	5,66 (1,51)	-	5,90 (1,75)
H ³	4,83	-	5,83 (1,00)	4,88 (0,05)
H ⁴	4,15	5,66 (1,51)	4,35 (0,20)	4,22 (0,07)
H ⁵	2,80	3,15 (0,35)	2,93 (0,13)	3,17 (0,37)

Tableau 5. Déplacements chimiques et différences de déplacements chimiques.

Les spectres RMN ^1H des complexes **22**, **23** et **27** ont été enregistrés dans le benzène perdeutérié. Afin de comparer l'effet de la position du groupe COTh sur le ligand cyclohexadiényle, les déplacements chimiques sont comparés à ceux du complexe non substitué **18**. Les différences de déplacements chimiques $\Delta\delta^i$, définis par $\Delta\delta^i = \delta\text{H}^i(\text{22, 23 ou 27}) - \delta\text{H}^i(\text{18})$, ont été collectées pour l'ensemble des trois complexes composant la série (Tableau 5).

Dans tous les cas, les différences de déplacements chimiques les plus importantes sont obtenues pour les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone en β du groupe COTh. Les différences les plus importantes sont constatées pour les complexes dans lesquels les groupes COTh sont en position 1 (complexe **27**, $\Delta\delta^2 = 1,75$ ppm) et 3 (complexe **22**, $\Delta\delta^{2,4} = 1,51$ ppm) du ligand cyclohexadiényle alors que la plus faible est obtenue pour le complexe **23** ($\Delta\delta^{1,3} = 1,00$ ppm).

Cette influence du groupe COTh sur les déplacements chimiques est, en tout point, semblable à la situation décrite dans le cas du complexe **3** (*vide supra*).

Cette étude RMN ^1H de la série des cétones permet de conclure que la position de substitution du groupe conjugué influe fortement sur les propriétés électroniques du système cyclohexadiényle et donc, sur les valeurs des déplacements chimiques.

Une modélisation théorique du système permettrait une meilleure compréhension des conséquences électroniques, sur le ligand ou le groupe carbonylé, engendrées par la substitution d'un groupe conjuguant selon sa position de substitution. L'étude de la réactivité à partir de complexes modélisés pourrait également permettre d'interpréter le cas d'addition atypique relevée lors de l'addition d'hydrures sur les cétones conjuguées.

3. Etude théorique des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués par des groupes carbonylés

Une étude théorique des aldéhydes et des cétones (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ a été entreprise afin d'apporter un éclairage neuf sur les propriétés électroniques du ligand quand il est substitué par des groupes conjugués.

3.1. Méthodologie mise en œuvre

Les complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ ont déjà fait l'objet d'études théoriques tant d'un point de vue structural et spectroscopique que de leur réactivité.^{94,118} Les travaux les plus récents issus d'une collaboration du laboratoire ont permis une meilleure compréhension de la lithiation des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par le *n*-BuLi.¹¹⁸

La méthodologie développée à cette occasion a été à nouveau mise en œuvre : l'optimisation des géométries a été systématiquement menée sans aucune restriction de symétrie et réalisée avec le

programme Gaussian 03.¹⁸⁴ Le cadre utilisé est celui de la Density Functional Theory (DFT) associée à la méthode B3LYP et sur la base des orbitales 6-31+G**. Cet ensemble a été utilisé avec succès dans le cas de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ d'un point de vue tant géométrique¹⁸⁵ qu'énergétique.¹⁸⁶

3.2. Etude préliminaire : les aldéhydes (η^5 -cyclohexadiényle)Mn(CO)₃

Afin de ne considérer dans un premier temps que la conjugaison du groupe carbonyle au système cyclohexadiényle sans un éventuel facteur stérique dû au groupe thiényl, le groupe COTh a été modélisé par un groupe formyle, permettant l'étude théorique des complexes formylés.

3.2.1. Analyse structurale

Les trois complexes modèles **28**, **29** et **30**, substitués par deux atomes d'hydrogène sur le carbone sp³ ont d'abord été étudiés. Pour **28** et **29** deux conformations ont dû être considérées : l'une (**28a** et **29a**) dans laquelle l'atome d'oxygène pointe vers l'atome de carbone sp³ et l'autre (**28b** et **29b**) dans laquelle c'est l'atome d'hydrogène qui pointe vers lui (Figure 15).

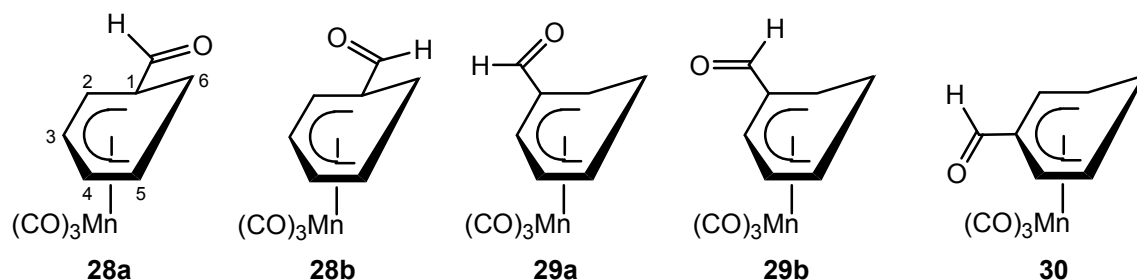


Figure 15. Complexes modèles et conformations étudiés.

Les géométries des cinq conformations ont été optimisées et les énergies relatives des trois régioisomères dans leur conformation la plus stable déterminées (Figure 16).

¹⁸⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

¹⁸⁵ Pflschinger, A.; Dargel, T. K.; Bats, J. W.; Schmalz, H.-G.; Koch, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 537.

¹⁸⁶ Merlic, C. A.; Miller, M. M.; Hietbrink, B. N.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4904.

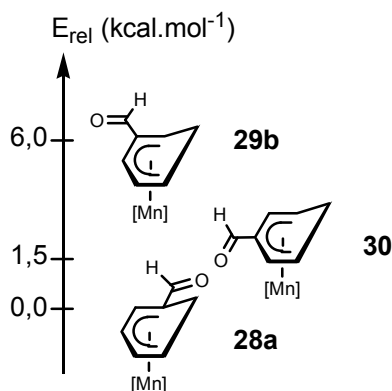


Figure 16. Energies relatives des trois régioisomères dans leur conformation de plus basse énergie.

La structure de plus basse énergie est celle du complexe modèle **28**, dans la conformation **28a**, puis celle du complexe **30** et enfin celle du complexe **29** dans sa conformation **29b**. Dans tous les cas, la liaison C=O est située quasiment dans le plan du système cyclohexadiényle, avec un maximum de déviation de 16,6°. L'étude de la conformation du fragment métallique $\text{Mn}(\text{CO})_3$ montre que les liaisons Mn-CO éclipsent toujours les atomes de carbone C^2 , C^4 et C^6 . Aucun changement n'est observé avec un groupe électroattracteur comme CHO pour la structure **29**, contrairement à ce qui a pu être expérimentalement établi avec les structures radiocristallographiques des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}^+$). L'étude spécifique de géométries "anti-éclipsées", dans lesquelles les liaisons Mn-CO éclipsent les atomes de carbone C^1 , C^3 et C^5 montre que ce sont des états de transition ($\text{ET}^\ddagger$) entre deux conformations "éclipsées" du trépied (Schéma 88) : en effet, une fréquence de vibration imaginaire a pu être trouvée pour chacune de ces structures *anti-éclipsées*.

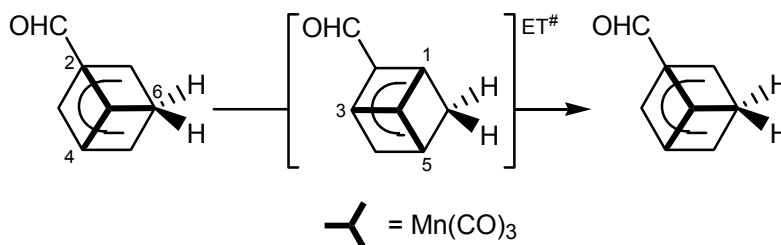


Schéma 88. Passage d'une conformation éclipsée à une autre, via un état de transition *anti-éclipsé*.

Une valeur des barrières de rotation a ainsi pu être déterminée pour les complexes modèles **29** et **30**, respectivement de 7,8 et 12,6 kcal.mol^{-1} , ce qui est tout à fait en accord avec ce qui a pu être estimé lors d'une étude précédente.¹¹⁸

3.2.2. Etude de la conjugaison du groupe formyle au système cyclohexadiényle

La différence énergétique relevée entre les structures **28a** et **29b** d'une part (6,0 kcal.mol^{-1}) et les structures **30** et **29b** d'autre part (4,5 kcal.mol^{-1}) est en accord avec une conjugaison du groupe CHO beaucoup moins importante dans le complexe **29** que dans les complexes **28** et **30**. Cependant, l'écart, beaucoup plus faible entre les structures **28a** et **30**, ne permet pas de conclure quant à une éventuelle différence de conjugaison, même si elle semble légèrement plus importante dans le complexe substitué en position C^1 .

Pour approfondir ces premiers résultats, la conjugaison entre le groupe CHO et le ligand cyclohexadiényle a été artificiellement rompue en effectuant une rotation de la liaison CO autour de la liaison C^{2,3}-CHO. Cette dernière peut se faire dans le sens horaire (a) ou dans le sens trigonométrique (b), conduisant à des états de transition au sein desquels la liaison CO pointe ou non vers le fragment métallique (Schéma 89).

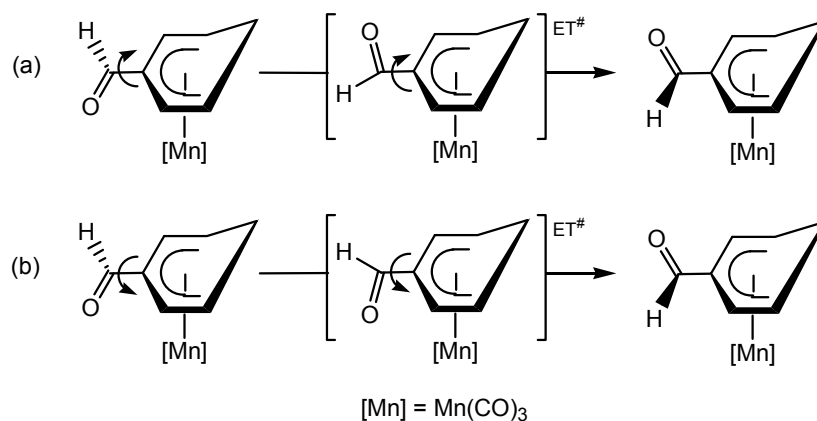


Schéma 89. Rotations horaires (a) ou trigonométriques (b) du groupe formyle.

Pour les deux régioisomères **29** et **30**, les états de transition associés ont quasiment la même énergie (une différence de l'ordre de 1,0 kcal.mol⁻¹ a pu être déterminée en faveur de la rotation "horaire" (a)). Les énergies relatives des structures **29b** et **30**, et des états de transition associés permettent de déterminer les valeurs des barrières de rotation du groupe CHO autour de la liaison C^{2,3}-CHO correspondant (Figure 17).

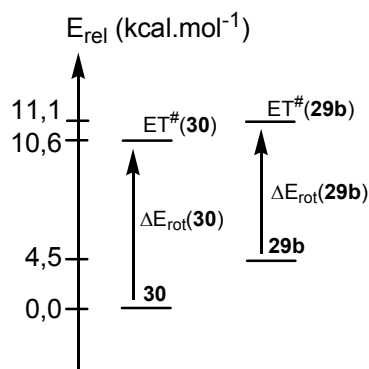


Figure 17. Energies relatives des structures **29b** et **30**, et de leurs états de transition associés.

Les barrières de rotation ont été estimées à 6,5 kcal.mol⁻¹ (complexe **29b**) et 10,6 kcal.mol⁻¹ (complexe **30**) et confirme une conjugaison moindre quand le groupe CHO est positionné sur l'atome de carbone C².

Cette différence de conjugaison a une influence marquée sur l'énergie de la liaison CO du groupe formyle et ceci se traduit expérimentalement par une variation des nombres d'ondes de vibration d'élongation CHO.

3.2.3. Etude des vibrations d'élongation CHO

Les complexes formylés sur les atomes de carbone C² ou C³ et substitués en *exo* par un groupe phényle étant facilement accessibles, il est possible de comparer les nombres d'ondes de vibration d'élongation CHO déterminés expérimentalement à ceux estimés par la modélisation, car il a été montré que la substitution d'un groupe phényle à un atome d'hydrogène n'induit aucun changement dans les nombres d'ondes de vibration du groupe CHO (Tableau 6).

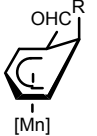
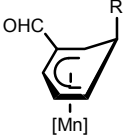
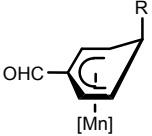
				
	[Mn]	[Mn]	[Mn]	
R = Ph $\sigma_{\text{exp}}(\text{CHO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-	1710	1683	} $\Delta\sigma \# 80 \text{ cm}^{-1}$
R = H $\sigma_{\text{calc}}(\text{CHO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1751	1792	1760	

Tableau 6. Comparaison des nombres d'ondes de vibration d'élongation du groupe formyle CHO.

Si les écarts entre les valeurs déterminées expérimentalement et celles estimées par la modélisation peuvent sembler importantes, il faut noter qu'elles sont rapportées sans aucun facteur d'échelle et que la différence entre les nombres d'ondes déterminés expérimentalement (σ_{exp}) et ceux calculés (σ_{calc}) est quasiment constante (de l'ordre de 80 cm^{-1}). L'accord est donc satisfaisant et reflète à nouveau une meilleure conjugaison si le groupe formyle est situé sur l'atome de carbone C³ par rapport à la situation en C².

De plus, le nombre d'onde estimé pour le complexe modèle substitué sur l'atome de carbone C¹ est légèrement inférieur à celui en C³, reflétant à nouveau une conjugaison similaire dans ces deux structures, avec toutefois une meilleure conjugaison en position C¹. Ce dernier résultat sera confirmé ultérieurement par la préparation inédite du complexe substitué en *exo* par un groupe phényle.

3.3. Etude des cétones (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

3.3.1. Analyse structurale

La même méthodologie a été mise en œuvre pour l'étude des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ substitués par des groupes COTh. Dans un souci d'économie de temps de calcul, les structures modélisées **31**, **32** et **33** sont substituées en *exo* par un atome d'hydrogène. D'un point de vue structural, une nouvelle variable est introduite pour les cétones : au niveau du groupe COTh, la structure peut présenter une conformation *s-cis* ou *s-trans* (Figure 18).

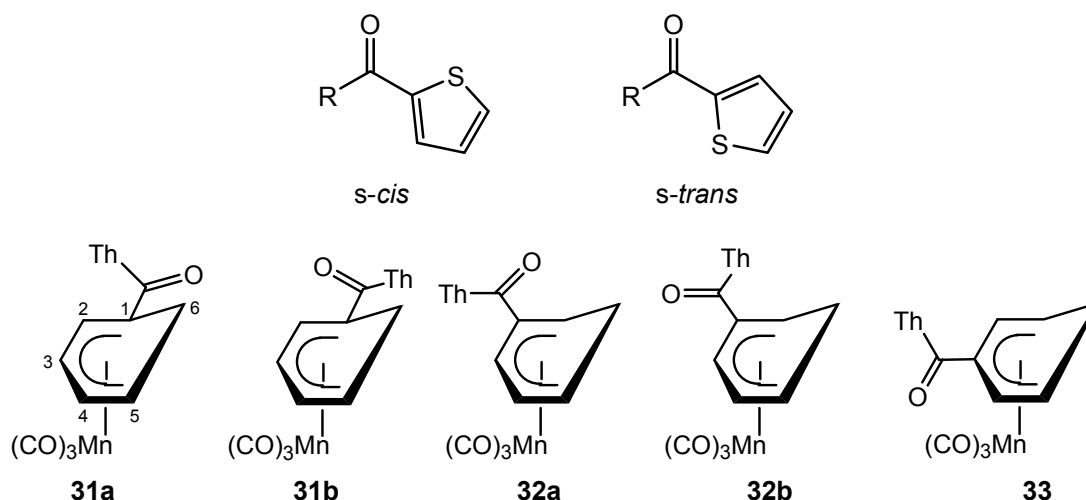


Figure 18. Conformations s-cis et s-trans des cétones (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

En tenant compte des possibilités d'orientation de la liaison CO par rapport à l'atome de carbone sp^3 (comme dans le cas des aldéhydes), les géométries des structures **31a**, **31b**, **32a**, **32b** et **33** ont été optimisées et les énergies relatives des régioisomères, dans leur conformation la plus stable, déterminées (Figure 19).

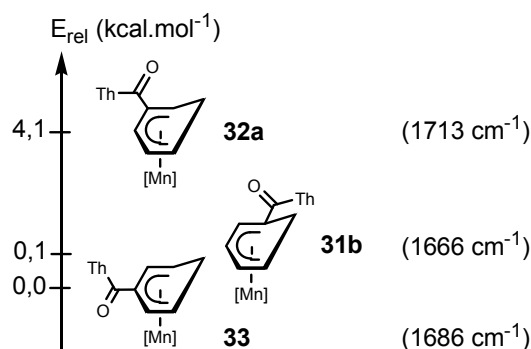


Figure 19. Energies relatives des trois régioisomères dans leur conformation de plus basse énergie. Entre parenthèses, les nombres d'ondes calculés des vibrations d'élongation du groupe COTH.

Quel que soit le régioisomère, la structure de plus basse énergie fait apparaître une conformation s-cis au niveau du groupe COTH, ce qui est en accord avec la structure radiocristallographique du complexe **15** présentée à la section 2.4. de ce chapitre. L'orientation de la liaison CO par rapport à l'atome de carbone sp^3 est régiodépendante. Elle est inversée par rapport à la série des aldéhydes analogues **28a**, **29b** et **30** certainement pour des raisons d'ordre stérique : la structure **32a** possède l'énergie la plus élevée (4,1 kcal.mol⁻¹) et les structures **33** et **31b** sont quasiment à la même énergie (respectivement 0,0 et 0,1 kcal.mol⁻¹).

Il est intéressant de remarquer que l'écart entre les structures **30** et **29b** de la série des aldéhydes (4,5 kcal.mol⁻¹) et celui entre les structures **33** et **32a** de la série des cétones (4,1 kcal.mol⁻¹) sont quasiment identiques : le passage d'un atome d'hydrogène à un groupe thiényle s'est fait avec les mêmes conséquences énergétiques pour ces deux séries. La plus forte déstabilisation relative de l'isomère **31b** relativement à **28a** peut être due à un fort accroissement de la gêne stérique causé par l'atome de carbone sp^3 .

3.3.2. Etude de la conjugaison du groupe COT_h au système cyclohexadiényle

L'analyse des énergies relatives montre clairement que l'isomère substitué en C² est celui dans lequel la conjugaison du groupe COT_h au système cyclohexadiényle est la moins importante. Le très faible écart énergétique entre les structures **33** et **31b** ne permet pas de conclure.

Pour répondre à cette interrogation, les nombres d'ondes de vibration d'élongation des liaisons CO du groupe COT_h ont été calculés (Figure 19). Comme attendu, l'isomère substitué en C² montre la valeur la plus grande (1713 cm⁻¹) alors que la valeur la plus faible, correspondant à la conjugaison la plus forte, est obtenue pour l'isomère substitué en C¹ (1666 cm⁻¹).

La situation est donc la même que dans la série des complexes analogues substitués par un groupe formyle : la conjugaison est la plus faible si le complexe est substitué en position C². La distinction entre le cas des complexes substitués en C¹ et C³ est difficile, mais l'examen des nombres d'ondes de vibration permet d'attribuer une conjugaison légèrement meilleure pour une substitution en C¹, ce que la simple considération des énergies relatives ne permet pas.

Les données radiocristallographiques et spectroscopiques montrent un fort effet électronique du groupe COT_h lorsque celui-ci est en position C¹ ou C³ du système cyclohexadiényle, ce qui est cohérent avec les conclusions apportées par cette modélisation. Une importance différente de la conjugaison du groupe COT_h au système cyclohexadiényle aura des répercussions sur les propriétés électroniques du ligand, que ce soit au niveau des propriétés physico-chimiques du complexe (*vide supra*) ou du point de vue de sa réactivité.

3.3.3. Etude de la réactivité

L'étude de la réactivité de la cétone **3** a permis de montrer que l'addition d'un nucléophile peut se faire majoritairement sur le groupe COT_h, mais également dans une moindre mesure sur l'atome de carbone du système cyclohexadiényle en β du groupe COT_h. La modélisation des cétones permet de rendre compte de ce résultat expérimental.

L'étude de la réactivité à partir de complexes modélisés peut être réalisée de différentes manières. Dans l'hypothèse d'un contrôle de charges, la densité électronique au sein de ces complexes peut être étudiée par l'analyse des populations naturelles (NPA)^{187,188} ou dans le cadre de l'approche dite des "atomes dans les molécules" (AIM),¹⁸⁹ fournissant les charges partielles portées par chacun des atomes de l'édifice. Dans le cas d'un contrôle orbitalaire, l'étude de l'orbitale la plus basse vacante (BV)^{190,191,192} et la détermination des coefficients de Fukui (F⁺)^{193,194} permettent d'interpréter la réactivité de l'édifice.

¹⁸⁷ Reed, A. E.; Weinhold, F. J. *Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066-4073.

¹⁸⁸ Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. J. *Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.

¹⁸⁹ Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules : An Introduction* ; Prentice-Hall : Harlow, U.K., 2000.

¹⁹⁰ Semmelhack, M. F. ; Garcia, J. L. ; Cortes, D. ; Farina, R. ; Hong, R. ; Carpenter, B. K. *Organometallics* **1983**, *2*, 476.

¹⁹¹ Eisenstein, O. ; Butler, W. M. ; Pearson, A. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 1150.

¹⁹² Pfletschinger, A. ; Koch, W. ; Schmalz, H. G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 446.

¹⁹³ Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection* ; Springer: Berlin, 1973.

¹⁹⁴ Bulat, F. A. ; Chamorro, E. ; Fuentealba, P. ; Toro-Labbé, A. J. *Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 342.

Quel que soit le régioisomère, seul l'atome de carbone du groupe carbonyle COTh porte une charge partielle positive (en moyenne de 0,55e pour la méthode NPA et 1,01e pour l'analyse AIM) et montre un coefficient de Fukui significatif (0,19 en moyenne). De plus, les BV associées sont largement développées sur l'atome de carbone du groupe COTh (Figure 20).

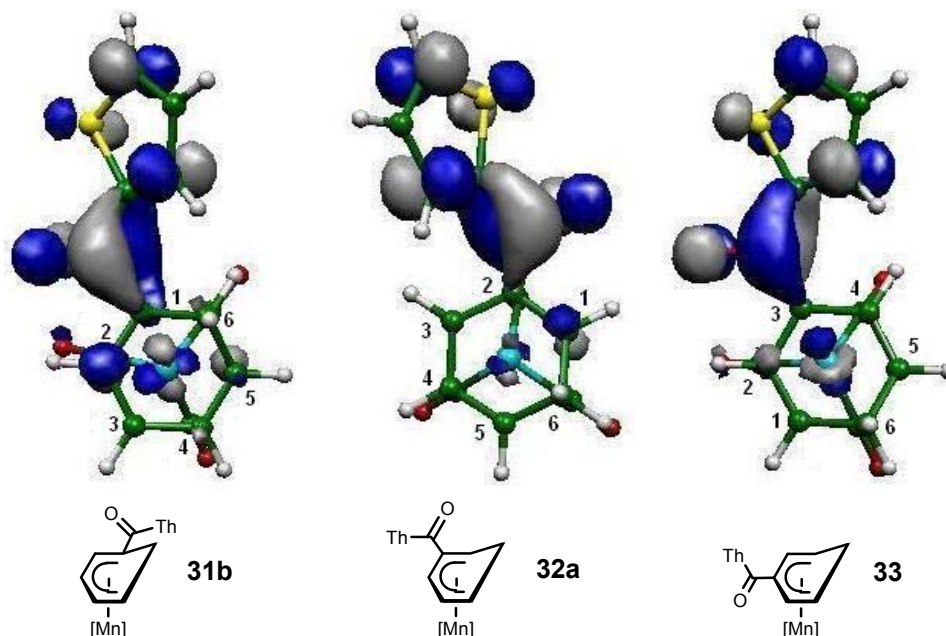


Figure 20. Orbitales moléculaires les plus basses vacantes des édifices **31**, **32** et **33** dans leur conformation de plus basse énergie.

Pour les complexes **32** et **33**, aucun signe d'une quelconque électrophilie ailleurs que sur le groupe COTh ne peut être détecté. Par contre, la charge négative portée par l'atome de carbone C² de la structure **31b** est très proche de zéro (-0,05e, alors qu'elle est de -0,16e dans **32a** et de -0,25 dans **33**) et l'atome C² montre un poids relativement important dans sa BV. L'addition d'un nucléophile sur le complexe **31** devrait donc se faire majoritairement sur le groupe COTh et de façon minoritaire sur l'atome de carbone C². Cette réactivité particulière a été démontrée expérimentalement dans le cas du complexe **3**, substitué par le groupe COTh en position C¹ (partie II, chapitre I, section 1.2.).

La modélisation des aldéhydes et des cétones (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ a donc permis de montrer que la position du groupe conjugué (CHO ou COTh) a une influence marquée sur les propriétés électroniques du ligand cyclohexadiényle, donc sur les données spectroscopiques, radiocristallographiques et sur sa réactivité. Si la série des cétones est complète, il manque à la série des aldéhydes l'isomère substitué en position C¹ du ligand cyclohexadiényle. Le développement d'une voie de fonctionnalisation générale des complexes en position C¹ (différente des couplages pallado-catalysés qui ne permettent pas l'introduction d'un groupe formyle sur cette position) serait, en plus d'une avancée méthodologique indéniable, l'occasion de préparer ce dernier complexe et d'achever la confrontation des données physiques mesurées à celles déterminées par la modélisation.

Chapitre II

Les Complexes (η^6 -Bromoarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$: Synthèse et Applications

1. Préparation des complexes (η^6 -halogénoarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

1.1. Rappels bibliographiques

La préparation de complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués par un atome d'halogène (fluor, chlore, brome ou iode) a fait l'objet de très peu d'articles et la diversité des techniques employées montre que cette préparation, *a priori* délicate, est extrêmement dépendante de la nature de l'atome d'halogène. Pour chacun des halogènes (excepté le chlore), seul un très petit nombre de complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ a pu ainsi être synthétisé.

1.1.1. Complexes fluorés

Le seul complexe (η^6 -fluorobenzène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ dont la préparation a été décrite dans la littérature a été synthétisé par l'équipe de Pauson en 1975 par chauffage de $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ et d' AlCl_3 à 85°C durant 4 heures dans le fluorobenzène.³ Après précipitation par ajout de HPF_6 , un solide jaune est obtenu mais n'a pu être ni isolé ni purifié. Son existence a été montrée indirectement en le faisant réagir avec la pipéridine : une substitution nucléophile aromatique *ipso* a lieu et l'amine correspondante est isolée (Schéma 90).

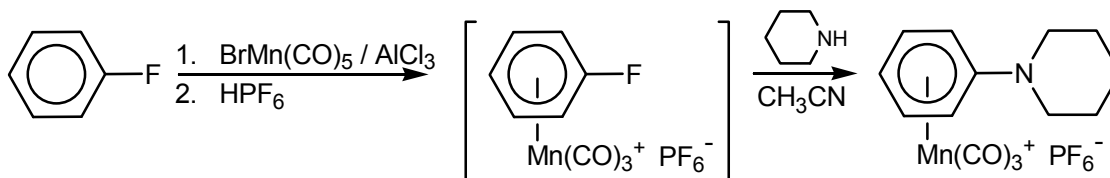


Schéma 90. Préparation du complexe du fluorobenzène et piégeage par une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ *ipso*.

1.1.2. Complexes chlorés

De nombreux complexes chlorés ont pu être préparés, que ce soit par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$ (chlorobenzène ou *para*-chlorotoluène³), par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ (*para*-chloroanisole⁸⁹) ou par l'utilisation d'acides forts (chlorobenzène).¹⁴

1.1.3. Complexes bromés

Seuls deux exemples de complexes bromés ont été décrits dans la littérature. Pauson a complexé le bromobenzène par l'utilisation du système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$: le complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ correspondant est obtenu en mélange avec le complexe du benzène, issu de l'hydrodébromation du bromobenzène.³ Sa purification a pu être réalisée par l'addition de l'hydruide de lithium et d'aluminium, séparation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondants et réaromatisation par CPh_3BF_4 . Le rendement à l'issu de ces étapes est de l'ordre de 8 %.

En 1983, Pearson publia la complexation du 4-bromovératrole par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ au reflux du dichlorométhane, avec un rendement de 42%.¹¹

A ce jour, aucune autre préparation de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués par un atome de brome n'a été publiée.

1.1.4. Complexes iodés

Il n'existe aucune référence à une quelconque préparation d'un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ iodé à partir de l'arène libre correspondant. Cependant une voie indirecte a été mise en œuvre au laboratoire lors du développement de la séquence lithiation suivie du piégeage par un électrophile.¹¹⁸ La lithiation du complexe issu de l'anisole, portant un atome d'hydrogène en *exo* est suivie du piégeage par le 1,2-diiodoéthane, conduisant à la formation du complexe iodé correspondant avec un rendement de 61 %. Par réaction avec CPh_3BF_4 , le complexe $(\eta^6\text{-o-iodoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ est obtenu avec un rendement de 76 % (Schéma 91).

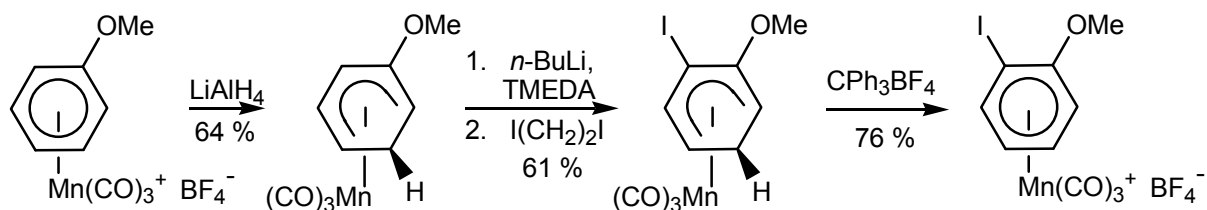


Schéma 91. Préparation indirecte du complexe de l'*ortho*-iodoanisole.

Aucune méthode générale de préparation des complexes fluorés, bromés ou iodés n'a été décrite à ce jour : si les complexes fluorés semblent bien trop réactifs pour envisager des applications synthétiques, les analogues bromés ou iodés peuvent offrir de formidables possibilités synthétiques pourvu que leur préparation soit développée.

1.2. Premiers essais de complexation de dérivés bromés

Un parallèle entre la complexation des dérivés chlorés et celle des dérivés bromés est à l'origine de cette étude. Comme le chlorobenzène, la préparation du complexe $(\eta^6\text{-bromobenzène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ par l'utilisation du système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ est infructueuse, alors qu'elle fonctionne avec le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AlCl}_3$ (avec cependant des difficultés de purification pour l'arène bromé, *vide supra*). Dans le cas des complexes substitués du chlorobenzène, comme par exemple le *para*-chloroanisole, la complexation est efficace avec le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ et un exemple de la complexation d'un arène bromé substitué a été décrit dans la littérature.

La complexation d'autres arènes bromés substitués a alors été testée par l'utilisation du système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$: après préparation *in situ* de la paire d'ions $(\text{Mn}(\text{CO})_5^+ ; \text{BF}_4^-)$, l'arène à complexer est ajouté et le milieu réactionnel agité au reflux du dichlorométhane durant 20 h. Après précipitation dans l'éther diéthylique, les complexes $(\eta^6\text{-bromobenzène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués sont isolés sous forme de sels de tétrafluoroborate avec des rendements compris entre 69 et 85 % (Schéma 92).

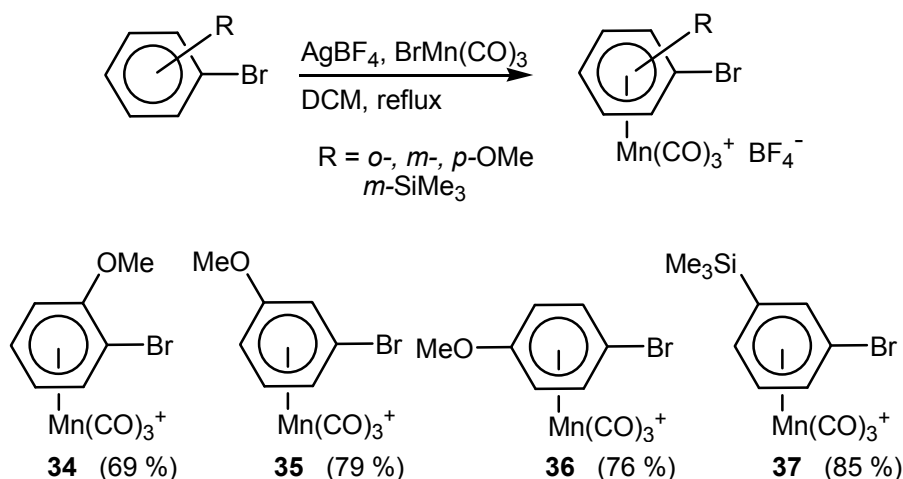


Schéma 92. Complexation des dérivés bromés substitués par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$.

De nombreux nouveaux complexes bromés ont pu être préparés, prouvant que le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5 / \text{AgBF}_4$ est efficace si deux conditions sont réunies :

- l'arène à complexer doit être substitué par au moins un groupe électrodonneur,
- AgBF_4 ne doit pas être introduit en excès dans le milieu au risque de rompre la liaison C-Br de l'arène.

Des monocristaux du complexe **36** ont pu être préparés par diffusion mutuelle d'acétone et d'éther diéthylique et ont été analysés par diffraction des rayons X.

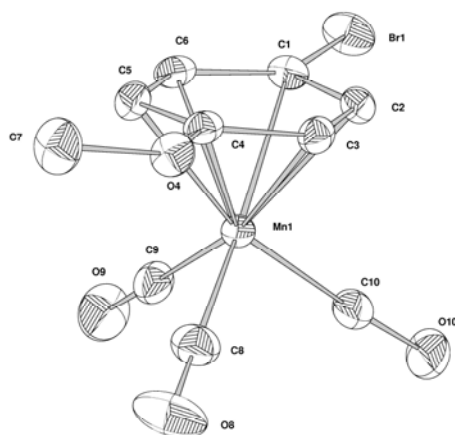


Figure 21. Structure radiocristallographique du complexe **36** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Le fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ présente comme attendu une forme de "tabouret de piano" et les atomes de carbone C^2 , C^4 et C^6 sont quasiment éclipsés par une liaison $\text{Mn}-\text{CO}$. Les cinq liaisons $\text{Mn}-\text{C}^{1,2,3,5,6}$ sont presque de la même longueur alors que la liaison $\text{Mn}-\text{C}^4$ est significativement plus longue (Tableau 7).

Liaison	Longueur (Å)
$\text{Mn}-\text{C}^1$	2,182 (3)
$\text{Mn}-\text{C}^2$	2,189 (3)
$\text{Mn}-\text{C}^3$	2,218 (4)
$\text{Mn}-\text{C}^4$	2,302 (4)
$\text{Mn}-\text{C}^5$	2,226 (3)
$\text{Mn}-\text{C}^6$	2,182 (3)

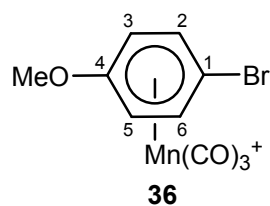


Tableau 7. Numérotation et longueur des liaisons $\text{Mn}-\text{C}^i$ du complexe **36**.

Cette liaison plus longue va de paire avec une légère distorsion du cycle aromatique au niveau de l'atome de carbone C^4 dans la direction opposée à celle du fragment $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$. De tels cas de distorsions ont déjà été étudiés dans la série des complexes analogues $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ substitués : il a été montré que l'importance de la distorsion ainsi que son sens dépendent de facteurs comme l'électronégativité ou les effets inductifs et mésomères du substituant, un groupe π -donneur comme MeO provoquant un déplacement de l'atome de carbone *ipso* du côté opposé au métal.^{195, 196}

Cette méthode de complexation s'est toutefois révélée infructueuse lorsqu'appliquée à la complexation du 2,4-dibromoanisole. Un seul groupe méthoxy ne serait pas assez électro-donneur pour compenser l'appauvrissement électronique de l'arène provoqué par les deux atomes de brome.

¹⁹⁵ Hunter, A. D. ; Shilliday, L. ; Furey, W. S. ; Zawarotko, M. J. *Organometallics* **1992**, 1550.

¹⁹⁶ Djukic, J. P. ; Rose-Munch, E. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1295.

1.3. Extension aux dérivés iodés

Le *p*-iodoanisole, mis à réagir avec le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ / AgBF_4 dans le dichlorométhane, conduit à la formation du complexe $(\eta^6\text{-}p\text{-iodoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ **39** correspondant avec un rendement de 68 % (Schéma 93).

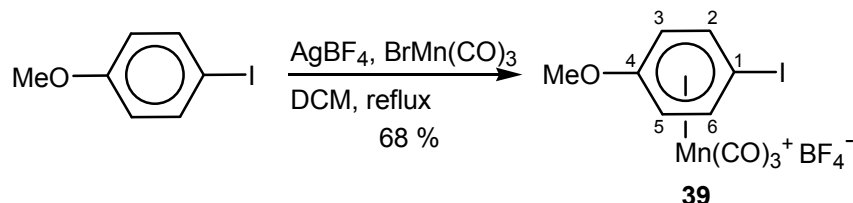


Schéma 93. Complexation du *p*-iodoanisole par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ / AgBF_4 .

Cette réaction constitue le premier exemple de complexation *directe* d'un arène iodé.

L'étude de la réactivité de ces complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ substitués par un atome de brome a alors été entreprise.

2. Réactivité des complexes $(\eta^5\text{-halogénocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

L'essentiel de la réactivité des complexes π du manganèse étant développé au niveau des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$, l'étude des complexes bromés a commencé par l'addition de nucléophiles pour conduire aux complexes η^5 correspondants. Ces complexes neutres bromés ont alors servi de point de départ pour une étude approfondie de leur réactivité.

2.1. Préparation des complexes $(\eta^5\text{-bromocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

La présence d'un atome de brome ne faisant qu'exacerber le caractère électrophile des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, l'addition de nucléophiles a été tout d'abord entreprise.

2.1.1. Addition sur les complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

Les trois complexes **34**, **35** et **36** ont été soumis à l'action d'un nucléophile comme le chlorure de phénylmagnésium (PhMgCl) ou l'hydruure de lithium et d'aluminium (LiAlH_4) dans les conditions classiques d'addition de ces composés (*vide infra*) (Schéma 94).

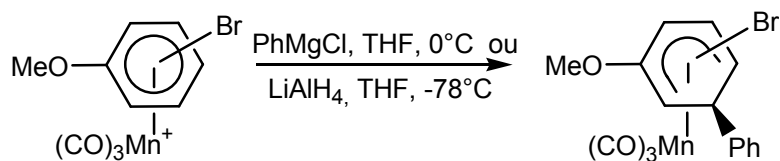


Schéma 94. Addition d'un nucléophile sur les complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

Addition de l'hydrure de lithium et d'aluminium

L'addition de LiAlH_4 sur les complexes **34**, **35** et **36**, à -78°C dans le THF conduit à la formation des complexes neutres **40**, **41** et **42** correspondants avec des rendements de 65, 81 et 85 % (Figure 22). Dans tous les cas, l'addition se fait régiosélectivement en *mé*ta du groupe méthoxy. Pour les complexes *ortho* et *para*-disubstitués **34** et **36**, l'effet inductif attracteur de l'atome de brome est en synergie avec l'effet mésomère donneur du groupe méthoxy et l'addition a lieu uniquement en *ortho* de l'atome de brome. Pour le complexe **35**, l'effet du groupe méthoxy l'emporte et seul le complexe **41** est isolé.

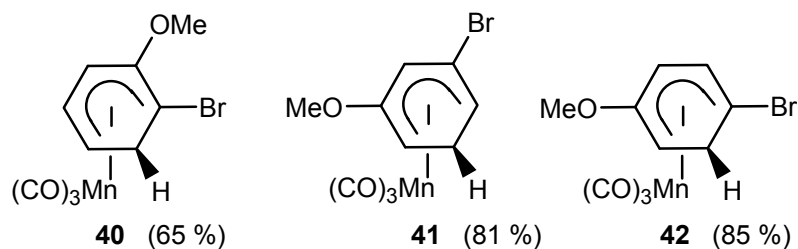


Figure 22. Complexes résultant de l'addition de LiAlH_4 sur les complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

Addition du chlorure de phénylmagnésium

L'addition de PhMgCl a été réalisée sur les complexes bromés **35** et **36**, à 0°C dans le THF et les complexes neutres correspondants **43** et **44** ont été isolés avec respectivement 82 et 94 % de rendement (Figure 23). Comme pour l'addition de LiAlH_4 , l'addition de PhMgCl se fait régiosélectivement en *mé*ta du groupe méthoxy.

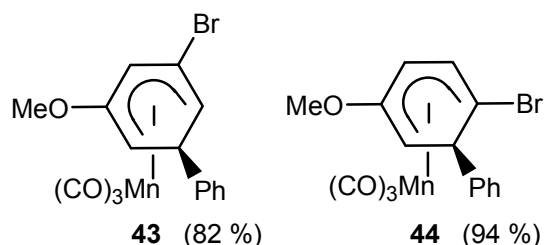


Figure 23. Complexes résultant de l'addition de PhMgCl sur les complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

2.1.2. Addition sur le complexe $(\eta^6\text{-méta-triméthylsilylbromobenzène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$$

Ce complexe a été préparé dans un but particulier, présenté plus loin (section 3.1.2. de ce chapitre). En l'absence d'un groupe fortement directeur comme le groupe méthoxy, l'addition est beaucoup moins sélective. Il semble toutefois que l'encombrement stérique engendré par le nucléophile influe sur la régiosélectivité de cette addition. Ainsi l'addition de LiAlH_4 sur le complexe **37** donne un mélange inextricable de régioisomères alors que l'addition de PhMgCl , plus volumineux, conduit à un mélange de deux complexes régioisomères séparables **45** et **46**, dans un rapport 3/1 et avec un rendement de 92 % (Schéma 95).

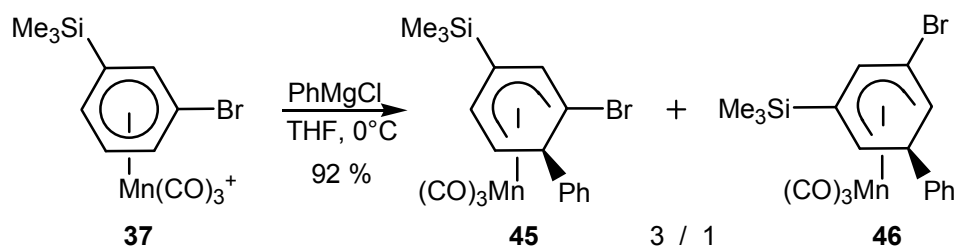


Schéma 95. Addition de PhMgCl sur le complexe **37**.

L'addition du réactif de Grignard est ici gouvernée par des facteurs stériques, l'atome de brome orientant *a priori* en *ortho* ou en *méta*. Le nucléophile, relativement encombré, s'additionne sur une position éloignée (en *para* ou en *méta*) du groupe triméthylsilyle, stériquement exigeant.

L'addition de ces deux différents nucléophiles sur les complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ se fait donc de façon tout à fait classique. Une étude plus poussée de la réactivité des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués par un atome de brome est entreprise ultérieurement.

2.2. Réactions de couplage pallado-catalysé sur les complexes $(\eta^5\text{-bromocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

La possibilité de couplages pallado-catalysés a été rapidement vérifiée par la réaction du complexe **44** avec Bu_3SnTh (Th = 2-thiényl) au reflux du THF, sous atmosphère de monoxyde de carbone et en présence de la combinaison catalytique $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / \text{AsPh}_3$. La cétone **3** correspondante est obtenue avec un très bon rendement de 85 % (Schéma 96).

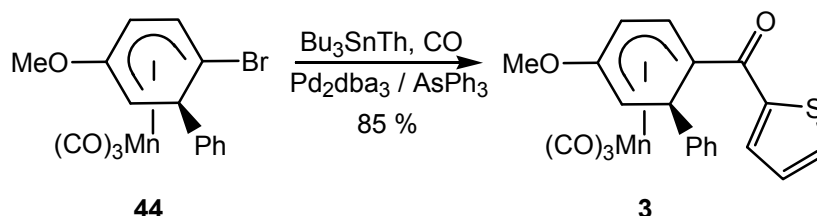


Schéma 96. Réaction de Stille sous atmosphère de CO sur un complexe bromé.

L'étude des couplages pallado-catalysés n'a pas été poursuivie dans la série des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$: la réaction test réalisée montre une réactivité tout à fait comparable à celle des complexes analogues chlorés, dont le comportement vis-à-vis des réactions pallado-catalysées est quant à lui bien connu.²³

2.3. Echange brome-lithium sur les complexes $(\eta^5\text{-bromocyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$

La formation d'un anion lithié par échange brome-lithium constituerait dans le cadre de complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ une voie alternative à la déprotonation du système cyclohexadiényle par le *n*-BuLi et permettrait d'élargir les positions accessibles à la fonctionnalisation.

2.3.1. Mise au point des conditions opératoires

Les premiers essais d'échanges brome-lithium ont été entrepris sur le complexe *ortho*-disubstitué **40**, porteur d'un atome de brome en position C¹. Dans un premier temps, le *n*-BuLi est additionné à une solution refroidie à -78°C du complexe **40** dans le THF, puis un piégeage électrophile par CH₃OD est réalisé. L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel montre alors la formation de trois complexes **47**, **48** et **49** dans un rapport 1/5/2 (Schéma 97).

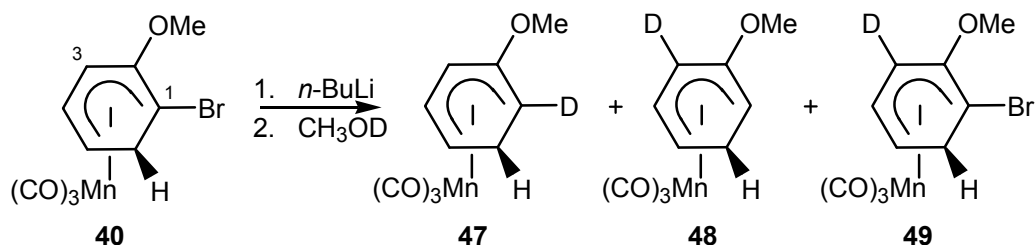


Schéma 97. Echange brome-lithium suivi du piégeage par CH₃OD.

Si le complexe **47** correspond bien au piégeage de l'anion lithié formé après l'échange brome-lithium, la formation des complexes **48** et **49** est plus inattendue : le complexe **48** est certainement formé par isomérisation de l'anion lithié issu de l'échange brome-lithium sur le complexe **40** suivie du piégeage par CH₃OD et le complexe **49** formé par piégeage de l'anion lithié dû à la déprotonation de **40** (Schéma 98).

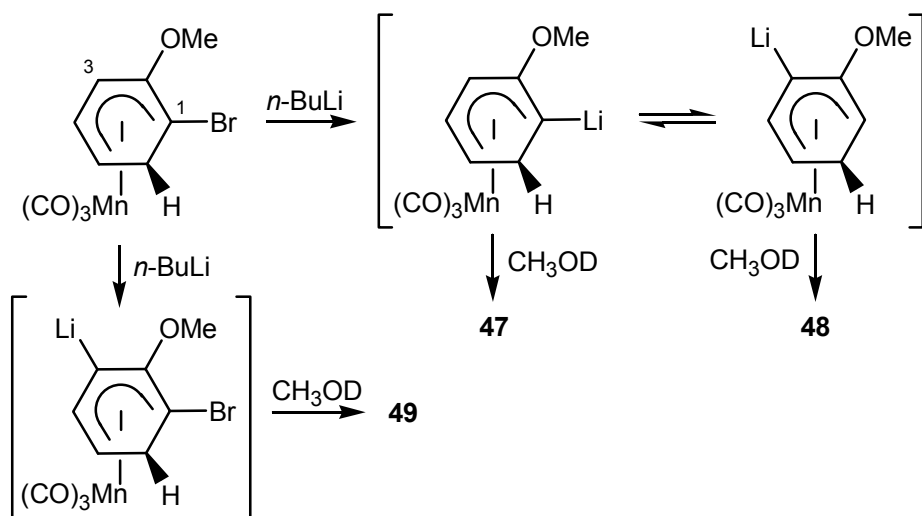


Schéma 98. Mécanismes de formation des complexes deutériés **47**, **48** et **49**.

Pour pallier ces difficultés, l'addition *inverse* des réactifs a été réalisée : une solution du complexe **40** dans le THF est ajoutée lentement à un excès de *n*-BuLi, à -78°C dans le THF. Après 10 minutes d'agitation, CH₃OD est ajouté. Après traitement, seul le complexe **47** est obtenu avec un rendement de 94 %.

L'addition du complexe *dans* un excès de *n*-BuLi permet d'avoir toujours le complexe bromé en défaut par rapport à l'organolithien, ce qui permet d'éviter la déprotonation et de limiter l'isomérisation

conduisant aux complexes **48** et **49**. Elle doit être réalisée lentement et la solution relativement diluée afin de minimiser ces réactions compétitives.

Ces conditions mises au point, l'extension de cette méthodologie à d'autres dérivés bromés et à d'autres électrophiles, a pu être mise en œuvre.

2.3.2. Généralisation aux autres complexes

La méthodologie a alors été appliquée aux différents complexes η^5 bromés issus des complexes $(\eta^6\text{-bromoanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ en piégeant l'anion lithié formé par différents électrophiles.

2.3.2.1. Complexes *ortho*-disubstitués

Le complexe **40**, mis à réagir dans les conditions opératoires établies précédemment, conduit après échange brome-lithium à l'anion lithié correspondant, lequel est piégé par ajout de diméthylformamide (DMF) ou de chloroformiate d'éthyle (ClCO_2Et). Après lente remontée à température ambiante, deux complexes régioisomères sont à chaque fois obtenus et leur abondance relative dépend de la nature de l'électrophile : piégé par ClCO_2Et , le complexe lithié issu de **40** conduit aux complexes **50** et **51** dans un rapport 7/1 et avec un rendement de 72 %, alors que le piégeage par le DMF donne les complexes **52** et **53** dans un rapport 1/1, avec 79 % de rendement (Schéma 99).

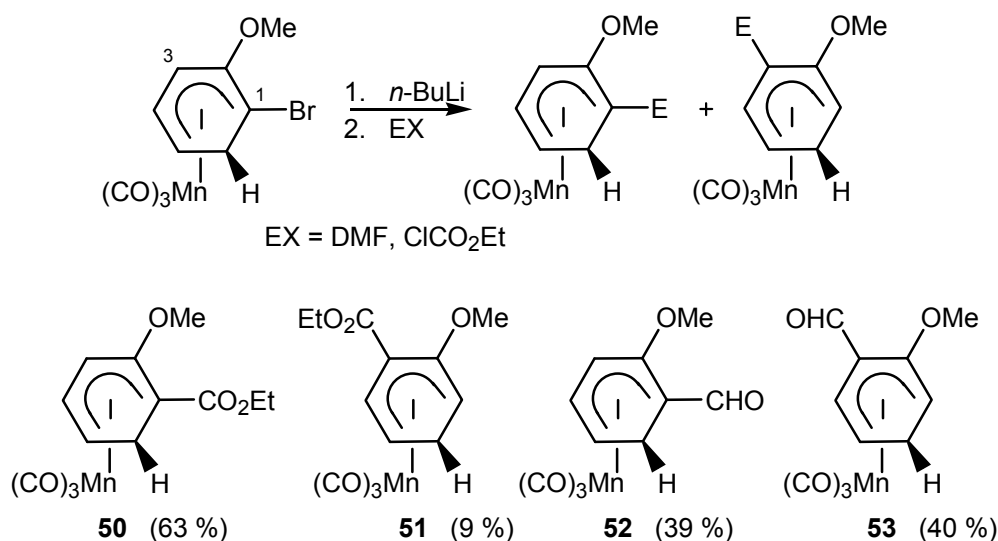


Schéma 99. Séquence échange brome-lithium et piégeage électrophile sur le complexe **40**.

Si l'addition inverse ne suffit pas ici pour empêcher totalement l'isomérisation de l'anion lithié, elle permet cependant d'éviter complètement la déprotonation compétitive par le $n\text{-BuLi}$. La présence de beaucoup de produits d'isomérisation pour le DMF, très peu pour ClCO_2Et et pas du tout pour CH_3OD montre que ce processus est lent et qu'il se fait parallèlement au piégeage électrophile, lors de la remontée à température ambiante.

Le complexe **52** constitue le tout premier exemple de complexe substitué par un groupe formyle en position C¹ du système cyclohexadiényle, la simple déprotonation par le *n*-BuLi se révélant infructueuse sur les extrémités du ligand cyclohexadiényle, même en présence de TMEDA.

2.3.2.2. Complexes *mé*ta-disubstitués

L'isomérisation pouvant être due à un effet de proximité du groupe méthoxy, la séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par un électrophile, a été appliquée aux complexes *mé*ta-disubstitués **41** et **43**. Après addition du complexe dans une solution de *n*-BuLi à -78 °C, l'anion lithié formé réagit avec le DMF ou avec ClCO₂Et, conduisant aux complexes correspondants substitués, **54**, **55**, **56** et **57** substitués en position C⁴ avec des rendements allant de 55 à 82 % (Schéma 100).

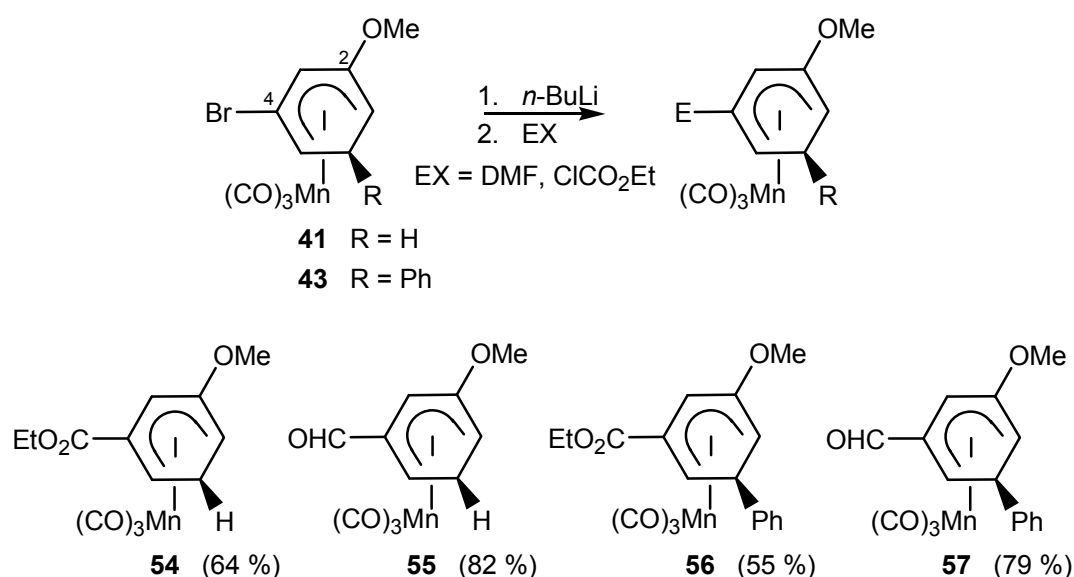


Schéma 100. Séquence échange brome-lithium et piégeage électrophile sur les complexes **41** (R = H) et **43** (R = Ph).

Dans tous les cas, les complexes obtenus sont *mé*ta-disubstitués et aucun régioisomère n'est détecté dans le brut réactionnel ce qui démontre clairement que l'isomérisation de l'anion est due à la présence du groupe méthoxy en *ortho* de l'atome de lithium.

Ces complexes constituent les premiers exemples d'une fonctionnalisation en *mé*ta du groupe méthoxy : en effet, ce groupe *ortho* directeur oriente la déprotonation par le *n*-BuLi sur la position C³ du ligand cyclohexadiényle, ne conduisant après piégeage électrophile qu'à des complexes *ortho*-disubstitués. Ici la substitution se fait de façon rapide et efficace et la position C³ reste disponible pour une éventuelle fonctionnalisation ultérieure.

2.3.2.3. Complexes *para*-disubstitués

Pour conclure l'étude la série, les complexes **42** et **44** ont également subi la séquence échange brome-lithium par le *n*-BuLi (addition inverse dans un excès d'organolithien) suivie du piégeage par le

DMF ou ClCO_2Et et les complexes substitués correspondants **58**, **59**, **60** et **61** ont été isolés avec des rendements allant de 54 à 81 % (Schéma 101).

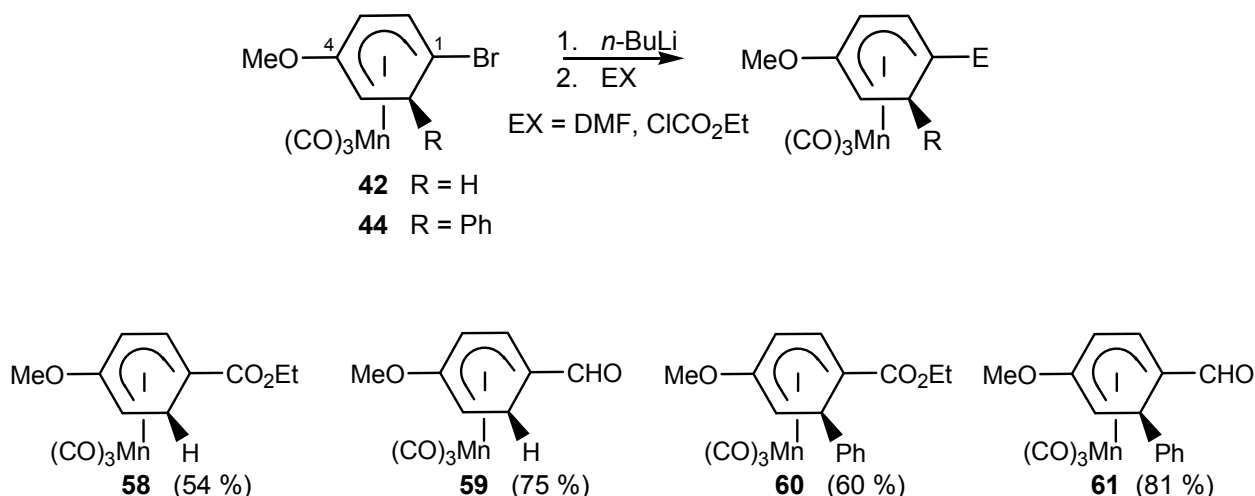


Schéma 101. Séquence échange brome-lithium et piégeage électrophile sur les complexes **42** (R = H) et **44** (R = Ph).

A l'instar des complexes *méta*-disubstitués, aucune trace de complexes régioisomères issus d'une éventuelle isomérisation ou d'une déprotonation n'est détectée.

L'utilisation des complexes bromés *para*-disubstitués permet donc la fonctionnalisation de complexes en *para* de groupes *ortho* directeurs. Une fois de plus, la synthèse de complexes formylés sur une extrémité du système cyclohexadiényle, inédits, est réalisée de façon rapide et efficace. De plus, si la formation de complexes substitués par une fonction ester non aromatique sur une extrémité du système cyclohexadiényle a déjà été décrite,²³ c'est la première fois que de tels complexes sont préparés et isolés avec des rendements satisfaisants.

Des monocristaux du complexe **61** ont pu être préparés par diffusion mutuelle d'éther de pétrole et d'éther diéthylique et ont été soumis à l'analyse radiocristallographique (Figure 24).

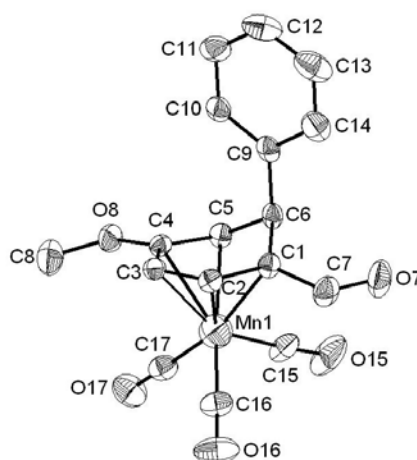


Figure 24. Structure radiocristallographique du complexe **61** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Les cinq atomes de carbone C^i ($i = 1$ à 5) forment, comme attendu, un plan et l'angle dièdre constitué de celui-ci et du plan $[C^5C^6C^1]$ est de 43° . Le groupe formyle est quasiment dans le plan du ligand cyclohexadiényle (la déviation est de $5,2^\circ$), l'atome d'oxygène étant dirigé vers le carbone sp^3 , ce qui est en accord avec les modélisations effectuées précédemment (partiel, chapitre I, section 3.2.1.). Les liaisons Mn-CO éclipsent les atomes de carbone C^2 , C^4 et C^6 .

Cette structure constitue la première structure radiocristallographique d'un complexe formylé en position C^1 du système cyclohexadiényle et permet une validation expérimentale des particularités structurales déterminées lors de la modélisation théorique de ces complexes.

Enfin, la méthodologie de formation de complexes organomanganeux (deuxième partie, chapitre I, section 2.) a également été appliquée aux anions formés par échange brome-lithium. Ainsi, l'anion lithié du complexe **44** est formé par addition dans une solution de n -BuLi à -78°C dans le THF puis la transmétallation est réalisée grâce au ate complexe $MnCl_4Li_2$. Après addition de $ThCOCl$ en présence d'une quantité catalytique de $Fe(acac)_3$, la cétone **3** est obtenue avec un rendement de 88% (Schéma 102).

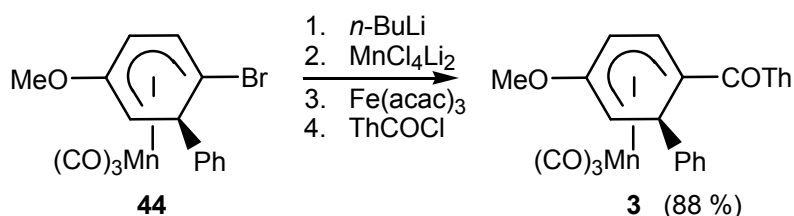


Schéma 102. Séquence échange brome-lithium, transmétallation et piégeage par $ThCOCl$.

D'autres réactions sur l'anion lithié sont donc possibles avant de réaliser l'étape de piégeage électrophile. L'application de la séquence lithiation, transmétallation et piégeage par un chlorure d'acyle développée pour la préparation de cétones aromatiques le montre.

La position du groupe méthoxy par rapport à l'atome de brome semble déterminer l'éventuelle isomérisation de l'anion formé : si le groupe MeO est adjacent au site lithié, elle se fait, alors que si le groupe est plus éloigné (comme en *para*), ce n'est plus le cas. Le groupe méthoxy joue donc le rôle de *relai* pour l'isomérisation d'un complexe lithié en un autre : s'il est trop éloigné, l'anion lithié est stable et ne s'isomériser pas. L'ajout de n -BuLi à une solution des complexes **42** ou **44** provoque par conséquent l'échange brome-lithium et la formation des espèces nucléophiles. Le piégeage par le DMF conduit aux complexes **59** et **61** avec des rendements tout à fait comparables à ceux obtenus en addition *inverse* (respectivement 77 et 80 %). La méthode d'addition *inverse* est donc nécessaire dans le cas du complexe *ortho*-disubstitué et conservée par précaution dans le cas des complexes *méta*-disubstitués. Elle est par contre superflue pour les complexes *para*-disubstitués.

2.3.3. Conclusions

La séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par un électrophile est donc une méthode rapide et efficace de fonctionnalisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})Mn(CO)_3$. La formation du

nucléophile lithié se fait de façon quantitative en quelques minutes par un excès de *n*-BuLi en addition inverse et sans aucun additif. Le piégeage par un électrophile permet d'accéder à de nouveaux complexes de façon régiosélective dans le cas de complexes *mé*ta et *para*-disubstitués. Le processus, pris dans son ensemble, revient à une substitution électrophile de l'atome de brome du complexe et ignore les propriétés *ortho* directrices des substituants du cycle. Cette méthodologie est à ce jour la seule voie d'obtention de complexes formylés en position C¹ du ligand.

3. Applications

3.1. Retour sur la modélisation des complexes (η^5 -formylcyclohexadiényl)Mn(CO)₃

3.1.1. Cadre de l'étude

La modélisation effectuée au chapitre I (partie II) se base sur l'optimisation de la géométrie des trois complexes modèles **28**, **29** et **30**, substitués en *exo* par un atome d'hydrogène et sur l'étude des propriétés électroniques de ces structures. D'un point de vue expérimental, les complexes analogues substitués en *exo* par un groupe phényle sont aisément accessibles par lithiation du complexe **18** en présence de TMEDA, suivie du piégeage par le DMF et d'une lente remontée à température ambiante. Les complexes **62** et **63**, respectivement formylés sur les positions C² et C³, sont obtenus dans un rapport 4/1 avec un rendement de 66 % (Schéma 103).¹⁷⁰

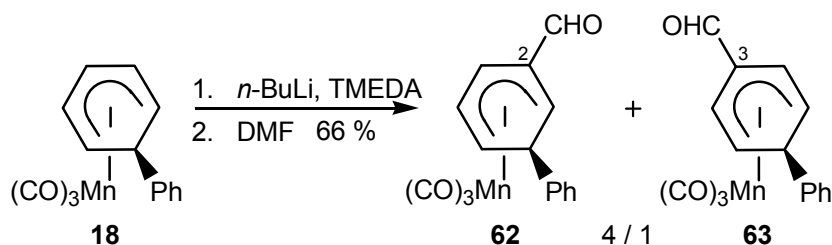


Schéma 103. Préparation des aldéhydes substitués en C² et en C³.

Si les données physico-chimiques mesurées pour les complexes **62** et **63** sont en accord avec celles déterminées par la modélisation, l'impossibilité de préparer le dernier complexe de la série (formylé en position C¹) empêchait jusqu'ici la validation globale de l'analyse de la conjugaison du groupe formyle au ligand cyclohexadiényle.

La séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par le DMF permet de pallier ce manque.

3.1.2. Préparation du complexe (η^5 -1-formylcyclohexadiényl)Mn(CO)₃

La synthèse de ce complexe est réalisée à partir du complexe silylé **45**, bromé en position C¹ du système cyclohexadiényle et issu du complexe (η^6 -*mé*ta-triméthylsilylbromobenzène) **37**. Engagé dans la séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par le DMF, il conduit à la formation d'un

unique complexe **64**, substitué en position C¹ par un groupe formyle, avec un rendement de 66 %. La protodésilylation de ce complexe est alors effectuée par addition de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) dans le THF. Le complexe (η^5 -1-formylcyclohexadiényle)Mn(CO)₃ **65** est isolé avec un rendement de 62 % (Schéma 104).

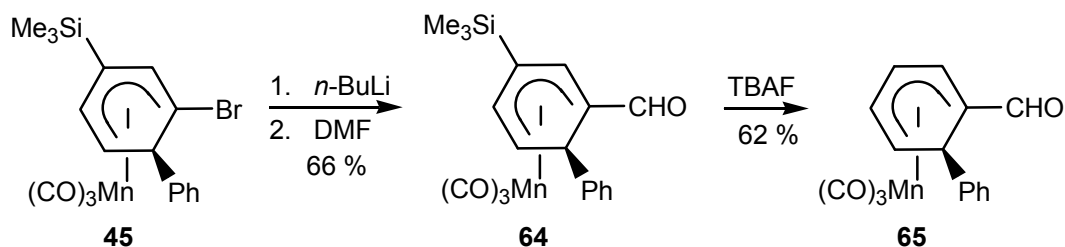


Schéma 104. Formation du complexe (η^5 -1-formylcyclohexadiényle)Mn(CO)₃.

L'addition du *n*-BuLi est réalisée de façon classique : une solution de l'organolithien est ajoutée au complexe **45** dissous dans le THF, puis le DMF est ajouté. Seul le complexe **64** est obtenu et aucun complexe issu d'une éventuelle isomérisation de l'anion lithié intermédiaire n'est détecté.

Cependant, le comportement de cet anion lithié n'est pas encore très bien compris. En effet, la synthèse du complexe **64** a également été envisagée en inversant l'ordre des étapes de formylation et de protodésilylation : le complexe **45** a d'abord réagi avec le TBAF pour donner le complexe **66**, bromé en position C¹ du ligand cyclohexadiényle, avec un rendement de 92 %. Après addition de *n*-BuLi puis piégeage par le DMF, aucun produit de substitution de l'atome de brome n'est détecté et le produit de départ n'est recouvré qu'à hauteur de 20 % de la masse initialement engagée (Schéma 105).

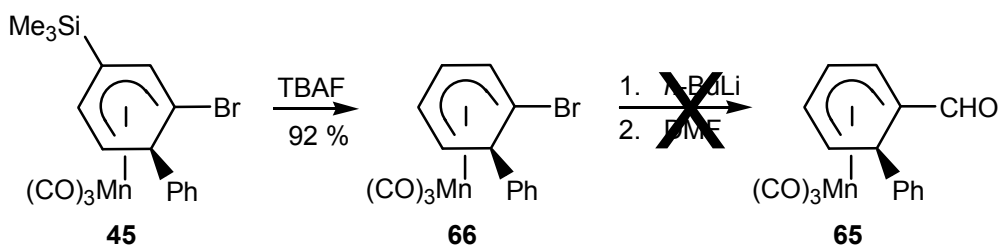


Schéma 105. Tentative de formation du complexe (η^5 -1-formylcyclohexadiényle)Mn(CO)₃.

Cette dégradation inattendue n'a pas pu être expliquée mais elle illustre le fait que les facteurs stabilisant les complexes lithiés sont encore mal connus.

Ce complexe **65** préparé, la confrontation aux modélisations théoriques est à présent envisageable sur l'ensemble de la série des complexes (η^5 -formylcyclohexadiényle)Mn(CO)₃.

3.1.3. Confrontation aux modélisations théoriques

La série des complexes (η^5 -formylcyclohexadiényle)Mn(CO)₃ a été modélisée à la section 3.2. du chapitre I, dans le cas de complexes modèles **28**, **29** et **30** substitués par un atome d'hydrogène en

exo. Les géométries des différentes structures ont été optimisées et les énergies relatives des différents régioisomères dans leur conformation de plus basse énergie déterminées (Figure 25).

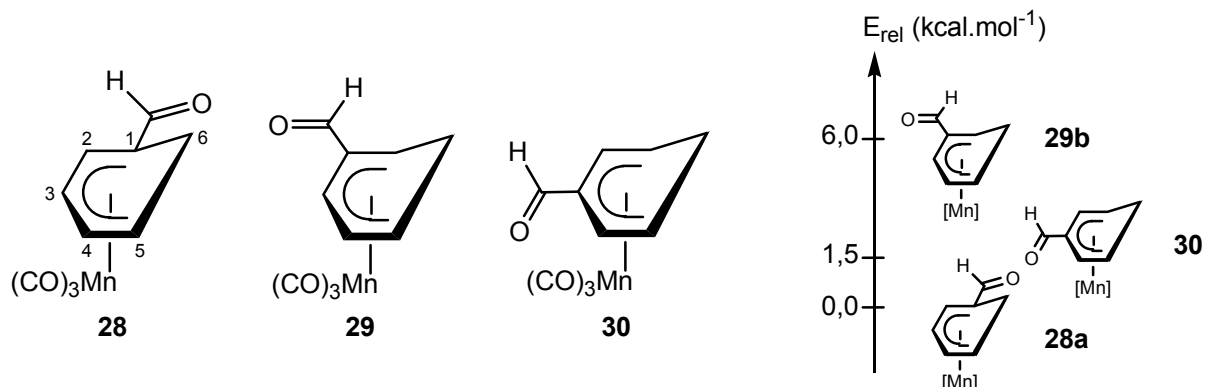


Figure 25. Structures modélisées et énergies relatives des différents régioisomères.

Ainsi il a été montré que dans la conformation de plus basse énergie du complexe modèle **28**, formylé en position C¹ la liaison CO du groupe formyle est dirigée vers l'atome de carbone sp³, ce qui a été expérimentalement constaté lors de l'analyse radiocristallographique du complexe **61** (voir la section 2.3.2.3. de ce chapitre).

De plus, dans le cas de la modélisation des cétones (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃, les nombres d'ondes de vibration d'élongation du groupe COTH se sont montrés de bonnes jauges de l'intensité de la conjugaison entre le groupe COTH et le ligand cyclohexadiényle. Cette analyse a été appliquée à la série des aldéhydes, mais s'est heurtée à l'impossibilité de préparer le complexe formylé en position C¹ du ligand. Grâce aux échanges brome-lithium, l'analyse peut être achevée par l'enregistrement du spectre IR du complexe **65** (Tableau 8).

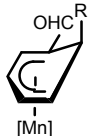
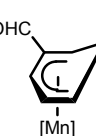
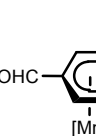
					
R = Ph	$\sigma_{\text{exp}}(\text{CHO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1672	1710	1683	} $\Delta\sigma \# 80 \text{ cm}^{-1}$
R = H	$\sigma_{\text{calc}}(\text{CHO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1751	1792	1760	

Tableau 8. Comparaison des nombres d'ondes des vibrations d'élongation du groupe formyle CHO.

La valeur mesurée pour le complexe **65** (1672 cm⁻¹) est parfaitement en accord avec celles mesurées pour les complexes modèles **62** et **63** mais également avec les données estimées par la modélisation. En effet, si les valeurs calculées sont toujours surestimées (il faut rappeler qu'elles sont rapportées sans application d'un coefficient correctif), l'écart entre ces valeurs calculées et celles mesurées expérimentalement est quasiment égal à 80 cm⁻¹.

La valeur des nombres d'ondes de vibration d'élongation CHO permettant de jauger la conjugaison au sein des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ formylés, la conclusion apportée à la section 2.3.2.3. est validée par l'analyse IR du complexe **65** : la substitution en position C¹ apporte la

meilleure conjugaison au système cyclohexadiényle, suivie de peu par la substitution en position C². Enfin, la position C² est clairement la moins conjuguée.

3.2. Préparation de complexes bimétalliques manganèse-fer

3.2.1. Formation d'alcools (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ dérivés du thiophène

Lors du développement des échanges brome-lithium, la préparation d'alcools "benzyliques" (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ a été réalisée par piégeage de l'anion lithié par un aldéhyde. La formation de tels alcools a été étudiée précédemment par réduction des cétones correspondantes (deuxième partie, chapitre I, section 1.).

Ainsi l'anion lithié du complexe **44**, formé par échange brome-lithium, réagit avec ThCHO pour conduire à l'alcool **4** correspondant avec un rendement de 71 % (Schéma 106).

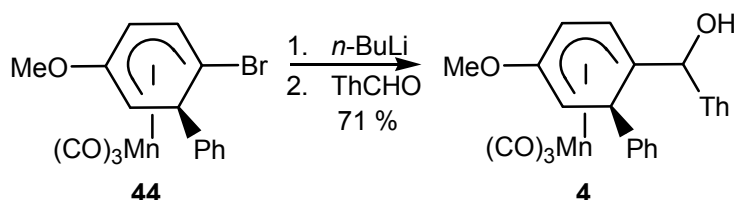


Schéma 106. Préparation diastéréosélective d'un alcool (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃

L'analyse du brut réactionnel montre que l'alcool **4** est présent sous la forme d'un unique diastéréomère, celui obtenu minoritairement par la réduction de la cétone **3** par NaBH₄. La structure radiocristallographique du diastéréomère obtenu majoritairement lors de cette réduction ayant été obtenue (partie II, chapitre I, section 1.4.), il est possible d'en déduire la structure de l'unique alcool **4** obtenu à partir du complexe **44** (Figure 26).

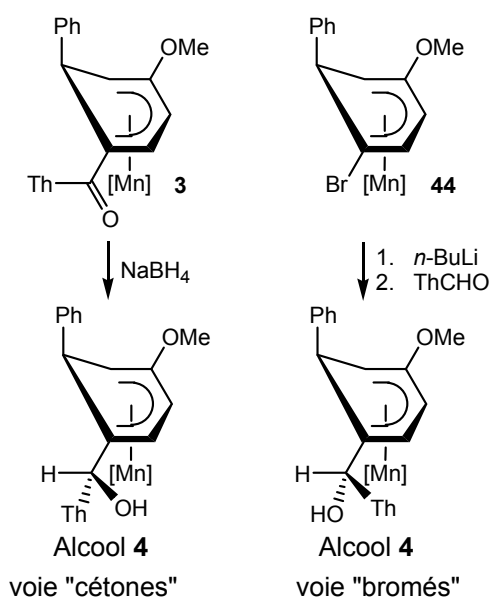


Figure 26. Alcools **4** produits par les voies "cétones" (diastéréomère majoritaire) et "bromés" (unique diastéréomère).

Cette réaction est donc totalement diastéréosélective et il est intéressant de pouvoir préparer ce diastéréomère particulier, puisqu'il est produit minoritairement par la réduction de la cétone correspondante.

Cette synthèse d'alcools diastéréosélective a alors été appliquée à la préparation de complexes bimétalliques par piégeage de l'anion lithié par le ferrocénaldéhyde.

3.2.2. Formation d'alcools (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ dérivés du ferrocène

La préparation de complexes bimétalliques Mn-M (M = Cr, Fe, W) a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire, ces complexes étant reconnus d'intérêt dans le domaine de l'optique non linéaire.^{197,198,199,200} La structure de ces complexes est toujours la même : deux centres métalliques dont les système π sont reliés par l'intermédiaire d'un groupe conjugué, appelé espaceur (Figure 27).

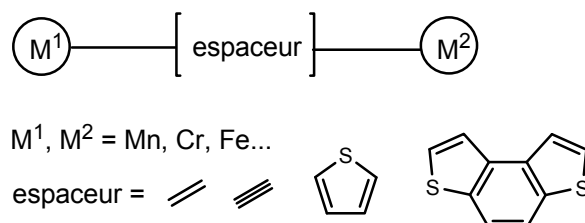


Figure 27. Morphologie générale des complexes bimétalliques.

Les groupes espaceurs permettent la délocalisation électronique sur l'ensemble de la structure bimétallique et sont en général constitués d'une combinaison de groupes insaturés comme des liaisons multiples carbone-carbone ou des groupes aromatiques comme des thiophènes ou des benzodithiophènes.

Or les alcools en α d'un noyau ferrocényle sont connus pour être précurseurs de carbocations stables,^{201,202,203} au sein desquels le site carbocationique participe, *via* son orbitale p vacante, à la délocalisation électronique. Ces édifices ont ainsi pu faire l'objet d'études spectrophotométriques ou électrochimiques.²⁰⁴ La préparation de nouveaux complexes bimétalliques manganèse-fer a alors été envisagée en appliquant la séquence échange brome-lithium et piégeage par le ferrocénaldéhyde à la préparation de tels alcools précurseurs de carbocations.

Les complexes *para*-disubstitués **42** et **44** ont ainsi été mis à réagir avec le *n*-BuLi à -78°C dans le THF, puis l'anion lithié formé par échange brome-lithium a été piégé par le ferrocénaldéhyde.

¹⁹⁷ Prim, D. ; Andrioletti, B. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Couty, F. *Tetrahedron* **2004**, 60, 3325

¹⁹⁸ Jacques, B. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Stephenson, G. R. *Organometallics* **2004**, 23, 184

¹⁹⁹ Schouteeten, S. ; Jacques, B. ; Auffrant, A. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Stephenson, G. R. *Organometallics* **2004**, 23, 4308.

²⁰⁰ Li, M. ; Riache, N. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. ; Bossi, A. ; Rigamonti, C. ; Licandro, E. *Synthesis* **2007**, 2, 277.

²⁰¹ Lopez, J. L. ; Tarraga, A. ; Espinosa, A. ; Desamparados Velasco, M. ; Molina, P. ; Lloveras, V. ; Vidal-Gancedo, J. ; Rovira, C. ; Veciana, J. ; Evans, D. J. ; Wurst, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1815-1826.

²⁰² Garabatos Perera, J. R. ; Wartchow, R. ; Butenschön, H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3541-3549.

²⁰³ Dyker, G. ; Hagel, M. ; Muth, O. ; Schirmacher, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2134-2144.

²⁰⁴ Shoji, T. ; Higashi, J. ; Ito, S. ; Toyota, K. ; Iwamoto, T. ; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5948-5952.

Le complexe **42**, substitué en *exo* par un atome d'hydrogène conduit à la formation de deux alcools **67** diastéréomères, dans un rapport 2,5/1 et avec un rendement de 68 % alors que le complexe **44**, substitué en *exo* par un groupe phényle donne l'alcool **68** avec un rendement de 90 %, sous la forme d'un unique diastéréomère (Schéma 107).

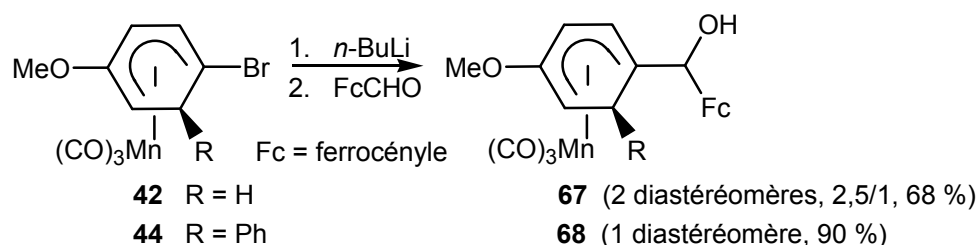


Schéma 107. Formation des complexes alcools en α du groupe ferrocényle.

La différence de comportement entre les complexes **42** et **44** est certainement due à une différence d'encombrement stérique au niveau de l'atome de carbone sp^3 : dans **42**, l'atome d'hydrogène génère moins de contraintes d'approche de l'aldéhyde que le groupe phényle. Le complexe **42** conduit donc à deux diastéréomères **67**, correspondant à l'addition de l'anion lithié sur les deux faces du ferrocénaldéhyde, alors que l'anion du complexe **44** ne s'additionne que sur l'une des deux faces de ce dernier. Ceci a également été remarqué lors du piégeage de l'anion par ThCHO .

Ces alcools préparés, leur conversion en carbocations par déshydratation a été entreprise.

3.2.3. Déshydratation des alcools $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ dérivés du ferrocène

La déshydratation des alcools en α d'un groupe ferrocényle peut être réalisée par l'action de l'acide tétrafluoroborique sous forme de ate complexe avec le diméthyléther $(\text{HBF}_4 \cdot \text{OMe}_2)^{203}$ ou par CPh_3BF_4 .²⁰² Dans un premier temps, leur réactivité vis-à-vis du complexe **68** a été testée.

La réaction entre le complexe **68** et $\text{HBF}_4 \cdot \text{OMe}_2$ conduit à l'apparition instantanée d'une forte coloration bleu nuit. Au bout de 15 min d'agitation à température ambiante, la réaction est totale et le complexe cationique **69** est isolé quantitativement sous forme de sel de tétrafluoroborate après précipitation par ajout de diéthyléther.

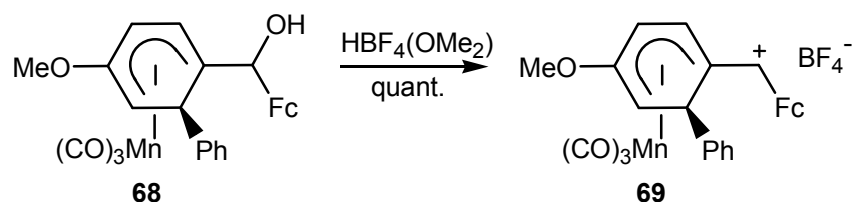


Schéma 108. Formation du carbocation **69** par déshydratation de l'alcool **68**.

Ce complexe **69** est également obtenu quantitativement par réaction entre **68** et CPh_3BF_4 , à température ambiante dans le dichlorométhane.

Cet exemple constitue le premier exemple d'un complexe carbocationique bimétallique manganèse-fer stable. Cependant, la réactivité particulière des alcools "benzyliques" (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ en α de noyau thiophényle a déjà fait l'objet d'études au laboratoire. Le passage par un intermédiaire réactionnel carbocationique comme **69** a ainsi été supposé pour interpréter certains réarrangements observés dans ces complexes lorsqu'ils sont mis à réagir avec CF₃CO₂H²⁰⁵ ou (CF₃CO)₂O.²⁰⁶

Il est intéressant de remarquer que le complexe **69** est relativement stable : conservé au congélateur, il reste intact des semaines durant.

Des monocristaux du complexe cationique **69** ont été obtenus par diffusion mutuelle d'éther diéthylique et d'acétone, et ont été soumis à l'analyse radiocristallographique (Figure 28).

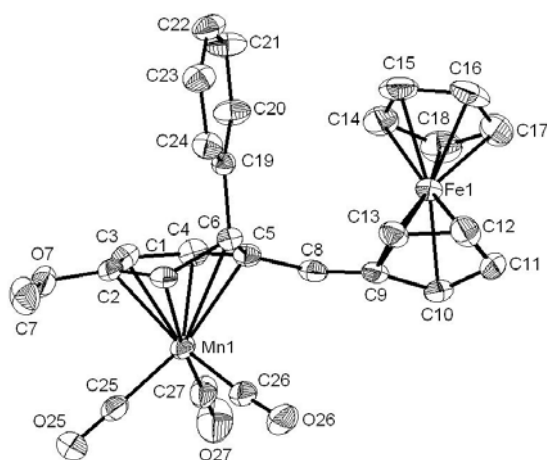


Figure 28. Structure radiocristallographique du complexe **69** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Comme il est courant dans les complexes contenant un motif (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃, les cinq atomes de carbone Cⁱ (i = 1 à 5) forment un plan, l'angle dièdre formé par celui-ci et le plan [C⁵C⁶C¹] est de 31°.

Les deux entités métalliques se situent de part et d'autre du système π , lequel est quasiment plan (moins de 4° de variation entre le système cyclohexadiényle et le plan du groupe ferrocényle).

La conformation du groupe phényle est inhabituelle : au lieu d'être placé dans le plan bissecteur du ligand cyclohexadiényle, il est orienté selon la liaison C⁵-C⁶, certainement pour minimiser les interactions stériques avec le groupe ferrocényle.

Enfin, l'examen des liaisons Mn-Cⁱ (i = 1 à 5) est intéressant. Contrairement à ce qui a été constaté dans la majorité des complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃, la liaison Mn-Cⁱ la plus courte n'est pas la liaison Mn-C³ mais la liaison Mn-C⁴ (Tableau 9).

²⁰⁵ Cetiner, D. ; Norel, L. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. *Organometallics* **2010** DOI : 10.1021/om100062m.

²⁰⁶ Eloi, A. ; Rose-Munch, F. ; Jonathan, D. ; Tranchier, J. P. ; Rose, E. *Organometallics* **2006**, 25, 4554-4559.

Liaison	Longueur (Å)
Mn-C ¹	2,216 (3)
Mn-C ²	2,238 (3)
Mn-C ³	2,194 (3)
Mn-C ⁴	2,134 (3)
Mn-C ⁵	2,223 (3)
Mn-C ⁸	3,035 (2)

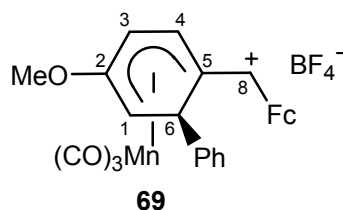


Tableau 9. Numérotation et longueur des liaisons Mn-Cⁱ du complexe **69**.

Cette observation peut être rapprochée de celle réalisée lors de l'analyse radiocristallographique des cétones **3** et **15** (partie II, chapitre I, sections 1.4. et 2.4.), pour lesquelles la présence du groupe conjuguant COT_h sur une position (respectivement C¹ et C³), entraînant une forte délocalisation électronique, modifie drastiquement les propriétés électroniques du ligand et donc les distances Mn-Cⁱ. Les interactions orbitales en jeu entre le ligand cyclohexadiényle et le groupe COT_h ou le groupe CHFC⁺ sont donc de la même nature et les conclusions apportées par l'étude théorique du chapitre I se transposent naturellement à ce complexe cationique.

Enfin, la valeur de la distance Mn-C⁸ (3,035 Å) montre qu'il n'existe aucune interaction entre l'atome de manganèse et ce site cationique.

Cette réaction de déshydratation a alors été appliquée aux complexes diastéréomères **67**. Mis à réagir séparément avec HBF₄·OMe₂ dans le dichlorométhane, tous deux conduisent quantitativement à la formation du complexe cationique **70** sous forme de sel de tétrafluoroborate, après précipitation par ajout de diéthyléther.

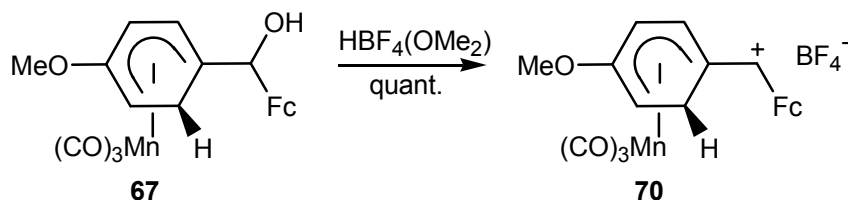


Schéma 109. Formation du carbocation **70** par déshydratation des alcools **67**.

Aucune différence de cinétique n'est observée entre les deux complexes diastéréomères **67** et, à nouveau, le complexe cationique **70** formé est de couleur bleu nuit. A l'instar du complexe **69**, il reste stable de nombreuses semaines s'il est stocké au congélateur.

Ces complexes **69** et **70** sont les premiers exemples de complexes bimétalliques conjugués manganèse-fer, dans lesquels le rôle d'espaceur est joué par un site carbocationique.

Ces complexes cationiques sont potentiellement de puissants électrophiles. Leur réactivité vis-à-vis de quelques nucléophiles a alors été rapidement testée.

3.2.4. Addition de nucléophiles sur les complexes bimétalliques cationiques dérivés du ferrocène

L'étude de la réactivité électrophile des complexes bimétalliques cationiques manganèse-fer vis-à-vis de deux nucléophiles (H_2O et LiAlH_4) a été entreprise sur le complexe **69**.

Hydratation du complexe **69**

Le complexe **69** en suspension dans le THF est mis à réagir avec l'eau et conduit à la formation quantitative de l'alcool **68** sous la forme d'un unique diastéréomère (Schéma 110).

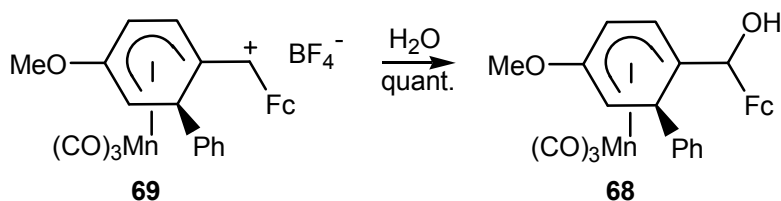


Schéma 110. Hydratation du complexe cationique **69**.

L'obtention d'un alcool sous la forme d'un unique diastéréomère est connue dans le cas de ces systèmes ferrocényles²⁰⁷ : en effet l'eau, nucléophile faiblement encombré, est susceptible de s'additionner sur les deux faces du site carbocationique du complexe **69** mais l'une d'entre elles est fortement encombrée. Cette expérience montre que cette addition ne se fait que d'un seul côté du carbocation et que la structure de celui-ci est relativement figée en solution : si la rotation autour de la liaison $\text{C}^5\text{-C}^8$ était totalement libre, le complexe **68** aurait été obtenu sous la forme de deux diastéréomères et non d'un seul.

Réduction du complexe **69**

L'addition de LiAlH_4 à une suspension du complexe **69** dans le THF à -78°C conduit à la formation du complexe **71** correspondant avec un excellent rendement de 96 % (Schéma 111).

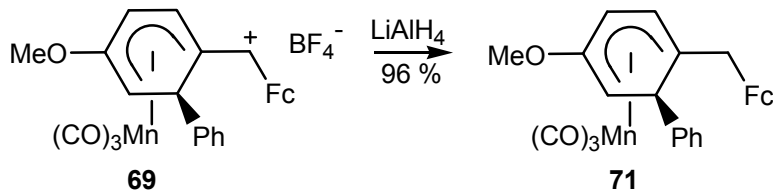


Schéma 111. Addition de LiAlH_4 au complexe cationique **69**.

L'addition de petits nucléophiles comme H_2O ou LiAlH_4 mène donc très efficacement aux complexes neutres correspondants par simple addition sur le site carbocationique. Cependant la réactivité de ces composés bimétalliques Mn/Fe est certainement plus complexe, car l'addition de nucléophiles plus encombrés, comme MeMgCl ou PhMgCl , provoque la disparition du composé **69** mais ne conduit pas

²⁰⁷ Brunner, A. ; Taudien, S. ; Riant, O. ; Kagan, H. B. *Chirality* **1997**, 9, 478-486.

aux produits d'addition sur le site carbocationique. Ces complexes sont actuellement à l'étude au laboratoire afin de mieux comprendre leur réactivité.

La séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par un électrophile s'est révélée être une voie de synthèse générale pour la synthèse de nombreux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ fonctionnalisés. Outre une mise en œuvre aisée, les temps de réactions courts et l'absence d'additif comme la TMEDA en font une technique efficace et complémentaire de la déprotonation par le *n*-BuLi : des complexes substitués en *méta* de groupes *ortho*-directeurs ou issus d'un anion lithié à une extrémité du système cyclohexadiényle ont pu être synthétisés, faisant des complexes bromés des précurseurs de choix pour de nombreuses applications.

Chapitre III

Dédoublment Des Complexes $(\eta^6\text{-Arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$: Principe et Applications

1. Mise au point de la méthode de dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

Si la préparation de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ énantiofériquement purs est bien documentée et a fait l'objet de nombreuses études, le dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ quant à lui n'a jamais pu être réalisé. Seuls deux exemples ont été décrits concernant les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ lorsqu'ils sont fonctionnalisés de façon très précise (par des fonctions aldéhyde ou phosphine) et avec une efficacité dépendant fortement de la nature des substituants du ligand cyclohexadiényle.

La mise au point d'une méthode de dédoublement générale, indépendante de la nature des substituants du système cyclohexadiényle et reposant entièrement sur le caractère électrophile des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, a pu être réalisée.

1.1. Principe général du dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

1.1.1. Genèse

L'addition de nucléophiles stabilisés sur des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ est à l'origine du développement de cette technique de dédoublement.²² Il a ainsi été montré que l'addition d'anions issus d' α -halogénoesters conduit à la formation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondants, mais que ceux-ci sont particulièrement instables en présence de traces d'acide. Traité par le mélange $\text{HPF}_6 / \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ initiaux sont récupérés (Schéma 112).

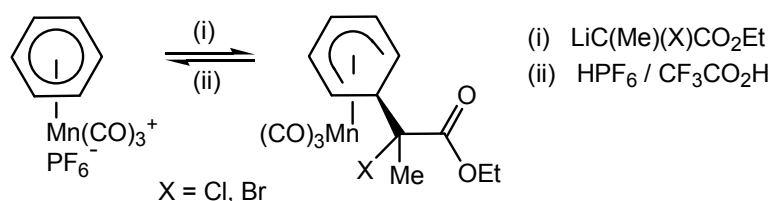


Schéma 112. Addition d'un carbanion stabilisé sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et réaromatisation par traitement acide.

Cette expérience montre que l'addition du carbanion stabilisé est irréversible, mais qu'en solution le complexe $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ peut donner son complexe η^6 parent et le carbanion correspondant protoné. L'utilisation de HPF_6 permet ainsi d'apporter l'anion polarisable et très faiblement nucléophile nécessaire à sa stabilisation (Schéma 113).

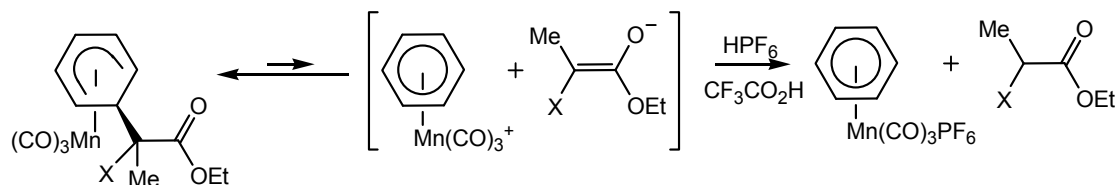


Schéma 113. Principe de la réaromatisation en présence d'un mélange d'acides forts.

Cette réaction, concernant uniquement les carbanions stabilisés, constitue une nouvelle méthode de réaromatisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$. Cependant, son intérêt synthétique est *a priori* extrêmement restreint : en effet, elle ne concerne que les complexes issus de l'addition de carbanions stabilisés. La présence de fonctions π -acceptrices (inhérentes aux carbanions stabilisés) rend impossible l'application de nombreuses méthodes de fonctionnalisations, comme la lithiation par déprotonation ou par échange brome-lithium. D'un point de vue purement synthétique, cette réaromatisation n'est donc pas intéressante et le passage par un complexe porteur d'un atome par un atome d'hydrogène en *exo* du fragment métallique, compatible avec la totalité des voies de fonctionnalisation et pouvant être réaromatisé efficacement par CPh_3BF_4 , reste la stratégie de préparation de nouveaux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ la plus efficace.

Cependant dans ce cas, il est possible d'ajouter un carbanion *chiral* énantiomériquement pur aux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, ouvrant la voie au dédoublement de ces complexes cationiques.

1.1.2. Principe de la méthode de dédoublement

Comme il a été vu auparavant, l'addition d'un nucléophile *achiral* sur un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ mono ou disubstitué est susceptible de conduire à la formation de complexes chiraux (première partie, chapitre II, section 2.3.). Si l'addition d'un réactif achiral mène alors à un mélange racémique, composé de complexes énantiomères dont la quasi-totalité des propriétés physicochimiques sont identiques, l'addition d'un nucléophile *chiral* énantiomériquement pur donne des complexes diastéréomères, de propriétés différentes et *a priori* séparables physiquement.

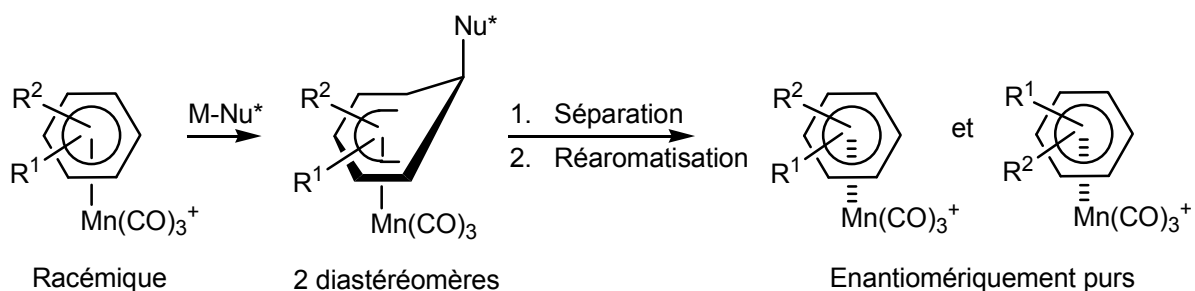


Schéma 114. Principe de la méthodologie de dédoublement par addition d'un nucléophile chiral.

Si le nucléophile additionné peut être éliminé et le complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ recouvré, cette méthodologie ouvre la voie à une technique de dédoublement générale des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, basée exclusivement sur le caractère intrinsèquement électrophile de ces complexes et non sur les fonctions qu'ils comportent (Schéma 114).

Si le principe général de cette méthode de dédoublement paraît simple, les deux étapes qu'elle comprend restent à développer : la copule chirale doit être judicieusement choisie, de telle sorte que les complexes diastéréomères formés soient stables et séparables par chromatographie et la réaromatisation doit être revue afin d'éviter des conditions aussi dures que celles mettant en œuvre $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ / HPF_6 .

1.1.3. Critères de choix de la copule chirale

La copule chirale utilisée pour le dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ doit donc répondre aux critères suivants :

- elle doit contenir une fonction π -acceptrice et être énoisable afin d'en permettre l'addition et l'élimination.
- elle doit être disponible sous forme énantiomériquement pure. En effet, dans le meilleur des cas, l'excès énantiomérique des complexes ayant subi le dédoublement, est le reflet direct de l'énantiopureté de la copule utilisée.
- dans la mesure du possible, elle ne doit pas conduire à la création d'un nouveau centre stéréogène afin de limiter la multiplication des stéréoisomères, chaque nouveau centre stéréogène formé doublant le nombre de diastéréomères créés.

1.2. Choix de la copule chirale

Le développement de la méthodologie de dédoublement a été entièrement mené sur le complexe $(\eta^6\text{-méta-méthylanisole})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ **72**, formé par complexation directe de l'arène libre par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ / AgBF_4 . En effet, ce complexe *méta*-disubstitué subit l'addition d'un nucléophile de façon totalement régiosélective en *méta* des groupes méthyle et méthoxy.

1.2.1. Premiers essais

Dans un premier temps, les esters méthyliques dérivés du (*R*)-phényléthanol, du (-)-menthol et de la (*S*)- α -méthylbenzylamine ont été considérés. Les énoles de lithium de ces dérivés acétylés, formés par réaction avec le diisopropylamidure de lithium (LDA), ont été additionnés sur le complexe **72**, conduisant à la formation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ *exo* substitués correspondants (Schéma 115).

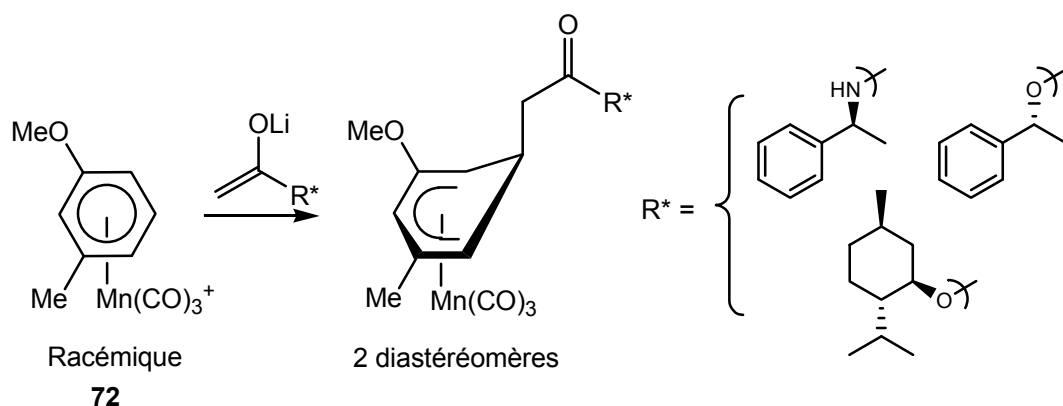


Schéma 115. Addition d'énolates d'esters et d'amides chiraux.

Pour chacun de ces dérivés acétylés, deux complexes diastéréomères sont obtenus, l'addition se faisant en *méta* des deux substituants de l'arène. Cependant, analysés par chromatographie sur couche mince (CCM), ils présentent exactement le même rapport frontal, quels que soient l'éluant et le type de gel utilisé pour la plaque. De plus, l'étude RMN ^1H montre que les signaux ne sont que très faiblement différenciés, aboutissant à la formation de massifs mal résolus et non de signaux bien séparés.

Il semblerait que les environnements des deux diastéréomères soient trop semblables pour induire des différences de propriétés physicochimiques exploitables. Ceci pourrait être expliqué par le fort éloignement séparant le ligand cyclohexadiényle des centres stéréogènes : les complexes étant par conséquent très fluxionnels, la seule différence de chiralité planaire ne suffit pas à différencier les diastéréomères.

Afin de réduire cette distance et de rendre les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn(CO)}_3$ plus rigides, un dérivé du (S)-binol, à chiralité axiale, a été testé. Par addition de l'énolate lithié correspondant sur le complexe **72**, les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényle})\text{Mn(CO)}_3$ diastéréomères sont obtenus (Schéma 116).

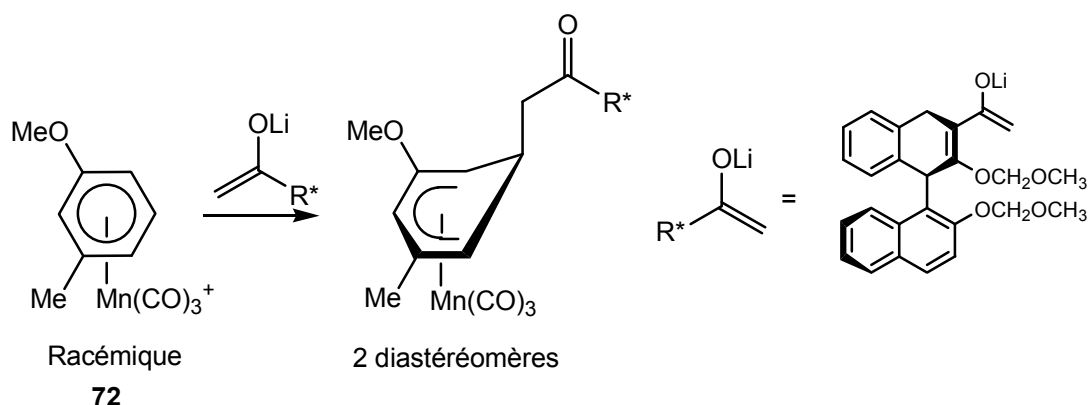


Schéma 116. Addition d'un énolate à chiralité axiale.

Une fois encore, malgré la rigidité et l'encombrement apportés par le groupe binaphtyle, aucune différence marquée n'est constatée entre les deux diastéréomères formés : ils montrent le même

rapport frontal et les empreintes RMN ^1H restent extrêmement proches en dépit d'une légère amélioration par rapport aux copules testées auparavant.

Aucun résultat probant n'ayant été obtenu avec des copules méthylées (esters, amide ou cétone), produisant des complexes diastéréomères trop semblables, l'utilisation d'un énolate beaucoup plus rigide a été envisagée.

1.2.2. Addition de l'énolate de (*D*)-(+)-camphre

Le choix s'est porté sur l'énolate du (*D*)-(+)-camphre pour plusieurs raisons : issu du *pool* chiral, le camphre est naturellement produit sous forme dextrogyre énantiomériquement pure, ce qui en fait un auxiliaire chiral abondant et peu coûteux (environ 30 centimes d'euro pour 1 gr). De plus, sa structure bicyclique en fait un auxiliaire rigide susceptible de bien différencier les diastéréomères, aussi bien d'un point de vue spectroscopique que chromatographique.

L'énolate de lithium du (*D*)-(+)-camphre, formé par réaction avec le LDA est additionné à -78°C sur le complexe **72**. Après lente remontée à température ambiante, l'analyse du brut réactionnel montre la présence de quatre diastéréomères **73** dans les proportions relatives 45 / 45 / 5 / 5 (Schéma 117).

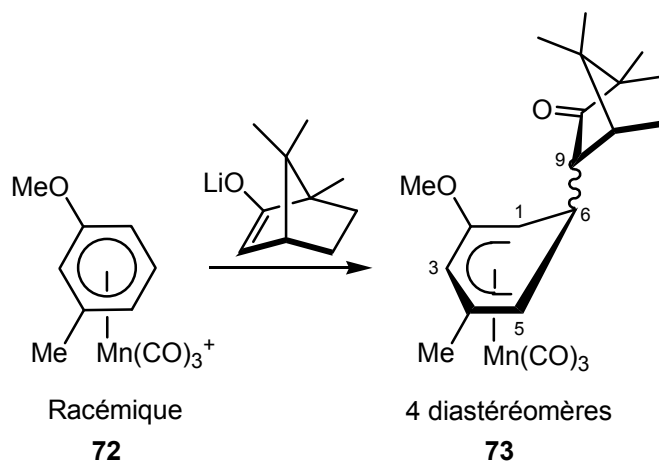


Schéma 117. Addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sur le complexe **72**.

La formation de l'énolate est également possible en utilisant directement le *n*-BuLi au lieu du LDA. L'encombrement stérique engendré par le pont $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ est tel que l'addition nucléophile sur le carbonyle ne se fait pas, au profit de la déprotonation.

La présence de quatre diastéréomères était attendue car les complexes **73** présentent chacun deux éléments de chiralité : la chiralité *planaire* du ligand cyclohexadiényle (reliée à la configuration de l'atome de carbone C^6 lors de l'addition *exo* du nucléophile) et la chiralité *ponctuelle* due à l'atome de carbone C^9 , devenu stéréogène lors de l'addition. Deux configurations *endo* et *exo* sont donc possibles au niveau de l'atome de carbone C^9 , l'isomère *endo* étant celui au sein duquel les interactions stériques sont les moins importantes.²⁰⁸ Quatre stéréoisomères **73** sont donc produits lors

²⁰⁸ Elmore, S. W. ; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 889-896.

de cette addition sur le complexe **72** : les complexes (9*R*, 2*pR*)-**73**, (9*R*, 2*pS*)-**73**, (9*S*, 2*pR*)-**73** et (9*S*, 2*pS*)-**73** (Figure 29).

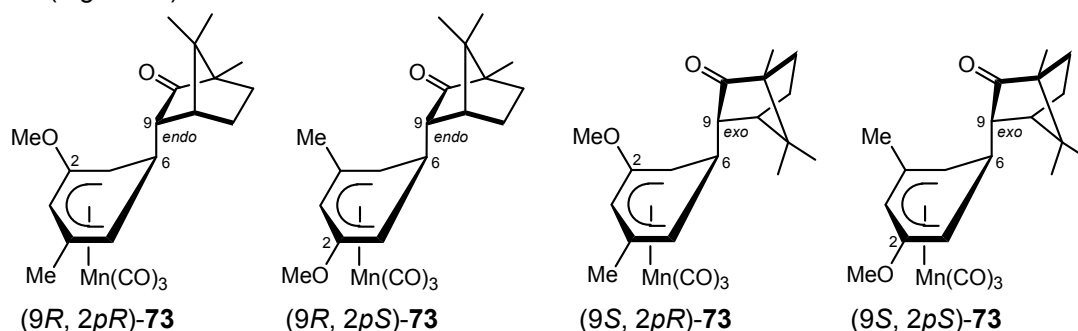


Figure 29. Complexes **73** diastéréomères produits lors de l'addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sur **72**.

L'analyse du brut réactionnel par chromatographie sur couche mince (éther diéthylique / éther de pétrole : 30 / 70) révèle uniquement la présence de deux fractions clairement séparées : les rapports frontaux sont de 0,4 et 0,6. La séparation par colonne chromatographique (éther de pétrole / éther diéthylique : 99 / 01) et l'analyse RMN ^1H de ces deux fractions montrent que chacune est constituée de deux diastéréomères. Ceci a pu être vérifié par l'analyse radiocristallographique réalisée sur des monocristaux du mélange des diastéréomères **73** les moins polaires, obtenus par diffusion mutuelle d'éther diéthylique et d'éther de pétrole (Figure 30).

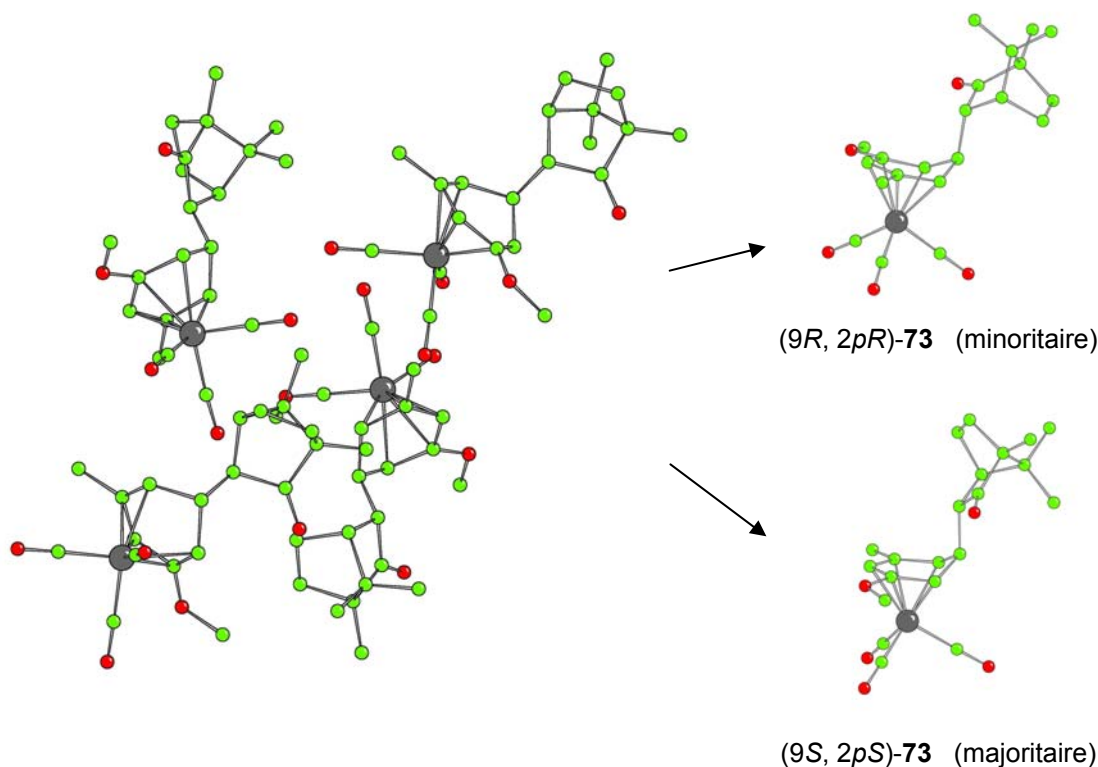


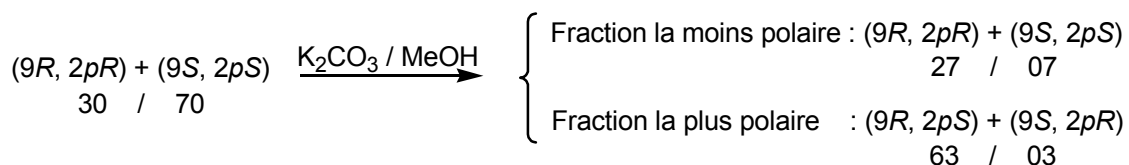
Figure 30. Structure radiocristallographique des complexes diastéréomères **73** (fraction la moins polaire) (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Si la maille est constituée de quatre unités (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$, seules deux structures sont différentes : les complexes (9*R*, 2*pR*)-**73** et (9*S*, 2*pS*)-**73** sont clairement identifiés. La comparaison avec les données RMN ^1H montre que l'isomère majoritaire dans cette fraction est le complexe (9*S*,

Par déduction, la seconde fraction est constituée des complexes (9*R*, 2*pS*)-**73** et (9*S*, 2*pR*)-**73**.

1.2.3. Epimérisation

Ainsi la fraction la moins polaire, contenant les diastéréomères (9*R*, 2*pR*)-**73** et (9*S*, 2*pS*)-**73** dans un rapport 30 / 70, est traitée par K₂CO₃ / MeOH durant 12 h. L'analyse du brut réactionnel montre à nouveau la présence des quatre diastéréomères (9*R*, 2*pR*)-**73**, (9*R*, 2*pS*)-**73**, (9*S*, 2*pR*)-**73** et (9*S*, 2*pS*)-**73**, mais dans les nouvelles proportions 27 / 63 / 03 / 07. L'analyse CCM montre donc la présence de deux fractions qui sont séparées par colonne chromatographique et analysées. La fraction la moins polaire contient toujours les diastéréomères (9*R*, 2*pR*)-**73** et (9*S*, 2*pS*)-**73** mais dans un rapport 27 / 07, alors que la fraction la plus polaire contient les complexes (9*R*, 2*pS*)-**73** et (9*S*, 2*pR*)-**73** dans un rapport 63 / 03 (Schéma 118).



L'étape d'épimérisation permet de renverser les quantités relatives des isomères *endo* et *exo*, mais elle n'est pas totale : l'équilibre thermodynamique est atteint pour un rapport *endo* / *exo* de 90 / 10. Après purification, le complexe (9*R*, 2*pS*)-**73** est donc obtenu avec un excès diastéréoisomérique de 90 %.

- 125 -

Si la première séparation des quatre diastéréomères était nécessaire à la compréhension de la composition de chacune des fractions, elle est inutile pour ce qui est de la séparation de la chiralité planaire. Le protocole suivant a donc été mis en place : après l'addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sur le complexe **72** à -78°C, lente remontée à température ambiante et traitement, le brut réactionnel est directement dissous dans une solution de K₂CO₃ dans le méthanol et l'épimérisation réalisée durant 12 heures. L'analyse RMN ¹H montre la présence des quatre diastéréomères (*9R*, *2pR*)-**73**, (*9R*, *2pS*)-**73**, (*9S*, *2pR*)-**73** et (*9S*, *2pS*)-**73** dans un rapport 45 / 46 / 04 / 05.

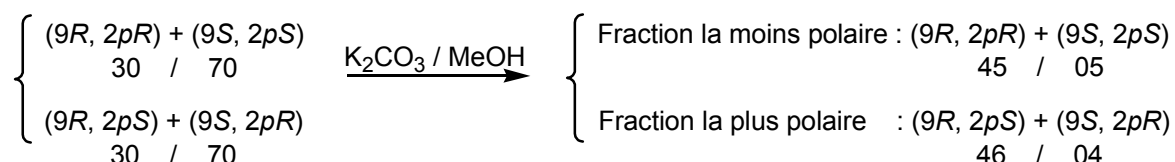


Schéma 119. Epimérisation du brut réactionnel issu de l'addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre.

L'épimérisation réalisée directement sur le brut conduit également à un rapport global *endo* / *exo* passant de 30 / 70 à 90 / 10. La séparation des deux fractions par colonne chromatographique permet d'isoler les complexes (*9R*, *2pR*)-**73** et (*9R*, *2pS*)-**73** avec des rendements respectifs de 44 et 48 %, et des excès diastéréomériques de 80 et 84 %.

Une simple recristallisation permet alors d'isoler les complexes (*9R*, *2pR*)-**73** et (*9R*, *2pS*)-**73**, présentant chacun une chiralité planaire différente, avec des excès diastéréomériques de plus de 98 %. Des monocristaux du complexe (*9R*, *2pR*)-**73** ont pu être formés par diffusion mutuelle d'éther diéthylique et d'éther de pétrole et analysés par radiocristallographie (Figure 31).

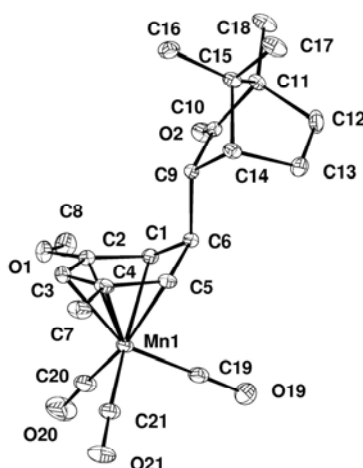


Figure 31. Structure radiocristallographique du complexe (*9R*, *2pR*)-**73** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Cette structure confirme la composition des différentes fractions observées lors de l'addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sur le complexe **72** ainsi que la configuration absolue des éléments de chiralité présents au sein de ce complexe.

Les complexes (9*R*, 2*pR*)-**73** et (9*R*, 2*pS*)-**73** peuvent également être obtenus avec des excès diastéréoisomériques supérieurs à 95 % en réalisant une seconde réaction d'épimérisation sur les fractions issues de la colonne chromatographique de la première épimérisation. De plus grandes quantités de complexes peuvent ainsi être préparées, ce qui est difficilement compatible avec une purification par recristallisation.

La séquence addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre, épimérisation et séparation permet donc d'isoler deux complexes présentant une configuration *endo* au niveau de la partie camphyle et deux chiralités planaires différentes au niveau du ligand cyclohexadiényle. L'étape suivante du dédoublement consiste alors à éliminer l'auxiliaire chiral et à régénérer le complexe (η^6 -*mé*ta-méthylanisole) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ dans lequel le fragment métallique est complexé sur une seule des deux faces de l'arène.

1.3. Réaromatisation

Comme il a été présenté auparavant (section 1.1.1. de ce chapitre), la réaromatisation des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ issus de l'addition de carbanions stabilisés peut être réalisée par réaction avec un mélange d'acides forts. Le traitement du complexe (9*R*, 2*pR*)-**73** au reflux de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ durant 24 heures conduit au complexe (η^6 -*mé*ta-méthylanisole) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ **72** correspondant après addition de HPF_6 sous forme de sel d'hexafluorophosphate avec un rendement de 30 %. Ces conditions acides drastiques conduisent donc à une dégradation massive du complexe (9*R*, 2*pR*)-**73**.

Cette méthode de réaromatisation repose sur la possibilité d'un retour au complexe η^6 par élimination de l'anion additionné : toute réaction permettant de piéger l'énolate (formé de façon concomitante avec le complexe η^6) forcerait alors la réaromatisation.

L'addition des complexes (9*R*, 2*pR*)-**73** et (9*R*, 2*pS*)-**73** à un mélange constitué d' AgBF_4 et de ClSiMe_3 dans le dichlorométhane conduit à la formation des complexes (1*pR*)-**72** et (1*pS*)-**72** correspondants avec des rendements de 94 et 96 % après précipitation à l'éther diéthylique. Le piégeage de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sous forme d'éther d'énol silylé permet ainsi de déplacer complètement l'équilibre de réaromatisation, alors que l'anion BF_4^- permet de stabiliser le complexe cationique formé (Schéma 120).

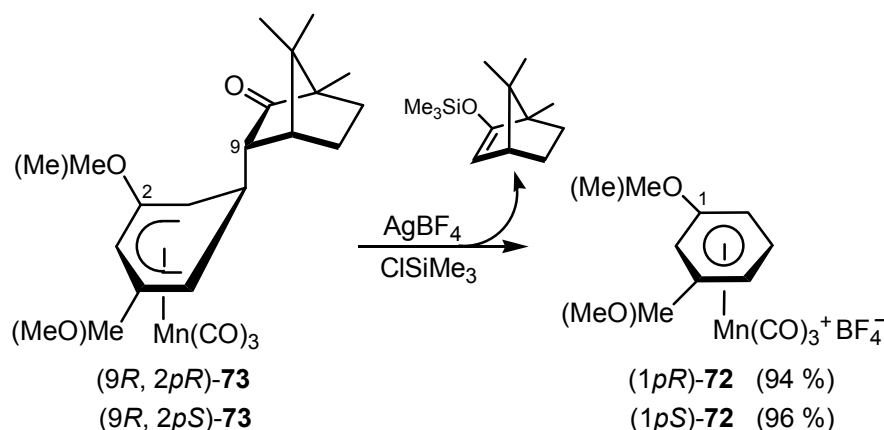


Schéma 120. Réaromatisation du complexe (9*R*, 2*pR*)-**73** par le système AgBF_4 / ClSiMe_3 .

Le complexe (1*pR*)-**72**, correspondant à la réaromatisation du complexe (9*R*, 2*pR*)-**73** a pu être analysé par diffraction aux rayons X. Une seule configuration a été trouvée au sein de la structure cristalline, permettant de confirmer la configuration (1*pR*) du complexe et de montrer ainsi que le processus de réaromatisation se fait sans modification de la chiralité planaire (Figure 32).

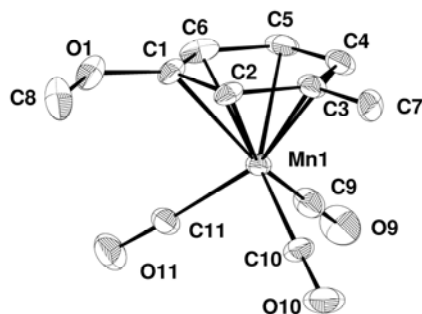


Figure 32. Structure radiocristallographique du complexe (1*pR*)-**72** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Le dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ plan-chiraux est donc réalisé de la façon suivante : après addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre, le mélange des quatre diastéréomères obtenus est épimérisé par réaction durant 12 h avec une solution de K_2CO_3 dans le méthanol. Les diastéréomères obtenus sont purifiés, puis réaromatisés par action du système $\text{AgBF}_4 / \text{ClSiMe}_3$.

Une alternative moins onéreuse à l'utilisation de sels d'argent consiste à réaliser la réaromatisation par réaction avec $\text{HBF}_4(\text{OMe}_2)$ à température ambiante dans le dichlorométhane. Les rendements en complexes η^6 sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec le système $\text{AgBF}_4 / \text{ClSiMe}_3$.

A ce niveau de l'étude, l'excès diastéréoisomérique mesuré par RMN ^1H sur les complexes η^5 porteurs de l'auxiliaire chiral est directement relié à l'excès énantiomérique des complexes η^6 réaromatisés, ce qui a pu être confirmé par l'étude radiocristallographique. Une étude RMN a alors été entreprise sur un exemple spécifique afin de démontrer ce dernier point.

2. Etude spectroscopique et généralisation

2.1. Rappels bibliographiques : détermination spectroscopique des excès énantiomériques de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}^+$)

Alors que les excès diastéréomériques de mélanges de complexes diastéréomères peuvent être facilement déterminés par simple analyse RMN, il n'en est rien pour les excès énantiomériques des mélanges de complexes énantiomères. Outre la lecture de leurs proportions relatives après séparation par HPLC ou la dérivatisation en complexes diastéréomères par une réaction chimique, les méthodes de lecture directe des excès énantiomériques de mélanges de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}^+$) sont rares.

2.1.1. Utilisation d'un lanthanide chiral

La plus ancienne méthode de lecture directe d'un excès énantiomérique consiste en l'addition d'un dérivé chiral d'un lanthanide lors de l'enregistrement de spectres RMN ^1H . En 1985, Solladié a utilisé l'euprium tris[3-(heptafluoropropylhydroxyméthylène-*D*-camphorate) [Eu(hfc)₃] pour l'analyse des excès énantiomériques de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ formylés (Figure 33).²⁰⁹ Bon acide de Lewis et soluble dans CDCl₃, [Eu(hfc)₃] se coordine aux groupes CHO et lève l'équivalence magnétique des complexes énantiomères, conduisant à un dédoublement de leurs signaux.

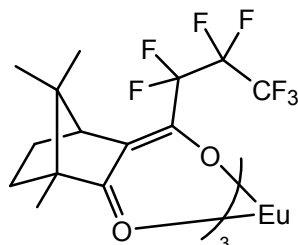


Figure 33. Structure de l'euprium tris[3-(heptafluoropropylhydroxyméthylène-*D*-camphorate) [Eu(hfc)₃].

D'un point de vue pratique, le spectre RMN ^1H est dans un premier temps enregistré sans additif, puis de petites portions de [Eu(hfc)₃] (jusque 3 équivalents) sont ajoutées au tube RMN, jusqu'à ce que la séparation des pics soit suffisante pour permettre une bonne lecture. Très efficace, cette méthode est cependant limitée aux complexes porteurs de groupes susceptibles de se coordiner à [Eu(hfc)₃], comme des fonctions aldéhydes.

2.1.2. Utilisation d'un sel chiral

Récemment, un autre agent diamagnétique a montré son efficacité pour la détermination spectroscopique des excès énantiomériques de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ et (η^6 -arène)Mn(CO)₃⁺. L'anion tris(tétrachlorobenzènediolato)phosphate (V) (TRISPHAT) est facilement dédoublé et stable en solution sous forme de sel d'ammonium (Figure 34).²¹⁰ Il s'associe aux complexes par des interactions type ion-dipôle si le complexe est neutre ou par des interactions coulombiennes ion-ion, conduisant à une différenciation des environnements magnétiques des complexes énantiomères.

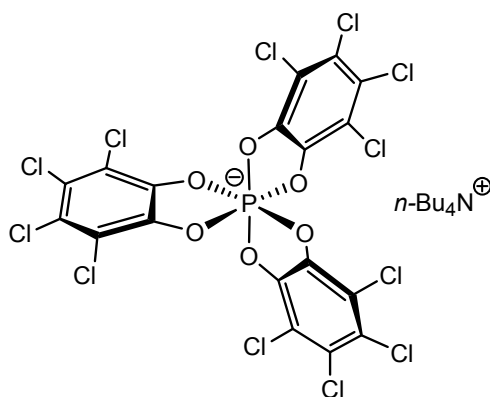


Figure 34. Structure du sel chiral [*n*-Bu₄N][Δ -TRISPHAT].

²⁰⁹ Solladié-Cavallo, A. ; Suffert, J. *Mag. Res. Chem.* **1985**, 23, 739-743.

²¹⁰ Lacour, J. ; Ginglinger, C. ; Grivet, C. ; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 608-610.

A l'instar de $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$, il est ajouté directement au tube RMN après enregistrement d'un premier spectre sans additif, jusqu'à ce que les signaux soient suffisamment espacés. Si les résultats ont été très probants dans la série des complexes du chrome substitués par des fonctions aldéhyde ou nitro, ²¹¹ le simple ajout de l'agent chiral dans le tube RMN contenant un complexe η^6 du manganèse ne permet pas l'enregistrement de spectres convenables. Il a été nécessaire de réaliser l'échange d'anion puis de purifier la paire d'ions obtenue préalablement à l'analyse spectroscopique de mélanges racémiques (passage de BF_4^- ou PF_6^- à $\Delta\text{-TRISPHAT}^-$). ²¹² Ces étapes empêchent une lecture directe de l'excès et peuvent induire dans ce cas des erreurs de détermination, puisque l'échange ainsi que la purification impliquent nécessairement la perte d'une certaine quantité de complexe.

2.1.2. Utilisation d'une phase chirale

Une dernière alternative "non réactive" consiste à modifier les conditions dans lesquelles sont enregistrés les spectres RMN. Ainsi, il est possible de réaliser ces spectres dans une solution organique de poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG). La phase chirale n'étant pas perdeutériée, les spectres ^1H sont proscrits, mais l'étude des autres noyaux ^2H , ^{13}C ou ^{19}F est tout à fait possible. ²¹³ Les interactions présentes entre le soluté et la phase chirale conduisent alors à une différenciation des environnements magnétiques et donc à une séparation des signaux RMN associés. ²¹⁴

Le laboratoire a développé une méthodologie de formation de nitrones $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ à chiralité planaire dont le caractère énantiomériquement pur a pu être démontré par l'analyse RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (découplé proton) sur phase CHCl_3 / PBLG. ²¹⁵

2.2. Etude RMN ^2H d'un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ deutérié

Afin de montrer définitivement que l'excès diastéréomérique déterminé pour les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ obtenus au cours du processus de dédoublement (section 1.2.2. de ce chapitre) est identique à l'excès énantiomérique des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ isolés après réaromatisation, il était nécessaire de les déterminer indépendamment l'un de l'autre puis de les comparer. Alors que pour la mesure de l'excès diastéréomérique la RMN ^1H était suffisante, il a fallu mettre au point une technique de mesure de l'excès énantiomérique des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

A cause de leur charge, ces complexes ne peuvent être analysés par HPLC. Les méthodes présentées ci-dessus ont alors été envisagées successivement. Testée sur le complexe **72**, l'utilisation de $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ n'a abouti à aucun dédoublement des signaux de l'arène, car l'acide de Lewis ne se coordine pas au complexe. De plus, la formation d'un sel avec l'anion $\Delta\text{-TRISPHAT}^-$ a été

²¹¹ Ratni, H. ; Jodry, J. J. ; Lacour, J. ; Kündig, E. P. *Organometallics* **2000**, 19, 3997-3999.

²¹² Planas, J. G. ; Prim, D. ; Rose, E. ; Rose-Munch, F. ; Monchaud, D. ; Lacour, J. *Organometallics* **2001**, 20, 4107-4110.

²¹³ Aroulanda, C. ; Sarfati, M. ; Courtieu, J. ; Lesot, P. *Enantiomer*, **2001**, 6, 281.

²¹⁴ Lesot, P. ; Merlet, D. ; Courtieu, J. ; Rantala, R. R. ; Jokisaari, J. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 571.

²¹⁵ Lafon, O. ; Lesot, P. ; Rivard, M. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Organometallics* **2005**, 24, 4021-4028.

immédiatement écartée car la réaction d'échange suivie de la purification causerait une perte de matière pouvant modifier l'excès à déterminer.

La RMN sur phase PBLG semblait donc la solution la plus prometteuse. Afin de s'assurer d'une abondance isotopique suffisante, un complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ deutérié a été dédoublé et analysé en spectroscopie ^2H et ^{13}C sur phase CHCl_3 / PBLG.

2.2.1. Dédoublément

La méthode de dédoublément mise au point sur le complexe **72** a été appliquée aux complexes silylés **74** et **75**, obtenus par complexation des arènes libres correspondants par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ / AgBF_4 avec des rendements respectifs de 68 et 70 %. Ces complexes, substitués par un groupe triméthylsilyl ont été choisis pour leur bonne solubilité dans le chloroforme ce qui n'est pas le cas du complexe **72**.

L'addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre est réalisée sur les complexes **74** et **75** à -78°C dans le THF, conduisant respectivement à la formation des complexes **76** et **77**, chacun sous la forme de quatre diastéréomères qui ne sont pas isolés. L'addition du nucléophile se fait de façon totalement régiosélective en *mé*ta du groupe méthoxy et en para du groupe triméthylsilyl. Chaque brut réactionnel est alors épimérisé par réaction avec une solution de K_2CO_3 dans MeOH et les deux couples de diastéréomères thermodynamiques des complexes **76** et **77** sont séparés par chromatographie sur colonne de silice avec des rendements respectifs de 42, 43, 40 et 42 % et des excès diastéréomériques de 85, 76, 86 et 77 %. La recrystallisation de chacun d'eux permet de les obtenir avec des excès supérieurs à 98 %. Pour le complexe **75**, deux séries de réaromatisation sont alors réalisées à partir de complexes **77** de différentes puretés diastéréomériques par réaction avec le mélange AgBF_4 / ClSiMe_3 (Schéma 121).

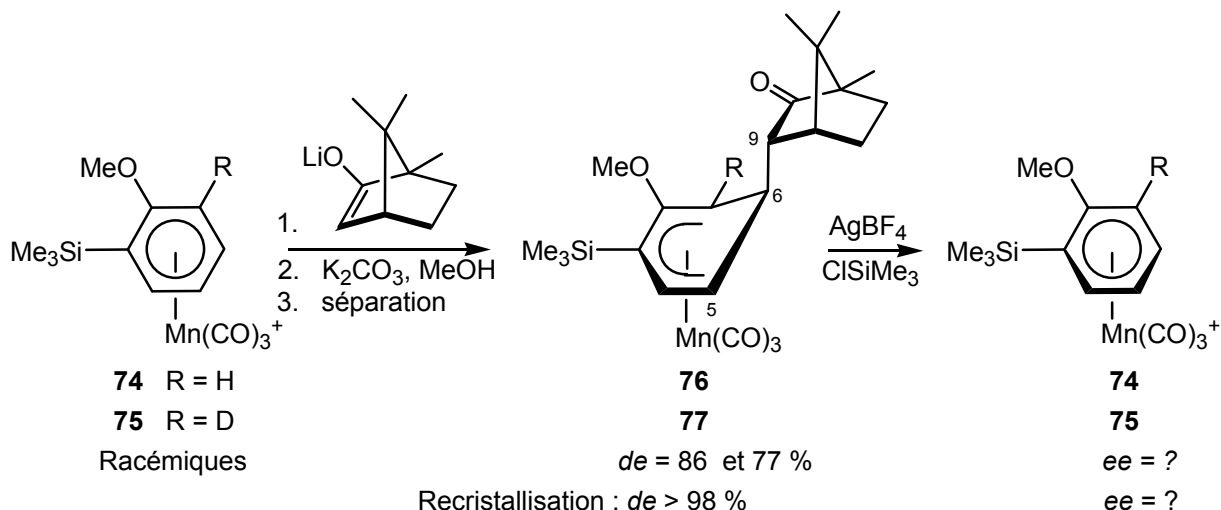


Schéma 121. Dédoublément des complexes **74** et **75**.

Les complexes **75** obtenus sont donc *a priori* de pureté énantiomérique différente, dépendant de l'excès diastéréomérique du complexe **77** parent. L'analyse RMN des complexes **74** et **75** a alors été entreprise.

2.2.2. Analyse RMN sur phase CHCl_3 / PBLG

Dans un premier temps, les noyaux ^{13}C ont été étudiés en abondance naturelle sur le complexe **74**, en les découplant des protons. Malheureusement, les spectres $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ obtenus sont très mal résolus, ce qui proscrit toute analyse quantitative. Ceci pourrait être dû à de fortes interactions électrostatiques entre le complexe **74** et la phase PBLG ou à la proximité de l'atome de manganèse qui possède un moment quadropolaire nucléaire important ($0,55 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$).

L'étude a alors été réalisée sur les noyaux de deutérium, dans le cas des complexes deutériés **75**. Dans ces spectres découplés $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$, les deux signaux correspondant aux atomes de deutérium apparaissent sous la forme de doublets quadropolaires (un pour chacun des énantiomères), généralement centrés sur la même valeur de déplacement chimique. Les spectres ont ainsi été enregistrés pour le complexe **75** sous forme racémique, énantiomériquement enrichie (issu de la réaromatisation des diastéréomères **77** avec 77 et 86 % d'excès diastéréomérique) et énantiomériquement pure (issu d'un complexe **77** recristallisé). La résolution des signaux est satisfaisante et permet la détermination des excès énantiomériques que ce soit par simple intégration des pics ou par déconvolution (Figure 35).

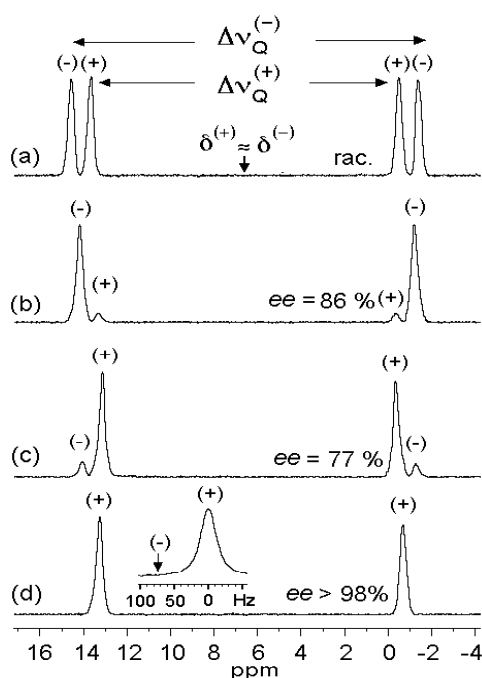


Figure 35. Doublets quadropolaires des complexes : (a) $(\pm)$ -**74**, (b) $(-)$ -**74** ($ee = 86\%$), (c) $(+)$ -**74** ($ee = 77\%$) et (d) $(+)$ -**74** ($ee > 98\%$).

Comme attendu, aucun excès n'est détecté pour le complexe **75** racémique. Pour chacun des complexes **75** issu d'un complexe **77** enrichi ($de < 98\%$), l'excès énantiomérique déterminé est en parfait accord avec l'excès diastéréomérique du complexe parent. Le complexe **75**, obtenu par réaromatisation d'un complexe **77** recristallisé ($de > 98\%$), apparaît sous la forme d'une unique énantiomère ($ee > 98\%$). Le processus de réaromatisation se fait donc avec une totale conservation de l'information stéréochimique au niveau de la chiralité planaire, ce qui confirme l'étude radiocristallographique entreprise lors du dédoublement du complexe **72**.

La RMN $^2\text{H}\{-^1\text{H}\}$ sur phase chirale CHCl_3 / PBLG est donc un outil très efficace pour la détermination directe des excès énantiomériques de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ deutériés et énantiomériquement enrichis : les deux complexes énantiomères sont bien discriminés et les signaux suffisamment séparés pour permettre une lecture fiable. Elle permet d'éviter le recours à une dérivatisation chimique, source de modification artificielle des excès en jeu.

Cette étude spectroscopique achève la validation globale de la méthode de dédoublement : les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ obtenus après réaromatisation ont exactement la même pureté énantiomérique que leurs complexes parents. Après une recristallisation ou une seconde épimérisation, les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ peuvent ainsi être préparés sous forme énantiomériquement pure. La généralisation de cette méthode à d'autres arènes a alors été entreprise.

2.3. Généralisation de la méthode de dédoublement à d'autres complexes

Le complexe **78** est obtenu sous forme racémique par complexation directe de l'arène correspondant par le système $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ / AgBF_4 avec un rendement de 79 %. Il est engagé, avec le complexe **35**, dans le processus de dédoublement. Après addition de l'énolate du (*D*)-(+)-camphre sur les complexes **78** et **35**, épimérisation par la solution de K_2CO_3 dans le méthanol et purification, les paires de diastéréomères **79** et **80** sont obtenues avec des rendements respectifs de 45, 49, 41 et 42 %. Chacun d'eux réagit ensuite avec le mélange AgBF_4 / ClSiMe_3 pour conduire quantitativement aux complexes énantiomériquement purs **78** et **35** correspondants (Schéma 122).

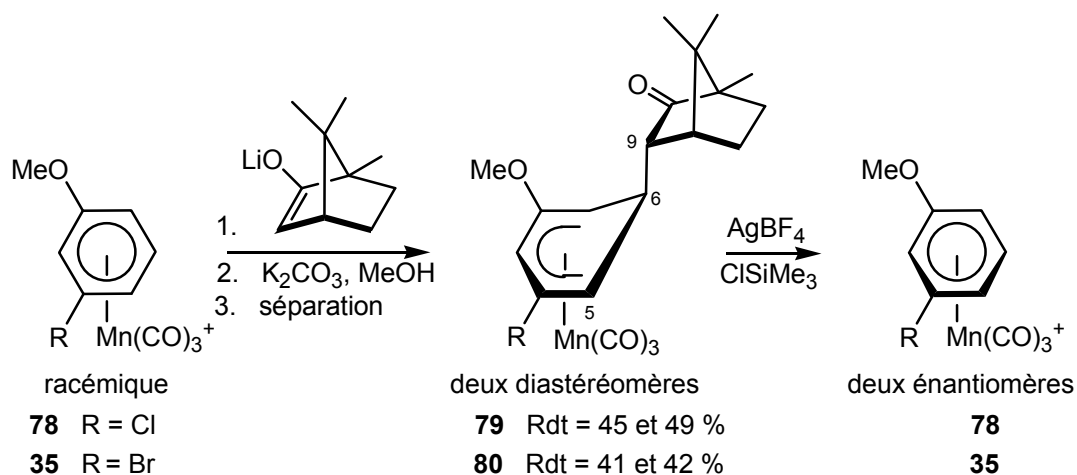


Schéma 122. Généralisation de la méthode de dédoublement.

Pour chacun des complexes, l'addition du nucléophile se fait en *méta* du groupe méthoxy et de l'atome d'halogène. Une seconde étape d'épimérisation ou une recristallisation permettent d'obtenir les complexes **79** et **80** avec des excès diastéréomériques supérieurs à 98 %, ce qui se traduit par des complexes dédoublés avec des excès énantiomériques de plus de 98 %.

Si les complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sont obtenus sous forme énantiomériquement pure, le seul moyen de déterminer leur configuration absolue est d'en réaliser une analyse radiocristallographique.

Ainsi, des monocristaux du complexe (+)-**35**, issu de la réaromatisation du diastéréomère **80** le plus polaire, ont pu être obtenus par diffusion mutuelle d'acétone et d'éther diéthylique, et analysés par diffraction des rayons X (Figure 36). Cette structure permet de déterminer la configuration absolue de ce complexe : il s'agit de l'énantiomère (+)-(*1pS*)-**35**.

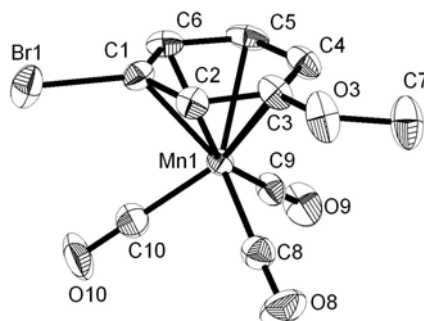


Figure 36. Structure radiocristallographique du complexe (+)-(*1pS*)-**35** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

Cette méthode de dédoublement est donc une voie de synthèse efficace de complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ sous forme énantiomériquement pure. Elle se base sur le caractère électrophile intrinsèque à ces édifices, ne nécessite la présence d'aucune fonction en particulier et utilise le (*D*)-(+)-camphre, molécule naturelle bon marché issue du "pool" chiral comme agent de dédoublement. Chacune des étapes (addition, épimérisation et réaromatisation) a été optimisée et l'évolution des différents excès en jeu (diastéréomériques et énantiomériques) a été étudiée en détail. Enfin, une extension à plusieurs complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ racémiques a pu être réalisée, montrant le caractère général de cette méthode.

Le potentiel synthétique de ces complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ énantiomériquement purs a alors été étudié, aussi bien en synthèse organique que pour la préparation de nouveaux complexes optiquement actifs.

3. Applications en synthèse

Cette nouvelle méthodologie de préparation de complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ ouvre la voie à la synthèse de complexes η^6 et η^5 du manganèse énantiomériquement purs, ainsi qu'à de nouvelles applications en synthèse organique.

3.1. Synthèse d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ monosubstitué énantiomériquement pur

La synthèse d'un complexe (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ monosubstitué énantiomériquement pur a pu être effectuée en appliquant la méthodologie de fonctionnalisation par échange brome-lithium au complexe bromé énantiomériquement pur (-)-(*1pR*)-**35**. L'addition de LiAlH_4 au complexe (-)-(*1pR*)-**35**, à -78°C dans le THF conduit à la formation du composé (+)-(*2pR*)-**41** avec un rendement de 72 %. Ce complexe réagit avec un excès de *n*-BuLi à -78°C dans le THF puis l'anion formé est piégé par le

méthanol. Le complexe hydrodébromé (-)-(2*pR*)-**81** est obtenu sous forme énantiomériquement pure avec un rendement de 96 % (Schéma 123). Sa configuration absolue est dérivée de celle du complexe (-)-(1*pR*)-**35** parent.

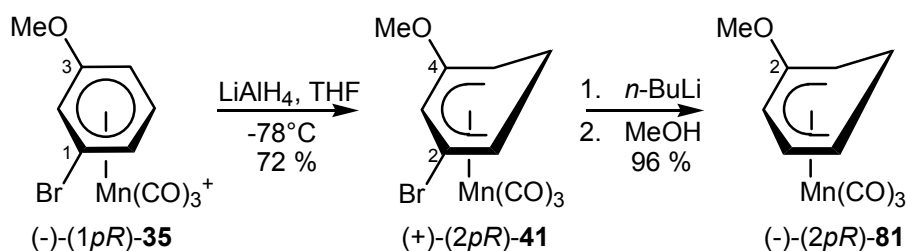


Schéma 123. Préparation du complexe monosubstitué (-)-(2*pR*)-**81** énantiomériquement pur.

Ce complexe (-)-(2*pR*)-**81**, synthon important qui est utilisé en synthèse organique (*vide infra*), ne peut être obtenu sous forme énantiomériquement pure par aucune autre méthode. En effet, le complexe (η^6 -anisole) Mn(CO)_3^+ dont il pourrait découler n'est pas chiral, il n'existe à ce jour aucune méthode d'addition énantiosélective sur des complexes (η^6 -arène) Mn(CO)_3^+ et le complexe **81** ne comporte aucune fonction susceptible d'en permettre un dédoublement.

3.2. Synthèse de cyclohexénones énantiomériquement pures

Les complexes organométalliques substitués par des groupes méthoxy sont de bons précurseurs de cyclohexénones, puisque formellement sources d'éthers de diénol par réaction de déaromatisation.²¹⁶ La formation de cyclohexénones énantiomériquement pures, intermédiaires de choix lors de la synthèse de produits naturels²¹⁷ à partir de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) Mn(CO)_3 , est donc particulièrement intéressante car ces complexes sont disponibles sous forme énantiomériquement pure.

3.2.1. Mise au point des conditions expérimentales

L'étude méthodologique a été entreprise sur le complexe **81**, obtenu sous forme racémique par simple addition de LiAlH_4 sur le complexe **13**, avec un rendement de 87 %. Ce complexe monosubstitué a été choisi car une des extrémités de son système cyclohexadiényle est bien dégagée. Comme la plupart des additions nucléophiles a lieu en bout de système π , la possibilité d'un encombrement stérique par un substituant trop proche a ainsi été éliminée.

Alors que l'addition de nucléophiles carbonés sur des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) Mn(CO)_3 peut être réalisée en présence de HMPT (première partie, chapitre II, section 3.3.2.1.), l'addition d'hydrure nécessite quant à elle la réactivation du système cyclohexadiényle par substitution d'un ligand NO^+ à un ligand CO .^{218,219,102, 167} La formation de cyclohexénones a alors été développée par l'addition de carbanions, afin de s'affranchir de l'étape supplémentaire d'échange de ligand.

²¹⁶ Kündig, E. P. *Topics in Organometallic Chemistry*; Springer: Berlin, **2004**; Vol. 7.

²¹⁷ Evarts, J. ; Torres, E. ; Fuchs, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11093.

²¹⁸ Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. *Synlett* **1990**, 565.

²¹⁹ Chung, Y. K. ; Sweigart, D. A. ; Connelly, N. G. ; Sheridan, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2388.

Les premiers essais ont consisté en l'addition de LiCPh_3 , formé *in situ* par déprotonation du triphénylméthane par le *n*-BuLi, sur le complexe racémique **81**. Cette réaction est réalisée à -78°C dans le THF, en présence de l'additif HMPT. Après lente remontée à température ambiante, le brut réactionnel est oxydé par ajout d'un excès de diiode, puis une hydrolyse acide est effectuée. La cyclohexénone **82** racémique est alors obtenue avec un rendement moyen de 40 % (Schéma 124).

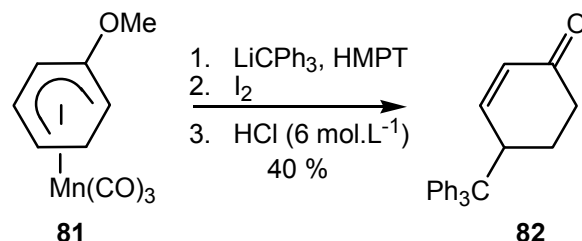


Schéma 124. Addition de LiCPh_3 sur le complexe **81** racémique.

L'addition du nucléophile se fait de façon totalement régiosélective sur l'extrémité dégagée du système cyclohexadiényle. Le faible encombrement stérique de cette extrémité par rapport à l'autre ou la désactivation par effet mésomère donneur de la position *ortho* du groupe méthoxy permettent d'interpréter cette excellente sélectivité.

L'étape d'oxydation a été optimisée afin d'améliorer le rendement moyen obtenu en utilisant le diiode comme oxydant : le barbotage de dioxygène sec dans la solution à température ambiante permet d'obtenir la cyclohexénone **82** avec un rendement de 80 %, alors qu'il est de 82 % si FeCl_3 anhydre est additionné à cette solution. Ce dernier est le plus efficace et le plus simple à mettre en œuvre et a été conservé par la suite.

D'un point de vue mécanistique, l'addition du nucléophile se fait donc régiosélectivement à l'extrémité libre du ligand cyclohexadiényle et de façon stéréospécifique *anti* par rapport au fragment métallique. L'intermédiaire η^4 anionique obtenu est ensuite décoordiné par oxydation du manganèse, conduisant à la formation d'un éther de diénol instable, converti en cyclohexénone **82** par hydrolyse acide (Schéma 125).

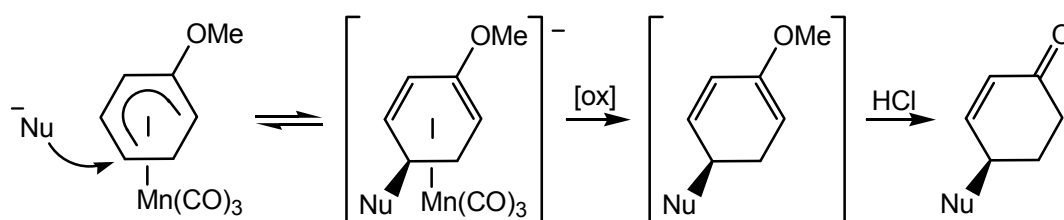


Schéma 125. Mécanisme de la formation de cyclohexénones par addition nucléophile sur le complexe **82**.

Le caractère stéréospécifique *anti* de l'addition du nucléophile lie la configuration absolue de l'atome de carbone stéréogène créé à la configuration planaire du complexe (η^5 -cyclohexadiényle) Mn(CO)_3 . Autrement dit, l'information chirale est intégralement transférée du complexe η^5 vers la cyclohexénone. L'addition de nucléophiles sur des complexes énantiomériquement purs va donc permettre la synthèse de cyclohexénones énantiomériquement pures.

3.2.2. Généralisation en série énantiomériquement pure

Cette méthodologie a alors été généralisée aux complexes (η^5 -cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ mono ou disubstitués (-)-(2*pR*)-**81**, (+)-(2*pR*)-**41** et (-)-**83**, le complexe chloré (-)-**83** étant issu de l'addition totalement régiosélective de LiAlH₄ sur le complexe (-)-**78**, avec un rendement de 70 %.

L'addition de divers nucléophiles carbonés (LiCPh₃, LiCHPh₂, LiC(Me)₂CN ou LiC(Me)₂CO₂Et) sur le complexe monosubstitué (-)-(2*pR*)-**81** en présence de HMPT conduit à la formation des cyclohexénones énantiomériquement pures (+)-(4*R*)-**82**, (+)-(4*R*)-**84**, (+)-(4*R*)-**85** et (+)-(4*R*)-**86** après oxydation par FeCl₃ et hydrolyse acide, avec des rendements respectifs de 82, 80, 72 et 74 % (Schéma 126).

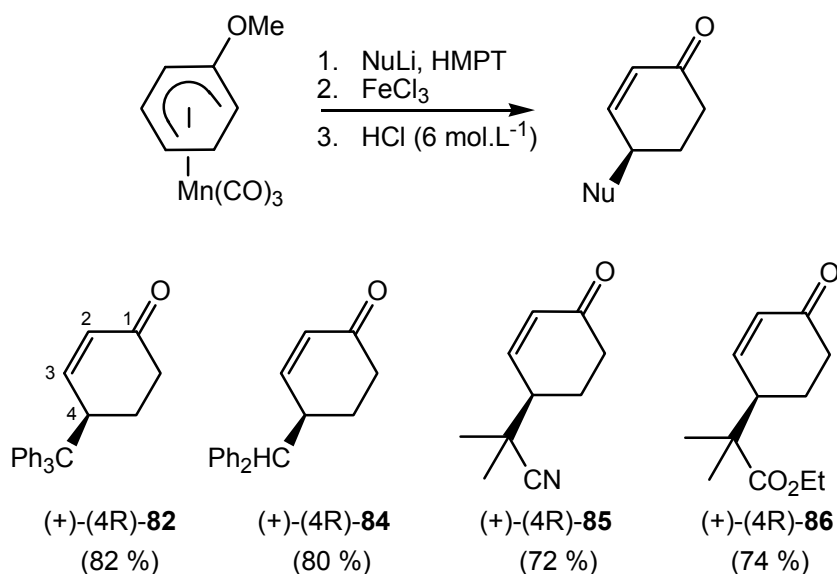


Schéma 126. Addition de LiCPh₃, LiCHPh₂, LiC(Me)₂CN et LiC(Me)₂CO₂Et sur le complexe (-)-(2*pR*)-**81**.

La pureté énantiomérique de la cyclohexénone (+)-(4*R*)-**85** a pu être vérifiée par chromatographie chirale en phase gazeuse. Si deux pics ont été détectés sur le chromatogramme de la cyclohexénone **85** racémique, un unique signal est obtenu pour la cyclohexénone (+)-(4*R*)-**85**, ce qui prouve que celle-ci est présente sous la forme d'un unique énantiomère. Considérant que l'addition du nucléophile se fait toujours de façon stéréospécifique *anti* par rapport au fragment métallique (ce qui est vérifié juste après), la configuration absolue de chacune des cyclohexénones peut être dérivée de celle du complexe (-)-(1*pR*)-**35** parent.

Cette méthodologie a ensuite été testée sur les complexes disubstitués (+)-(2*pR*)-**41** et (-)-**83**. L'addition d'un nucléophile (LiCHPh₂ ou LiC(Me)₂CN) en présence de HMPT, suivie d'une oxydation par FeCl₃ et d'une hydrolyse acide, donne les cyclohexénones (+)-(4*S*)-**87**, (+)-(4*S*)-**88** et (+)-**89** avec des rendements respectifs de 92, 76 et 76 % (Schéma 127).

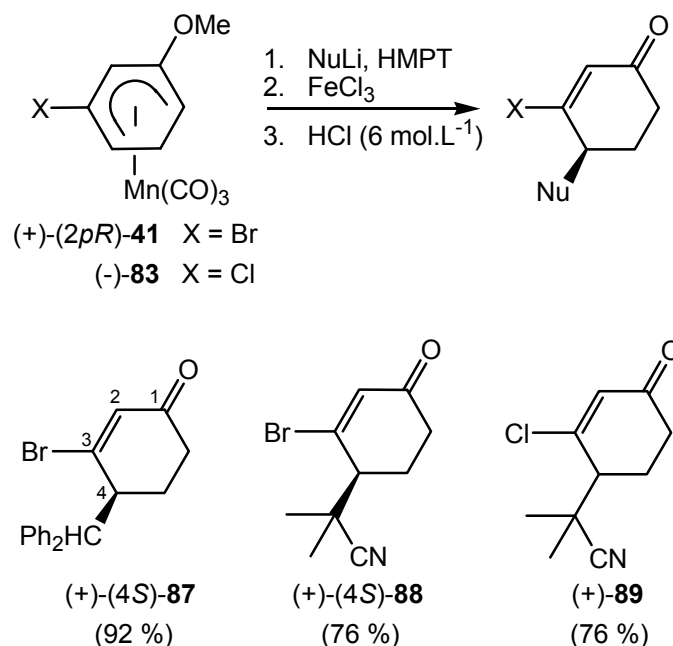


Schéma 127. Addition de LiCHPh_2 et $\text{LiC(Me)}_2\text{CN}$ sur les complexes (+)-(2*pR*)-**41** et (-)-**83**.

Dans tous les cas, l'addition a lieu régiosélectivement sur l'extrémité en *ortho* de l'atome d'halogène, prouvant que la régiosélectivité n'est pas gouvernée par des facteurs stériques mais électroniques. Cette position est activée par le caractère inductif attracteur de l'atome d'halogène le jouxtant. Une fois encore, l'addition ne conduit à la formation que d'un seul énantiomère, ce qui a pu être vérifié par chromatographie chirale en phase gazeuse pour les cyclohexénones (+)-(4*S*)-**88** et (+)-**89**. Les configurations absolues des cyclohexénones (+)-(4*S*)-**87** et (+)-(4*S*)-**88** découlent de la configuration absolue de leur complexe (-)-(1*pR*)-**35** parent.

Le caractère stéréospécifique *anti* de cette réaction d'addition a pu être prouvé par l'analyse radiocristallographique. Des monocristaux de la cyclohexénone (-)-(4*R*)-**88**, issue de l'addition de $\text{LiC(Me)}_2\text{CN}$ sur le complexe (-)-(2*pS*)-**41** en présence de HMPT, ont été obtenus par lente évaporation d'une solution de la cyclohexénone dans l'éther diéthylique et soumis à la diffraction aux rayons X (Figure 37).

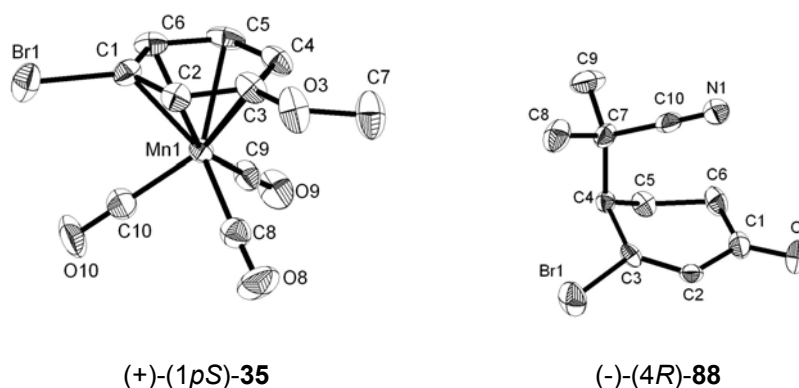


Figure 37. Structures radiocristallographiques des complexes (+)-(1*pS*)-**35** et (-)-(4*R*)-**88** (ellipsoïdes à 30 % de probabilités).

La structure de la cyclohexénone (-)-(4*R*)-**88** confirme la configuration absolue de l'atome de carbone C⁴, déduite de la configuration du complexe (+)-(1*pS*)-**35** parent. La comparaison entre cette structure et celle du complexe (+)-(1*pS*)-**35** permet de vérifier que l'addition du nucléophile LiC(Me)₂CN s'est bien faite de façon stéréospécifique *anti* par rapport au fragment métallique, ce qui exclut définitivement la possibilité d'une addition du nucléophile sur le métal, suivie d'une migration *endo*.¹²²

L'addition d'un nucléophile sur un complexe méthoxylé dédoublé est donc une voie très efficace de formation de cyclohexénones substituées énantiomériquement pures, intermédiaires de choix pour la synthèse de produits naturels. Cette addition a lieu sans réactivation du système cyclohexadiényle et conduit à la formation de molécules fonctionnalisées, sujettes à de nombreuses réactions ultérieures.

Cette méthodologie est la première voie de synthèse de cyclohexénones substituées en position C⁴ à partir de complexes du manganèse. Elle est à rapprocher de la synthèse de cyclohexénones substituées en position C⁵ développée en série du manganèse,^{165, 220} du chrome ou de l'osmium.²¹⁶

3.3. Synthèse de complexes (η⁶-phosphinoarène)Mn(CO)₃⁺ énantiomériquement purs

Les complexes métal-tricarbonyl constituent aujourd'hui une classe de ligands très recherchée en catalyse énantiosélective²²¹ puisque le métal de transition autour duquel ils sont construits n'est que spectateur lors de la catalyse et apporte les éléments de chiralité planaire pouvant induire la sélectivité. Il peut également intervenir en modifiant d'un point de vue stérique et électronique la sphère de coordination du catalyseur.²²²

Si la plupart des exemples relevés dans la littérature concerne les complexes tricarbonyles du chrome,^{223, 28, 216} du rhénium²²⁴ et du fer,²²⁵ peu d'exemples du manganèse ont été décrits et tous sont construits autour de motifs cymantènes (η⁵-cyclopentadiényl)Mn(CO)₃. Aucun exemple de ligand basé sur un motif (η⁶-arène)Mn(CO)₃⁺ n'a pu être relevé et le premier exemple de ligand (η⁵-cyclohexadiényl)Mn(CO)₃ énantiomériquement pur a été synthétisé très récemment par le laboratoire.¹¹⁷

C'est dans ce contexte que la synthèse de phosphines (η⁶-arène)Mn(CO)₃⁺ énantiomériquement pures a été envisagée. Un groupe phosphino pouvant être introduit par piégeage électrophile après une déprotonation ou un échange brome-lithium, le complexe énantiomériquement pur (+)-(2*pR*)-**41** a été choisi comme produit de départ. L'application de la séquence échange brome-lithium par le *n*-BuLi suivie du piégeage par le chlorure de diphénylphosphine (ClPPh₂) conduit à la formation du complexe *mé*ta-disubstitué (-)-(2*pS*)-**90** avec un rendement de 69 %. Les étapes d'addition nucléophile et d'échange brome-lithium suivi du piégeage électrophile ne pouvant pas modifier la chiralité planaire, la

²²⁰ Pearson, A. J. ; Vickerman, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5931.

²²¹ Delacroix, O. ; Gladysz, J. A. *Chem. Commun.* **2003**, 665.

²²² Jones, G. B. ; Chapman, B. J. ; Mathews, J. E. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2928.

²²³ Bolm, C. ; Muniz, K. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 51.

²²⁴ Bolm, C. ; Kesselgruber, M. ; Hermanns, N. ; Hildebrand, J. P. ; Raabe, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1488.

²²⁵ Okamoto, K. ; Kimachi, T. ; Ibuka, T. ; Takemoto, Y. *Tetrahedron: Asym.* **2001**, 12, 463.

configuration absolue de cette phosphine dérive de celle du complexe $(-)-(1pR)$ -**35** parent (Schéma 128).

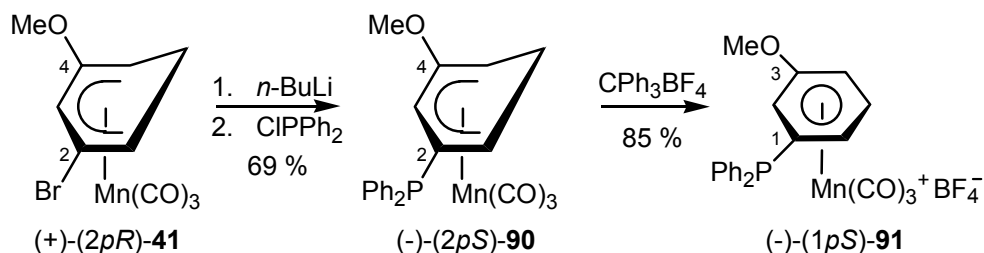


Schéma 128. Synthèse d'une phosphine *mé*ta-disubstituée.

Ce complexe $(-)-(2pS)$ -**90** est alors réaromatisé par l'action de CPh_3BF_4 à température ambiante dans CH_2Cl_2 pour donner le complexe $(-)-(1pS)$ -**91** correspondant avec un rendement de 85 %.

Un second exemple a pu être généré à partir du complexe hydrodébromé $(-)-(2pR)$ -**81**. Mis à réagir avec le $n-BuLi$ en présence de TMEDA, il donne après piégeage par $ClPPh_2$ le complexe *ortho*-disubstitué $(-)-(3pS)$ -**92** avec un rendement de 68 %. Après réaromatisation par CPh_3BF_4 , le complexe $(-)-(1pS)$ -**93** correspondant est isolé avec un rendement de 95 %. Les configurations absolues de ceux-ci ont également été dérivées de celle du complexe $(-)-(1pR)$ -**35** parent (Schéma 129).

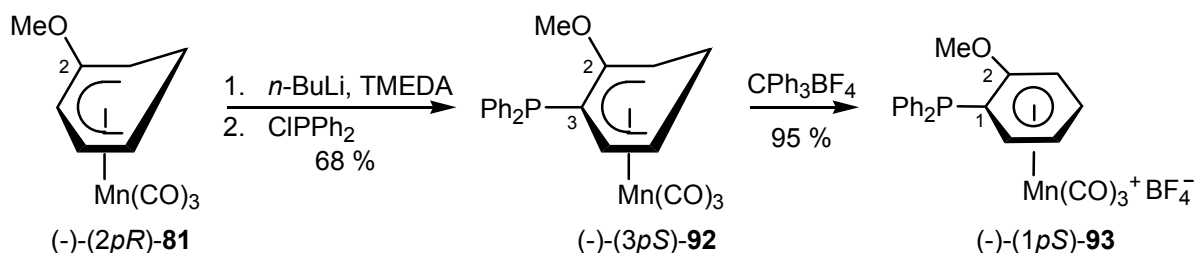


Schéma 129. Synthèse d'une phosphine *ortho*-disubstituée.

Ces deux complexes $(-)-(1pS)$ -**91** et $(-)-(1pS)$ -**93** constituent les premiers exemples de complexes $(\eta^6\text{-arène})Mn(CO)_3^+$ substitués par des groupes phosphino, qui plus est sous forme énantiomériquement pure. A titre de comparaison, le premier complexe $(\eta^6\text{-arène})Cr(CO)_3$ substitué par un groupe phosphino a été décrit il y a plus de trente ans.²²⁶

Associées à la méthode de dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})Mn(CO)_3^+$ ces deux voies de fonctionnalisation (déprotonation ou échange brome-lithium, suivis du piégeage par $ClPPh_2$) permettent donc la synthèse efficace de nouveaux complexes $(\eta^6\text{-arène})Mn(CO)_3^+$ fonctionnalisés par des phosphines, sous forme énantiomériquement pure. Ces complexes ou d'autres, obtenus en utilisant d'autres électrophiles lors de la réaction de piégeage, sont solubles dans l'eau et pourraient constituer de bons ligands pour la catalyse énantiosélective en milieu aqueux.

²²⁶ Rausch, M. D.; Gloth, R. E. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 59.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ce travail de recherche peuvent être partagés en deux catégories : la fonctionnalisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ et $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et le dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ plan-chiraux, chacune suivie d'applications en synthèses organique ou organométallique.

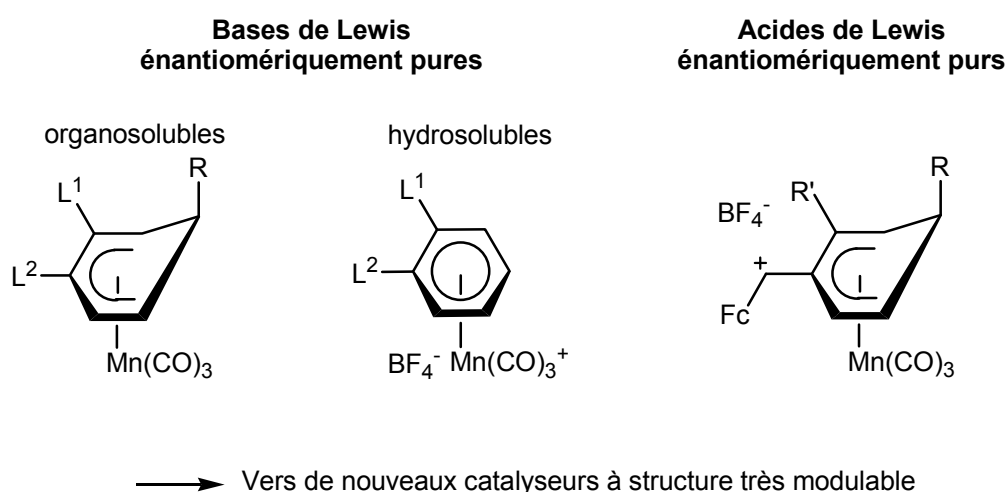
Dans un premier temps, la fonctionnalisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ par des fonctions électroacceptrices comme des cétones ou des aldéhydes a été réalisée. Les cétones aromatiques $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ont été efficacement préparées par réaction de Stille sous atmosphère de monoxyde de carbone ou par la séquence lithiation, transmétallation au Mn(II) et piégeage par un chlorure d'acyle. Ces cétones se sont avérées être sources de complexes α -hydroxylés et de cyclohexadiènes conjugués, même si les rendements associés à ces derniers doivent être améliorés. Elles ont été étudiées à l'état solide par diffraction des rayons X et en solution par spectroscopie RMN. De plus, la modélisation théorique de séries de complexes substitués par des fonctions aldéhyde ou cétone sur différentes positions du cycle cyclohexadiényle a permis de mieux comprendre les effets électroniques de ce système sur les différentes fonctions carbonyles. Ainsi, une variation de l'importance de la conjugaison suivant la position de substitution du groupe carbonyle a pu être démontrée : la position C¹ du ligand présente la plus forte conjugaison, suivie de peu par la position C³. Les complexes substitués en position C² sont ceux au sein desquels la conjugaison est la plus faible. Ces conclusions ont pu être vérifiées expérimentalement par l'analyse des données de spectroscopie infrarouge.

Une deuxième voie de fonctionnalisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ a ensuite été développée. La synthèse de plusieurs complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ bromés a été réalisée et l'étude méthodologique de l'échange brome-lithium a été entreprise pour la formation d'anions lithiés nucléophiles. Le piégeage de ces espèces réactives avec différents électrophiles a conduit à la formation de nouveaux complexes fonctionnalisés. Cette méthode s'est avérée extrêmement efficace et complémentaire de la lithiation par déprotonation, déjà connue au laboratoire : ainsi des complexes substitués en extrémité du système cyclohexadiényle par des fonctions aldéhyde ou ester ou en *méta* de groupes *ortho*-directeurs ont enfin pu être préparés à partir des complexes bromés par échange brome-lithium. Il est désormais possible d'introduire ces fonctions sur n'importe quelle position du système conjugué. Cette séquence a pu être appliquée à la formation de complexes α -hydroxylés, avec des stéréosélectivités importantes et complémentaires de celles obtenues par la réduction des cétones correspondantes. Des complexes bimétalliques manganèse-fer ont pu être synthétisés et se sont montrés d'excellentes sources de complexes carbocationiques stables, dont la réactivité prometteuse a pu être abordée.

Enfin, la première méthode de dédoublement des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ *ortho* ou *méta*-disubstitués a été développée. Cette technique originale repose sur le caractère électrophile intrinsèque à tout complexe $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et utilise le (*D*)-(+)-camphre, molécule naturelle et bon marché, comme agent chiral de dédoublement. Aucune fonction particulière n'est nécessaire au dédoublement et de nombreux complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ diversement substitués ont pu être synthétisés sous forme énantiomériquement pure. La conservation de l'information chirale a pu être vérifiée à chacune des étapes du dédoublement, par analyse radiocristallographique ou par spectrométrie RMN sur phase chirale. Cette technique a ainsi permis de préparer efficacement plusieurs synthons cruciaux en synthèses organique ou organométallique sous forme énantiomériquement pure, comme des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ monosubstitués, des cyclohexénones diversement fonctionnalisées ou des complexes $(\eta^6\text{-phosphinoarène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$.

Outre un regard neuf sur l'importance de la conjugaison au système cyclohexadiényle, ces différents travaux ont considérablement élargi le champ de fonctionnalisation des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ et $(\eta^6\text{-arène})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, rendant également possible leur préparation sous forme énantiomériquement pure. De nombreuses perspectives peuvent ainsi être envisagées :

- La mise en œuvre des différentes méthodes de fonctionnalisation sur des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ énantiomériquement purs permet la synthèse de ligands potentiellement utilisables en catalyse énantiosélective, que ce soit pour les complexes organosolubles η^5 neutres ou pour les complexes hydrosolubles η^6 cationiques. La structure modulable de ces complexes pourrait alors avoir des conséquences importantes sur la cinétique de la réaction ou sur d'éventuels excès.
- De plus, la synthèse des complexes bimétalliques manganèse-fer cationiques ouvre la voie à la préparation de nouveaux complexes acides de Lewis du ferrocène, dont l'efficacité catalytique lors de réactions de Diels-Alder est bien connue. Produits en série énantiomériquement pure, leur application en catalyse énantiosélective peut alors être envisagée.



Troisième Partie
—
Partie Expérimentale

General Remarks

All reactions were performed in oven-dried glassware under an inert atmosphere (nitrogen). Reagent grade dichloromethane was distilled over calcium hydride, and tetrahydrofuran dried over benzophenone ketyl and distilled. All the arenes were distilled over calcium hydride prior to use. Analytical thin layer chromatography was performed on Merck silica gel 60 F₂₅₄ plates (0.25 mm). Compounds were visualized by UV irradiation. Flash column chromatography was carried out using forced flow of the indicated solvent on Roth Kieselgel 60 (0.02 – 0.045 mm). ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC 200 MHz and a Bruker ARX 400 MHz, with chemical shifts referenced to internal standard CDCl₃. Infrared spectra were measured on a Nicolet-Avatar 320 FT-IR spectrometer. Crystallographic data were collected on a Enraf-Nonius Cad-4 diffractometer. High resolution mass spectral analyses were performed by the Groupe de Spectrométrie de Masse (UMR 7613, UPMC). Elemental analyses were performed by Le Service de Microanalyses de l'Université P. et M. Curie (Paris). Optical rotations were measured on a Perkin-Elmer 343 polarimeter at 589 nm. GC analyses were performed on a Varian CP3380 instrument, equipped with a Cyclodex B fused silica column (50 m x 0.25 mm).

Chapter I

(η^5 -Cyclohexadienyl)Mn(CO)₃ Complexes : Synthesis of Electrodeficient Complexes and Theoretical Investigations of the Cyclohexadienyl System

Synthesis of BrMn(CO)₅

In a 500 mL flask, Mn₂(CO)₁₀ (8.0 g ; 20.5 mmol ; 1 equiv) was dissolved in CCl₄ (240 mL), then Br₂ (1.6 mL ; 30.8 mmol ; 1.5 equiv) was added. The yellow solution turned red, and after 4h stirring at room temperature, an orange suspension was visible. CCl₄ was removed under vacuum, and the crude mixture was dissolved in 300 mL CH₂Cl₂, washed with 2 x 150 mL water, 150 mL of a saturated solution of NH₄Cl, dried over MgSO₄ and filtered over clarcel. Solvents were removed under vacuum to afford an orange powder (11.2 g ; 41.0 mmol ; 100 %).

Physical aspect : orange powder

Molecular formula : C₅BrMnO₅

Molecular weight : 274.8 g.mol⁻¹

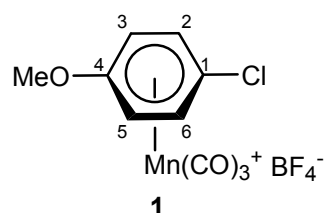
Yield : 100 %

BrMn(CO)₅

Synthesis of (η^6 -1-chloro-4-methoxybenzene)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **1**

BrMn(CO)_5 (2.72 g ; 9.9 mmol ; 1 equiv) and AgBF_4 (1.93 g ; 9.9 mmol ; 1 equiv) were dispersed in CH_2Cl_2 (20 mL) and refluxed for 3 h. The free arene (2.4 mL ; 19.8 mmol ; 2 equiv) was then added at room temperature, and the solution was heated again for 20 h. After filtration over Clarcel and concentration to ca 10 mL the yellow oil obtained was dissolved in a minimum of acetone and precipitated when poured in 400 mL of Et_2O , leading to the formation of η^6 complex **1** (2.01 g ; 7.7 mmol ; 78 %).

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BClF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $368.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 78 %



RMN ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 4.23 (3H, s, OMe) ; 6.67 (2H, d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, $\text{H}^{3,5}$) ; 7.53 (2H, d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, $\text{H}^{2,6}$) ppm.

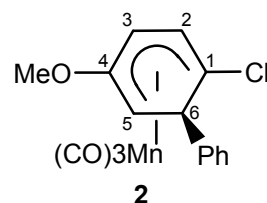
RMN ^{13}C (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 60.1 (OMe) ; 84.8 ($\text{C}^{3,5}$) ; 105.4 ($\text{C}^{2,6}$) ; 108.2 (C^1) ; 149.2 (C^4) ; 216.2 (Mn(CO)_3) ppm.

IR (ATR Diamant) : 2021 (Mn(CO)_3^+) ; 2077 (Mn(CO)_3^+) cm^{-1} .

Synthesis of complex **2**

To a suspension of η^6 complex **1** (400 mg ; 1.09 mmol ; 1 equiv) in THF (10 mL) cooled at 0°C was slowly added PhMgCl (1.1 mL ; 2.20 mmol ; 1 equiv). After 5 min stirring at 0°C , the mixture was warmed to room temperature. After 5 min, the crude mixture was hydrolyzed with 20 mL water, and the aqueous layer was extracted with 2 x 50 mL diethyl ether. The combined organic layers were washed with 50 mL water, then 50 mL brine, and dried over magnesium sulfate. After filtration over Clarcel and evaporation of the solvents, the mixture was purified by flash chromatography on silica gel to afford complex **2** (339 mg ; 1.06 mmol ; 98 %).

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClMnO}_4$
Molecular weight : $358.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 78 %



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 3.49 (s, 3H, OMe) ; 3.58 (dd, $J = 6.5$ and 2.8 Hz , 1H, H^5) ; 4.32 (dd, $J = 6.5$ and 1.5 Hz , 1H, H^6) ; 5.23 (dd, $J = 6.0$ and 1.5 Hz , 1H, H^2) ; 5.57 (dd, $J = 6.0$ and 2.8 Hz , 1H, H^3) ; 6.98-7.04 (m, 2H, H^{Ph}), 7.20-7.27 (m, 3H, H^{Ph}) ppm.

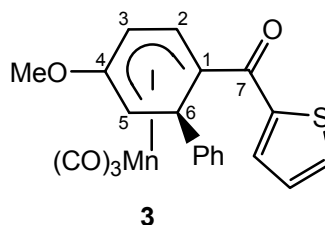
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 45.0 (C^5) ; 52.2 (C^6) ; 54.9 (OMe) ; 64.5 (C^3) ; 80.0 (C^1) ; 92.4 (C^2) ; 126.1 (C^{Ph}) ; 141.6 (C^{Ph}) ; 143.7 (C^4) ; 221.6 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1921 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$) ; 2009 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$) cm^{-1} .

Synthesis of complex **3**²³

Pd_2dba_3 (0.025 g ; 0.03 mmol ; 0.1 equiv) and AsPh_3 (0.025 g ; 0.08 mmol ; 0.3 equiv) were added successively to complex **2** (0.097 g ; 0.27 mmol ; 1 equiv) in 10 mL of anhydrous THF. Carbon monoxide was pulled through the reaction mixture, and tributylstannylthiophene (0.152 g ; 0.41 mmol ; 1.5 equiv) was introduced. The solution was stirred for 2.5 h at reflux, cold ice water (15 mL) was then added, and the reaction mixture was extracted twice with diethyl ether (20 mL). The combined organic phases were washed with water (20 mL), dried over magnesium sulfate, filtered, and evaporated under vacuum. The residue was then purified by flash chromatography on silica gel (petroleum ether/ Et_2O , 80:20) to deliver complex **3** (0.083 g ; 0.19 mmol ; 71 %).

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_5\text{S}$
Molecular weight : 434.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 71 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.80 (1H, dd, $J = 7$ Hz, $J = 2$ Hz, H^5) ; 4.80 (1H, d, $J = 7$ Hz, H^6) ; 5.88 (1H, d, $J = 7$ Hz, H^3) ; 6.05 (1H, dd, $J = 7$ Hz and 2 Hz, H^2) ; 6.92-7.48 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

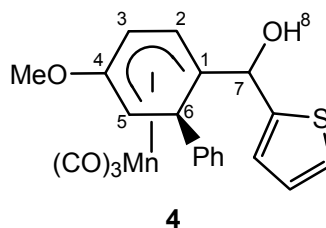
RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 40.6 (C^6) ; 45.1 (C^5) ; 55.0 (OMe) ; 61.2 (C^1) ; 72.4 (C^3) ; 97.9 (C^2) ; 125.6-132.1 (C^{Ar}) ; 142.1 (C^{Ar}) ; 144.0 (C^4) ; 146.2 (C^{Ar}) ; 188.4 (C^7) ppm.

IR (CHCl_3) : 2026 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$) ; 1963 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$) ; 1610 (CO) cm^{-1} .

Syntheses of the alcohols **4** and of the cyclohexadiene **5**

Complex **3** (0.215 g ; 0.49 mmol ; 1 equiv) was placed in a 100 mL Schlenck flask with 15 mL of THF. This yellow solution was cooled at 0 °C and transferred into a 50 mL two-neck flask that contained NaBH_4 (0.076 g ; 2 mmol ; 4.1 equiv). The yellow heterogeneous solution was stirred at 0 °C for 1 h, then at room temperature for 1 h, and refluxed for 4 h. Then 20 mL of a saturated solution of NH_4Cl was added to the orange solution, which was extracted with 50 mL of Et_2O . The organic phase was extracted with 50 mL of Et_2O and washed with 50 mL of water, 50 mL of a saturated solution of K_2CO_3 , and 50 mL of a saturated solution of NaCl . After filtration over MgSO_4 , solvents were removed under reduced pressure, and the residue was chromatographed on a silica gel chromatography column (PE) to afford two yellow solids (0.159 g ; 0.36 mmol ; 82 %), identified as diastereomers of **4** in a 58/42 ratio and cyclohexadiene **5** in 13 % yield.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $C_{21}H_{17}MnO_5S$
Molecular weight : $436.34 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 82 %
Ration : 58/42



Major diastereomer

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.14 (1H, d, $J = 3.1 \text{ Hz}$, H^8) ; 3.36 (1H, dd, $J = 6.2$ and 2.4 Hz , H^5) ; 3.40 (3H, s, OMe) ; 4.11 (1H, dd, $J = 6.2$ and 1.0 Hz , H^6) ; 5.27 (1H, d, $J = 3.1 \text{ Hz}$, H^7) ; 5.36 (1H, dd, $J = 6.0$ and 1.0 Hz , H^2) ; 5.67 (1H, dd, $J = 6.0$ and 2.4 Hz , H^3) ; 6.62 to 7.35 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 44.8 (C^5) ; 45.4 (C^6) ; 54.4 (OMe) ; 65.0 (C^3) ; 72.5 (C^7) ; 79.6 (C^1) ; 91.6 (C^2) ; 124.6 to 128.6 (C^{Ar}) ; 141.8 (C^{Ar}) ; 145.8 (C^2) ; 146.2 (C^{Ar}) ppm.

IR ($CHCl_3$) : 1913 ($Mn(CO)_3$) ; 2008 ($Mn(CO)_3$) cm^{-1} .

SM (electrospray) : calcd for $C_{21}H_{17}MnO_5SNa$, 459.0075 ; found, 459.0057.

Minor diastereomer

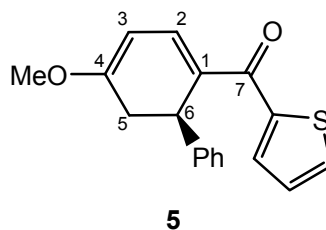
RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.13 (1H, d, $J = 3.1 \text{ Hz}$, H^8) ; 3.38 (1H, dd, $J = 6.2$ and 2.5 Hz , H^5) ; 3.45 (3H, s, OMe) ; 4.23 (1H, d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, H^6) ; 5.05 (1H, d, $J = 5.9 \text{ Hz}$, H^2) ; 5.29 (1H, d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, H^7) ; 5.64 (1H, dd, $J = 5.9$ and 2.5 Hz , H^3) ; 6.73 to 7.11 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 43.7 (C^5) ; 44.9 (C^6) ; 54.4 (OMe) ; 64.8 (C^3) ; 71.0 (C^7) ; 81.1 (C^1) ; 90.6 (C^2) ; 125.1 to 128.2 (C^{Ar}) ; 142.1 (C^{Ar}) ; 145.1 (C^4) ; 145.4 (C^{Ar}) ppm.

IR ($CHCl_3$) : 1909 ($Mn(CO)_3$) ; 2007 ($Mn(CO)_3$) cm^{-1} .

SM (electrospray) : calcd for $C_{21}H_{17}MnO_5SNa$, 459.0075 ; found, 459.0069.

Physical aspect : colourless liquid
Molecular formula : $C_{18}H_{16}O_2S$
Molecular weight : $296.38 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 13 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.52 (1H, dd, $J = 17.4$ and 2.5 Hz , H^{5exo}) ; 3.07 (1H, ddd, $J = 17.4$, 9.8 , and 1.8 Hz , H^{5endo}) ; 3.67 (3H, s, OMe) ; 4.35 (1H, dd, $J = 9.8$ and 2.5 Hz , H^6) ; 5.23 (1H, dd, $J = 6.6$ and 1.8 Hz , H^3) ; 7.06 (1H, s, H^{Th}) ; 7.1-7.2 (5H, H^{Ph}) ; 7.33 (1H, d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, H^2) ; 7.54 (2H, H^{Th}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 35.6 (C^5) ; 37.6 (C^6) ; 55.5 (OMe) ; 93.0 (C^3) ; 126.2 à 131.6 (C^{Ar}) ; 139.1 (C^2) ; 142.8 (C^{Ar}) ; 144.0 (C^{Ar}) ; 164.8 (C^4) ; 186.3 (C^7) ppm.

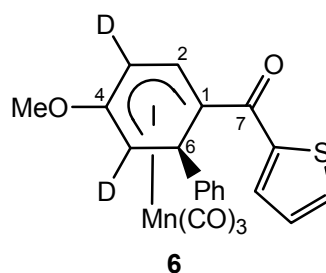
IR (CHCl₃) : 1611 (CO) cm⁻¹.

HRMS-Cl : calcd for C₁₈H₁₇O₂S⁺, 297.0949 ; found, 297.0945

Synthesis of the ketone 6

This complex is obtained by complexation of the dideuterated free arene (56 %), nucleophilic addition of PhMgCl (83 %) and Stille reaction with Bu₃SnTh under CO atmosphere and in the presence of the catalytic combinaison (68 %).

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : C₂₁H₁₃D₂MnO₅S
Molecular weight : 436.36 g.mol⁻¹



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 3.52 (3H, s, OMe) ; 4.80 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H⁶) ; 6.36 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H²) ; 6.93 to 7.53 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 40.3 (C⁶) ; 44.9 (br, C⁵) ; 54.9 (OMe) ; 61.0 (C¹) ; 72.0 (br, C³) ; 97.6 (C²) ; 125.4 to 131.9 (C^{Ar}) ; 141.9 to 146.0 (C⁴, C^{Ar}) ; 188.1 (C⁷) ; 218.7 (CO(Mn)) ppm.

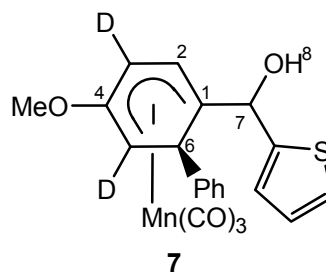
IR (CHCl₃) : 1963 (CO(Mn)) ; 2026 (CO(Mn)) ; 1610 (CO) cm⁻¹.

HRMS-Cl : calcd for C₂₁H₁₄D₂MnO₅S⁺, 437.0224 ; found, 437.0222.

Syntheses of the alcohols 7 and of the cyclohexadiene 8

The alcohols **7** and cyclohexadiene **8** were prepared following the procedure described for the complexes **4** and **5**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : C₂₁H₁₅D₂MnO₅S
Molecular weight : 438.34 g.mol⁻¹
Yield : 69 %
Ratio : 60/40



Major diastereomer

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.14 (1H, s, H^8) ; 3.40 (3H, s, OMe) ; 4.11 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H^6) ; 5.28 (1H, s, H^7) ; 5.36 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H^2) ; 6.62 to 7.35 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 45.6 (C^6) ; 54.7 (OMe) ; 72.8 (C^7) ; 79.9 (C^1) ; 91.9 (C^2) ; 124.8 to 128.8 (C^{Ar}) ; 142.0 (C^{Ar}) ; 146.0 (C^4) ; 146.5 (C^{Ar}) ppm.

IR (CHCl_3) : 1913 (CO(Mn)) ; 2008 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{D}_2\text{MnO}_5\text{S}$: C, 57.53 ; H, 4.37. Found : C, 57.48 ; H, 4.31.

Minor diastereomer

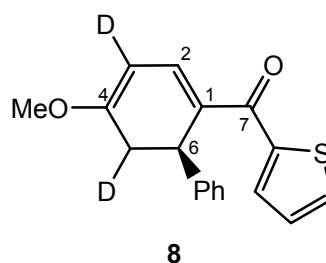
RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.13 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H^8) ; 3.45 (3H, s, OMe) ; 4.23 (1H, s, H^6) ; 5.05 (1H, s, H^7) ; (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H^2) ; 6.73 to 7.11 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 44.8 (C^6) ; 54.6 (OMe) ; 71.3 (C^7) ; 81.7 (C^1) ; 90.2 (C^2) ; 125.5 to 129.2 (C^{Ar}) ; 142.6 (C^{Ar}) ; 145.5 (C^4) ; 145.7 (C^{Ar}) ppm.

IR (CHCl_3) : 1909 (CO(Mn)) ; 2007 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{D}_2\text{MnO}_5\text{S}$: C, 57.53 ; H, 4.37. Found : C, 57.41 ; H, 4.35.

Physical aspect : colourless liquid
Molecular formula : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{D}_2\text{O}_2\text{S}$
Molecular weight : 298.40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 20 %

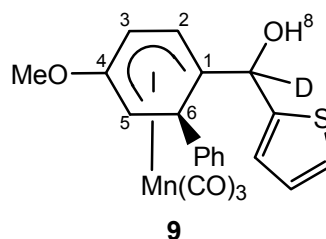


Cyclohexadiene **8** could not be obtained in a pure form : estimated yield 20% based on the NMR spectra of the crude mixture.

Syntheses of the alcohols **9** and of the cyclohexadiene **10**

The alcohols **9** and cyclohexadiene **10** were prepared following the procedure described for the complexes **4** and **5**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{DMnO}_5\text{S}$
Molecular weight : 437.37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 71 %
Ratio : 55/45



Major diastereomer

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.14 (1H, s, H^8) ; 3.36 (1H, dd, $J = 6.2$ and 2.4 Hz, H^5) ; 3.40 (3H, s, OMe) ; 4.11 (1H, dd, $J = 6.2$ and 1.0 Hz, H^6) ; 5.36 (1H, dd, $J = 6.0$ and 1.0 Hz, H^2) ; 5.67 (1H, dd, $J = 6.0$ and 2.4 Hz, H^3) ; 6.62 to 7.35 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 44.8 (C^5) ; 45.3 (C^6) ; 54.4 (OMe) ; 65.0 (C^3) ; 72.5 (br, C^7) ; 79.5 (C^1) ; 91.6 (C^2) ; 124.6 to 128.6 (C^{Ar}) ; 141.8 (C^{Ar}) ; 145.7 (C^4) ; 146.1 (C^{Ar}) ppm.

IR (CHCl_3) : 1913 (CO(Mn)) ; 2007 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS-Cl : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{DO}_5\text{SMn}^+$, 438.0318 ; found, 438.0315.

Minor diastereomer

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.16 (1H, s, H^8) ; 3.39 (1H, dd, $J = 6.2$ and 2.5 Hz, H^5) ; 3.44 (3H, s, OMe) ; 4.22 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H^6) ; 5.01 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H^2) ; 5.64 (1H, dd, $J = 5.9$ and 2.5 Hz, H^3) ; 6.73 to 7.11 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 43.7 (C^5) ; 44.9 (C^6) ; 54.4 (OMe) ; 64.8 (C^3) ; 71.0 (br, C^7) ; 81.1 (C^1) ; 90.6 (C^2) ; 125.1 to 128.2 (C^{Ar}) ; 142.1 (C^{Ar}) ; 145.1 (C^4) ; 145.4 (C^{Ar}) ppm.

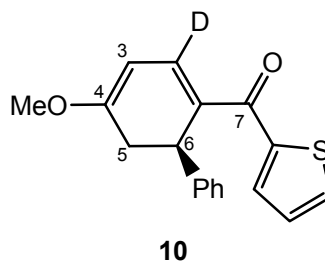
IR (CHCl_3) : 1910 (CO(Mn)) ; 2007 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Physical aspect : colourless liquid

Molecular formula : $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{DO}_2\text{S}$

Molecular weight : $297.39 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 20 %



Cyclohexadiene **10** could not be obtained in a pure form : estimated yield 20% based on the NMR spectra of the crude mixture.

Synthesis of the ester **11**

Complex **2** (0.317 g, 0.88 mmol, 1 equiv), AsPh_3 (0.095 g, 0.31 equiv), and Pd_2dba_3 (0.081 g, 0.09 mmol, 0.1 equiv) were introduced into a two-neck flask. PhONa was prepared by adding NaH (0.025 g, 1.06 mmol, 1.2 equiv) to PhOH (0.074 g, 0.79 mmol, 0.9 equiv), in THF (7 mL) under N_2 . THF (15 mL) was introduced into the flask. A red color appeared, and CO was bubbled through the solution for 10 min at room temperature. The solution of PhONa was then transferred into the flask. CO was bubbled into the reaction mixture for 2 h under reflux. The reaction was stirred for 2.5 h under THF reflux. After filtration on Celite, a yellow solution was recovered and washed with water. The water phase was extracted with pentane (70 mL). The combined organic phases were washed with a saturated solution of NaCl (80 mL). The solution was dried over MgSO_4 and evaporated under

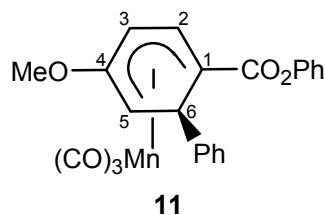
reduced pressure. A silica gel chromatography column afforded complex **11** (219 mg, 0.49 mmol, 56 % yield).

Physical aspect : yellow powder

Molecular formula : $C_{23}H_{17}MnO_6$

Molecular weight : $444.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 56 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.57 (3H, s OMe) ; 3.75 (1H, dd, $J = 5.0$ and 2.0 Hz, H^5) ; 4.54 (1H, d, $J = 6.0$, H^6) ; 5.93 (1H, dd, $J = 6.0$ and 2.0 Hz, H^3) ; 6.14 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H^2) ; 6.76-7.82 (10H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 41.0 (C^6) ; 45.6 (C^5) ; 52.9 (C^1) ; 55.4 (OMe) ; 72.9 (C^3) ; 97.5 (C^2) ; 125.8-131.0 (C^{Ph}) ; 135.2-151.2 (C^{Ph}) ; 169.4 (CO) ppm.

IR (CHCl_3) : 1730 (ester) ; 1930 (CO(Mn)) ; 2017 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Anal. Calcd for $C_{23}H_{17}MnO_6$: C, 62.16 ; H, 3.86. Found: C, 61.51 ; H, 3.63.

—

Synthesis of cyclohexadiene **12**

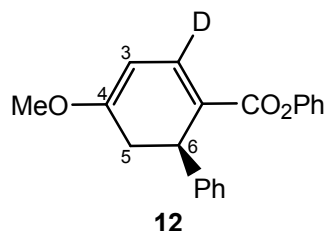
The cyclohexadiene **12** was prepared following the procedure described for the complexes **4** and **5**.

Physical aspect : colourless liquid

Molecular formula : $C_{20}H_{17}DO_3$

Molecular weight : $307.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 36 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.53 (1H, dd, $J = 17.0$ and 2.0 Hz, $\text{H}^{5\text{exo}}$) ; 3.16 (1H, ddd, $J = 17.0$, 10.0 , and 2.0 Hz, $\text{H}^{5\text{endo}}$) ; 3.68 (3H, s OMe) ; 4.19 (1H, dd, $J = 2.0$ and 10.0 Hz, H^6) ; 5.26 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H^3) ; 6.78-7.36 (10H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 35.7 (C^5) ; 37.7 (C^6) ; 55.6 (OMe) ; 93.0 (C^3) ; 115.4-129.7 (C^{Ph}) ; 138.6 (br, C^2) ; 120.7 to 164.7 (C^4 , C^{Ph}) ; 165.7 (CO ester) ppm.

IR (CHCl_3) : 1711 (ester) cm^{-1} .

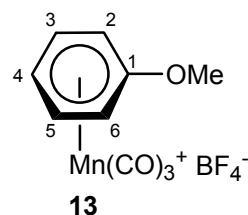
Anal. Calcd for $C_{20}H_{17}DO_3$: C, 78.14 ; H, 6.23. Found: C, 78.30 ; H, 6.18.

—

Synthesis of (η^6 -anisole)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **13**⁴⁵

The η^6 complex **13** was prepared following the procedure described for the η^6 complex **1**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $C_{10}H_8BF_4MnO_4$
Molecular weight : $333.91 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 73 %



RMN 1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.24 (s, 3H, OMe) ; 6.36 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, H^4) ; 6.51 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, $H^{2,6}$) ; 7.22 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, $H^{3,5}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.5 (OMe) ; 84.7 ($C^{2,6}$) ; 91.4 (C^4) ; 107.0 ($C^{3,5}$) ; 151.7 (C^1) ; 217.3 (CO(Mn)) ppm.

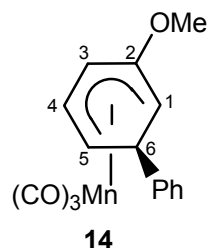
IR (ATR Diamant) : 2004 (CO(Mn)) ; 2071 (CO(Mn)) cm^{-1} .

—

Synthesis of complex **14**⁶⁶

The η^5 complex **14** was prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $C_{16}H_{13}MnO_4$
Molecular weight : $324.21 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 87 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.43 (m, 2H, H^1 and H^5) ; 3.55 (s, 3H, OMe) ; 3.98 (t, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, H^6) ; 5.00 (t, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, H^4) ; 5.73 (m, 1H, H^3) ; 6.99-7.28 (m, 5H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 42.3 (C^6) ; 43.8 (C^1) ; 54.6 (OMe) ; 58.3 (C^5) ; 67.9 (C^3) ; 93.1 (C^4) ; 125.6-143.4 (C^{Ph}) ; 147.7 (C^2) ; 222.9 (Mn(CO) $_3$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1907 (CO(Mn)) ; 2007 (CO(Mn)) cm^{-1} .

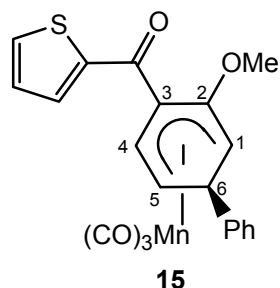
—

Syntheses of the keto complex **15**

Complex **14** (194 mg ; 0.60 mmol ; 1 equiv) was dissolved in THF (7 mL), TMEDA (0.1 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was added and the yellow solution was cooled to -78°C . $n\text{-BuLi}$ (0.41 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was added and the solution stirred at -78°C during 1h. ThCOCl (0.071 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was then added, and the solution slowly warmed to room temperature. Then 20 mL water were added to the yellow solution, which was extracted with 50 mL of Et_2O . The organic phase was washed with 50 mL of water, 50 mL of a saturated solution of K_2CO_3 , and 50 mL of a saturated solution of

NaCl. After filtration over MgSO_4 , solvents were removed under reduced pressure, and the residue was chromatographed on a silica gel chromatography column (PE) to afford complex **15** (26 mg ; 0.06 mmol ; 10 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_5\text{S}$
Molecular weight : $434.34 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 10 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.39 (3H, s, OMe) ; 3.53 (2H, m, H^1 and H^5) ; 4.02 (1H, t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^6) ; 5.50 (1H, d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^4) ; 7.06-7.99 (8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 41.9 (C^1) ; 42.0 (C^6) ; 55.0 (OMe) ; 57.7 (C^5) ; 88.9 (C^3) ; 96.3 (C^4) ; 125.6-134.8 (C^{Ar}) ; 142.1 (C^{Ar}) ; 144.8 (C^2) ; 147.4 (C^{Ar}) ; 185.9 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1645 (CO) ; 1937 (CO(Mn)) ; 2021 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnNaO}_5\text{S}^+$, 456.9918 ; found, 456.9913.

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{MnO}_5\text{S}$: C, 58.06 ; H, 3.48. Found : C, 58.17 ; H, 3.57.

The same product has been obtained in a 20 % yield by trapping the lithiated anion with the Weinreb amide $\text{ThCON}(\text{OMe})(\text{Me})$ followed by usual workup.

—

Syntheses of the keto complex **15**

*Synthesis of the ate complex MnCl_4Li_2 .*¹⁸² MnCl_2 (0.75 g ; 6.0 mmol ; 1 equiv) et LiCl (0.51 g ; 12.0 mmol ; 2 equiv) were dried in a schlenk under vacuum, at 190°C during 8h. THF (9 mL) was then added, and the heterogeneous solution stirred at room temperature during one night to afford a milky solution ($c = 0.67 \text{ mol.L}^{-1}$), ready for use.

*Syntheses of the keto complex **15** via transmetalation from Li (I) to Mn (II).*

Complex **14** (194 mg ; 0.60 mmol ; 1 equiv) was dissolved in THF (7 mL), TMEDA (0.1 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was added and the yellow solution was cooled to -78°C . $n\text{-BuLi}$ (0.41 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was added and the solution stirred at -78°C during 1h. The MnCl_4Li_2 solution (2.7 mL ; 1.80 mmol ; 3 equiv) was added, and the solution stirred for 30 min a -78°C before $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (43 mg ; 0.12 mmol ; 0.2 equiv) was added. ThCOCl (0.071 mL, 0.66 mmol, 1.1 equiv) was then added, and the solution slowly warmed to room temperature. Then 20 mL water were added to the yellow solution, which was extracted with 50 mL of Et_2O . The organic phase was washed with 50 mL of water, 50 mL of a saturated solution of K_2CO_3 , and 50 mL of a saturated solution of NaCl . After filtration over

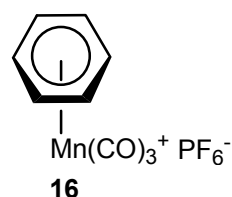
MgSO₄, solvents were removed under reduced pressure, and the residue was chromatographed on a silica gel chromatography column (PE) to afford complex **15** (237 mg ; 0.55 mmol ; 91 %).

—

Synthesis of (η^6 -benzene)tricarbonylmanganese hexafluorophosphate **16**²

BrMn(CO)₅ (2.09 g ; 7.60 mmol ; 1 equiv) and AlCl₃ (1.81 g ; 13.6 mmol ; 1.8 equiv) were dissolved in benzene (25 mL) in a two-neck flask, and the red solution heated to reflux during 3h. Then it was cooled to 0°C and then 20 mL of cold water were added. The aqueous layer was extracted with 10 mL and 2 x 30 mL of petroleum light. HPF₆ is slowly added and complex **16** (2.64 g ; 7.29 mmol ; 96 %) is obtained as a yellow powder.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : C₉H₆F₆MnO₃P
Molecular weight : 362.04 g.mol⁻¹
Yield : 96 %



RMN ¹H (200 MHz ; acetone *d*⁶) : 6.97 (s, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; acetone *d*⁶) : 102.5 (C^{Ar}) ; 216.3 (CO(Mn)) ppm.

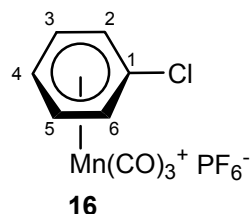
IR (ATR Diamant) : 2009 (CO(Mn)) ; 2078 (CO(Mn)) cm⁻¹.

—

Synthesis of (η^6 -chlorobenzene)tricarbonylmanganese hexafluorophosphate **17**³

The η^5 complex **14** was prepared following the procedure described for the η^5 complex **16**. Chlorobenzene is used as the solvent, and the solution is warmed at 100°C during 5h.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : C₉H₅ClF₆MnO₃P
Molecular weight : 396.49 g.mol⁻¹
Yield : 54 %



RMN ¹H (200 MHz ; acetone *d*⁶) : 6.78 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H, H⁴) ; 7.16 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H, H^{2,6}) ; 7.26 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, H^{3,5}) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; acetone *d*⁶) : 97.4 (C⁴) ; 99.8 (C^{2,6}) ; 103.4 (C^{3,5}) ; 121.1 (C¹) ; 214.9 (CO(Mn)) ppm.

IR (ATR Diamant) : 2014 (CO(Mn)) ; 2081 (CO(Mn)) cm⁻¹.

—

Synthesis of complex **18**⁶⁶

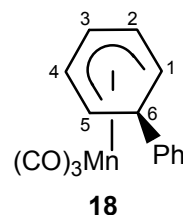
The η^5 complex **18** was prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow powder

Molecular formula : $C_{15}H_{11}MnO_3$

Molecular weight : $294.18 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 76 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.49 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, $H^{1,5}$) ; 3.83 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H^6) ; 4.97 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, $H^{2,4}$) ; 5.78 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^3) ; 6.97-7.24 (m, 5H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 39.8 (C^6) ; 58.2 ($C^{1,5}$) ; 79.7 (C^3) ; 96.9 ($C^{2,4}$) ; 125.9-147.6 (C^{Ph}) ; 223.2 (CO(Mn)) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1895 (CO(Mn)) ; 2002 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Synthesis of complexes **19** and **20**⁸⁹

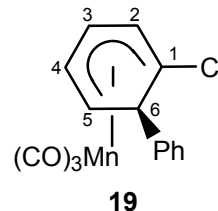
The η^5 complexes **19** and **20** were prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow powder

Molecular formula : $C_{15}H_{10}ClMnO_3$

Molecular weight : $328.63 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 28 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.73 (td, $J = 6.0$ and 1.6 Hz , 1H, H^5) ; 4.32 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H^6) ; 4.94 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H^4) ; 5.29 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H^2) ; 5.70 (td, $J = 6.0$ and 1.6 Hz , 1H, H^3) ; 7.05-7.35 (m, 5H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 50.5 (C^6) ; 59.8 (C^5) ; 75.8 (C^3) ; 81.3 (C^1) ; 94.8 (C^4) ; 96.3 (C^2) ; 126.5-143.7 (C^{Ph}) ; 221.9 (CO(Mn)) ppm.

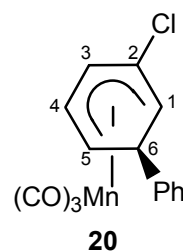
IR (ATR Diamant) : 1919 (CO(Mn)) ; 2014 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Physical aspect : yellow powder

Molecular formula : $C_{15}H_{10}ClMnO_3$

Molecular weight : $328.63 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 45 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.48 (m, 1H, H^5) ; 3.81 (dt, $J = 6.0$ and 2.0 Hz, 1H, H^1) ; 4.01 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, H^6) ; 4.96 (m, 1H, H^4) ; 6.08 (m, 1H, H^3) ; 7.19-7.31 (m, 5H, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 43.0 (C^6) ; 58.9 (C^1 or C^5) ; 59.2 (C^1 or C^5) ; 79.8 (C^3) ; 93.5 (C^4) ; 116.5 (C^2) ; 125.7-146.6 (C^{Ph}) ; 221.9 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ppm.

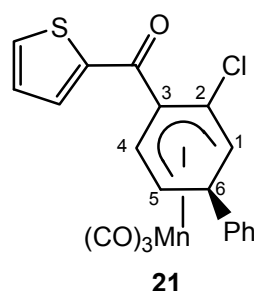
IR (ATR Diamant) : 1923 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ; 2016 ($\text{CO}(\text{Mn})$) cm^{-1} .

—

Syntheses of the keto complex **21**

The η^5 complex **21** was prepared following the procedure described for the complex **15**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClMnO}_4\text{S}$
Molecular weight : $438.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 62 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.59 (t, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^5) ; 3.84 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^1) ; 4.04 (t, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^6) ; 5.36 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^4) ; 7.02-7.79 (m, 8H, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 42.2 (C^6) ; 57.8 (C^1) ; 58.0 (C^5) ; 95.4 (C^4) ; 98.7 (C^3) ; 114.4 (C^2) ; 125.5-129.1 (C^{Ar}) ; 143.8 (C^{Ar}) ; 146.3 (C^{Ar}) ; 184.6 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1648 (CO) ; 1942 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ; 2026 ($\text{CO}(\text{Mn})$) cm^{-1} .

HRMS : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClMnNaO}_4\text{S}^+$, 460.9423 ; found, 460.9417.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{MnO}_4\text{S}$: C, 54.80 ; H, 2.76. Found : C, 54.91 ; H, 2.91.

—

Syntheses of the keto complexes **22** and **23**

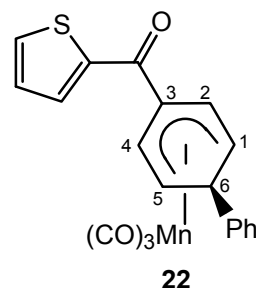
The η^5 complexes **22** and **23** were prepared following the procedure described for the complex **15**.

IR (ATR Diamant) : 1639 (CO) ; 1937 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ; 2020 ($\text{CO}(\text{Mn})$) cm^{-1} .

HRMS : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{MnNaO}_4\text{S}^+$, 426.9813 ; found, 426.9807.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$: C, 59.41 ; H, 3.24. Found : C, 59.54 ; H, 3.36.

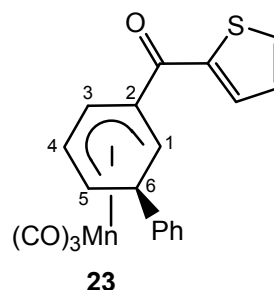
Physical aspect : yellow oil
Molecular formula : $C_{20}H_{13}MnO_4S$
Molecular weight : $404,32 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 24 %



RMN 1H (200 MHz ; C_6D_6) : 3.15 (t, 2H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^1 and H^5) ; 3.60 (t, 1H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^6) ; 5.66 (d, 2H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^2 and H^4) ; 6.46-7.53 (m, 8H, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 40.1 (C_6) ; 62.2 (C^1 and C^5) ; 90.7 (C^3) ; 99.2 (C^2 and C^4) ; 126.4-135.4 (C^{Ar}) ; 143.4 (C^{Ar}) ; 147.6 (C^{Ar}) ; 186.2 (C=O) ppm.

Physical aspect : yellow oil
Molecular formula : $C_{20}H_{13}MnO_4S$
Molecular weight : $404,32 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 48 %



RMN 1H (200 MHz ; C_6D_6) : 2.93 (t, 1H, $J = 6 \text{ Hz}$, H^5) ; 3.71 (t, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^6) ; 3.80 (d, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^1) ; 4.35 (t, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^4) ; 5.83 (d, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^3) ; 6.49-7.51 (m, 8H, H^{Ar}) ppm.

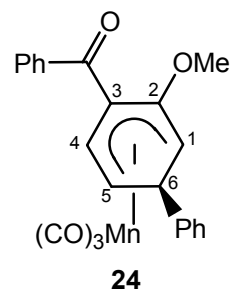
RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 40.7 (C^6) ; 58.7 (C^1) ; 59.3 (C^5) ; 80.9 (C^3) ; 95.0 (C^4) ; 110.0 (C^2) ; 126.4-135.4 (C^{Ar}) ; 143.5 (C^{Ar}) ; 147.4 (C^{Ar}) ; 185.8 (C=O) ppm.

—

Synthesis of the keto complex 24

The η^5 complex **24** was prepared following the procedure described for the complex **15**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $C_{23}H_{17}MnO_5$
Molecular weight : $428.32 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 87 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.26 (s, 3H, OMe) ; 3.50 (m, 2H, H^1 and H^5) ; 4.01 (t, 1H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^6) ; 5.57 (d, 1H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H^4) ; 7.02-7.90 (m, 10H, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 41.6 (C^6) ; 41.9 (C^1) ; 55.0 (OMe) ; 57.7 (C^5) ; 87.5 (C^3) ; 97.3 (C^4) ; 125.5-133.3 (C^{Ar}) ; 138.5 (C^{Ar}) ; 142.4 (C^{Ar}) ; 147.4 (C^2) ; 195.1 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1693 (CO) ; 1935 (CO(Mn)) ; 2021 (CO(Mn)) cm^{-1} .

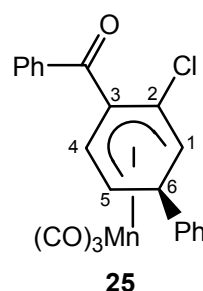
HRMS : calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{MnNaO}_5^+$, 451.0354 ; found, 451.0349.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{MnO}_5$: C, 64.48 ; H, 4.00. Found: C, 64.35 ; H, 3.89.

Synthesis of the keto complex 25

The η^5 complex **25** was prepared following the procedure described for the complex **15**.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClMnO}_4$
Molecular weight : 432.74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 45 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.59 (t, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^5) ; 3.82 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^1) ; 4.05 (t, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^6) ; 5.38 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz, H^4) ; 7.04-7.93 (m, 10H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 42.1 (C^6) ; 57.4 (C^1) ; 58.0 (C^5) ; 96.6 (C^4) ; 98.1 (C^3) ; 114.6 (C^2), 125.5-133.9 (C^{Ar}) ; 137.3 (C^{Ar}) ; 146.4 (C^{Ar}) ; 193.6 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1669 (CO) ; 1954 (CO(Mn)) ; 2029 (CO(Mn)) cm^{-1} .

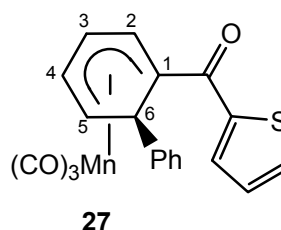
HRMS : calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClMnNaO}_4^+$, 454.9859 ; found, 454.9853.

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClMnO}_4$: C, 61.11 ; H, 3.27. Found : C, 60.95 ; H, 3.14.

Synthesis of the keto complex 25²³

The η^5 complex **27** was prepared following the procedure described for the complex **3**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$
Molecular weight : 404.32 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 99 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.17 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz, H^5) ; 4.22 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz, H^4) ; 4.71 (d, 1H, $J = 7.0$ Hz, H^6) ; 4.88 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz, H^3) ; 5.90 (d, 1H, $J = 7.0$ Hz, H^2) ; 6.39-7.15 (m, 8H, m, H^{Ar}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 38.8 (C^6) ; 60.7 (C^1) ; 62.1 (C^5) ; 82.4 (C^3) ; 97.4 (C^4) ; 100.2 (C^2) ; 125.7-132.4 (C^{Ph}) ; 142.3 (C^{Ph}) ; 146.1 (C^{Ph}) ; 189.3 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1601 (CO) ; 1940 (CO(Mn)) ; 2024 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{MnNaO}_4\text{S}^+$, 426.9807 ; found, 426.9612.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$: C, 59.41 ; H, 3.24. Found : C, 59.55 ; H, 3.14.

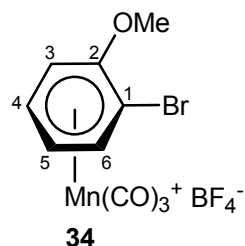
Chapter II

(η^6 -Bromoarene) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ Complexes : Synthesis and Applications

Synthesis of (η^6 -1-bromo-2-methoxybenzene)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **34**

The η^6 complex **34** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $412.81 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 69 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.35 (3H, s, OMe) ; 6.34 (1H, t, H^5 , $J = 6.5 \text{ Hz}$) ; 6.77 (1H, d, H^3 , $J = 6.5 \text{ Hz}$) ; 7.08 (1H, t, H^4 , $J = 6.5 \text{ Hz}$) ; 7.63 (1H, d, H^6 , $J = 6.5 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 60.8 (OMe) ; 82.1 (C^3) ; 92.0 (C^5) ; 105.2 (C^4) ; 109.6 (C^6) ; 131.5 (C^1) ; 148.5 (C^2) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1997 (CO(Mn)) ; 2071 (CO(Mn)) cm^{-1} .

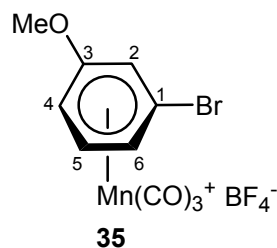
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrMnO}_4^+$, 324.8903 ; found, 324.8909.

Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrMnO}_4\text{BF}_4$: C, 29.10 ; H, 1.71. Found : C, 29.21 ; H, 1.86.

Synthesis of (η^6 -1-bromo-3-methoxybenzene)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **35**

The η^6 complex **35** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $412.81 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 79 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.31 (3H, s, OMe) ; 6.45 (1H, d, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.72 (1H, d, H^6 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.99 (1H, s, H^2) ; 7.32 (1H, t, H^5 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 60.2 (OMe) ; 82.4 (C^4) ; 88.0 (C^2) ; 94.0 (C^6) ; 123.8 (C^1) ; 132.5 (C^5) ; 151.7 (C^3) ppm.

IR (ATR Diamant) : 2014 (CO(Mn)) ; 2075 (CO(Mn)) cm^{-1} .

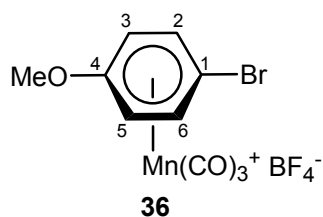
Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrMnO}_4\text{BF}_4$: C, 29.10 ; H, 1.71. Found : C, 29.28 ; H, 1.83.

—

Synthesis of $(\eta^6\text{-1-bromo-4-methoxybenzene})\text{tricarbonylmanganese tetrafluoroborate } \mathbf{36}$

The η^6 complex **36** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $412.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 76 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.17 (3H, s, OMe) ; 6.53 (2H, d, $\text{H}^{3,5}$, $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 7.47 (2H, d, $\text{H}^{2,6}$, $J = 7.1 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.9 (OMe) ; 85.2 ($\text{C}^{3,5}$) ; 91.8 (C^1) ; 108.1 ($\text{C}^{2,6}$) ; 149.7 (C^4) ppm.

IR (ATR Diamant) : 2012 (CO(Mn)) ; 2032 (CO(Mn)) cm^{-1} .

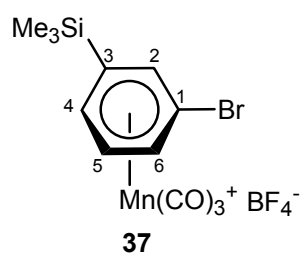
Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrMnO}_4\text{BF}_4$: C, 29.10 ; H, 1.71. Found : C, 29.31 ; H, 1.75.

—

Synthesis of $(\eta^6\text{-1-bromo-3-trimethylsilylbenzene})\text{tricarbonylmanganese tetrafluoroborate } \mathbf{37}$

The η^6 complex **37** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrF}_4\text{MnO}_3\text{Si}$
Molecular weight : $454.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 85 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : -0.58 (9H, s, SiMe_3) ; 6.91 (2H, m, H^5 and H^6) ; 7.35 (2H, m, H^2 and H^4) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : -1.1 (SiMe_3) ; 102.8 (C^5) ; 105.6 (C^6) ; 106.9 (C^4) ; 109.4 (C^2) ; 111.6 (C^3) ppm.

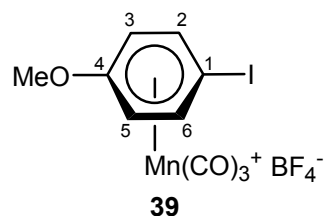
IR (ATR Diamant) : 2010 (CO(Mn)) ; 2073 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrMnO}_3\text{Si}^+$, 366.9198 ; found, 366.9193.

Synthesis of $(\eta^6\text{-1-iodo-4-methoxybenzene})\text{tricarbonylmanganese tetrafluoroborate } \mathbf{39}$

The η^6 complex **39** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BF}_4\text{IMnO}_4$
Molecular weight : $459.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 68 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.15 (3H, s, OMe) ; 6.42 (2H, d, $\text{H}^{3,5}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 7.48 (2H, d, $\text{H}^{2,6}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 55.2 (C^1) ; 59.7 (OMe) ; 85.9 ($\text{C}^{3,5}$) ; 113.8 ($\text{C}^{2,6}$) ; 150.3 (C^4) ppm.

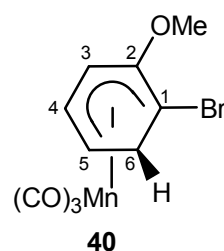
IR (ATR Diamant) : 2008 (CO(Mn)) ; 2035 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{IMnO}_4^+$, 372.8764 ; found, 372.8768.

Synthesis of complex **40**

To a suspension of η^6 complex **34** (371 mg ; 0.90 mmol ; 1 equiv) in THF cooled at -78°C was slowly added LiAlH_4 (0.9 mL ; 0.90 mmol ; 1 equiv). After 5 min stirring at -78°C , the mixture was slowly warmed to room temperature. After 5 min, the crude mixture was hydrolyzed with 20 mL water, and the aqueous layer was extracted with 2 x 50 mL diethyl ether. The combined organic layers were washed with 50 mL water, then 50 mL brine, and dried over magnesium sulfate. After filtration over Clarcel and evaporation of the solvents, the mixture was purified by flash chromatography on silica gel to afford complex **40** (191 mg ; 0.58 mmol ; 65 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrMnO}_4$
Molecular weight : $327.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 65 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.72 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 3.21 (2H, m, H^5 and $\text{H}^{6\text{endo}}$) ; 3.89 (3H, s, OMe) ; 4.74 (1H, t, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 5.67 (1H, d, H^3 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 39.4 (C^6) ; 51.3 (C^1) ; 55.9 (OMe) ; 56.5 (C^5) ; 62.7 (C^3) ; 93.1 (C^4) ; 140.3 (C^2) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1930 (CO(Mn)) ; 2012 (CO(Mn)) cm^{-1} .

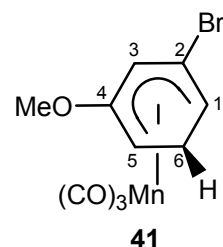
HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{10}H_8BrMnNaO_4^+$, 348.8879 ; found, 348.8875.

—

Synthesis of complex 41

The η^5 complex **41** was prepared following the procedure described for the complex **40**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{10}H_8BrMnO_4$
Molecular weight : $327.01 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 81 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.26 (1H, d, H^{6exo} , $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 2.76-2.83 (2H, m, H^{6endo} and H^1) ; 3.24 (1H, dt, H^5 , $J = 1.8$ and 4.1 Hz) ; 3.48 (3H, s, OMe) ; 6.17 (1H, t, H^3 , $J = 1.8 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 29.8 (C^6) ; 36.5 (C^1) ; 54.9 (OMe or C^5) ; 55.1 (C^5 or OMe) ; 73.0 (C^3) ; 101.2 (C^2) ; 141.2 (C^4) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1916 (CO(Mn)) ; 2011 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{10}H_8BrMnNaO_4^+$, 348.8879 ; found, 348.8874.

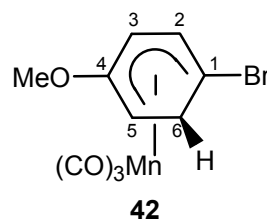
Anal. Calcd for $C_{10}H_8BrMnO_4$: C, 36.73 ; H, 2.47. Found: C, 36.39 ; H, 2.61.

—

Synthesis of complex 42

The η^5 complex **42** was prepared following the procedure described for the complex **40**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{10}H_8BrMnO_4$
Molecular weight : $327.01 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 85 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.72 (1H, d, H^{6exo} , $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 3.18 (2H, m, H^5 and H^{6endo}) ; 5.31 (1H, dd, H^2 , $J = 2.0$ and 6.0 Hz) ; 5.66 (1H, dd, H^3 , $J = 2.0$ and 6.0 Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 37.3 (C^6) ; 38.4 (C^5) ; 55.0 (OMe) ; 65.2 (C^3) ; 74.4 (C^1) ; 94.2 (C^2) ; 144.4 (C^4) ppm.

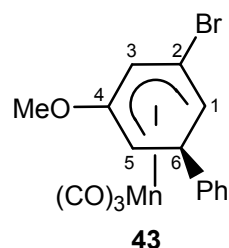
IR (ATR Diamant) : 1928 (CO(Mn)) ; 2015 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{10}H_8BrMnNaO_4^+$, 348.8879 ; found, 348.8876.

Synthesis of complex **43**

The η^5 complex **43** was prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{16}H_{12}BrMnO_4$
Molecular weight : $403.11 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 82 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.38 (1H, dt, H^5 , $J = 1.8$ and 6.0 Hz) ; 3.51 (3H, s, OMe) ; 3.75 (1H, dt, H^1 , $J = 1.8$ and 6.0 Hz) ; 3.97 (1H, t, H^6 , $J = 6.0$ Hz) ; 6.04 (1H, t, H^3 , $J = 1.8$ Hz) ; 6.90-6.94 (2H, m, H^{Ph}) ; 7.17-7.29 (3H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 44.2 (C^5) ; 45.0 (C^6) ; 55.0 (OMe) ; 61.2 (C^1) ; 72.6 (C^3) ; 100.7 (C^2) ; 125.6 (C^{Ph}) ; 127.4 (C^{Ph}) ; 128.9 (C^{Ph}) ; 140.6 (C^{Ph}) ; 146.8 (C^4) ppm.

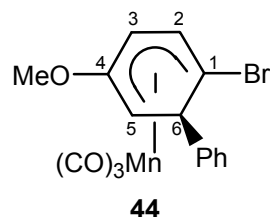
IR (ATR Diamant) : 1912 (CO(Mn)) ; 2008 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{16}H_{12}BrMnNaO_4^+$, 424.9192 ; found, 424.9198.

Synthesis of complex **44**

The η^5 complex **44** was prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{16}H_{12}BrMnO_4$
Molecular weight : $403.11 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 94 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.45 (3H, s, OMe) ; 3.54 (1H, d, H^6 , $J = 5.8$ Hz) ; 4.40 (1H, d, H^5 , $J = 5.8$ Hz) ; 5.35 (1H, d, H^2 , $J = 6.1$ Hz) ; 5.58 (1H, d, H^3 , $J = 6.1$ Hz) ; 7.01-7.26 (5H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 46.1 (C^6) ; 53.8 (C^5) ; 55.0 (OMe) ; 66.5 (C^3) ; 67.2 (C^1) ; 95.4 (C^2) ; 126.4 (C^{Ph}) ; 127.9 (C^{Ph}) ; 128.9 (C^{Ph}) ; 141.9 (C^{Ph}) ; 144.1 (C^4) ppm.

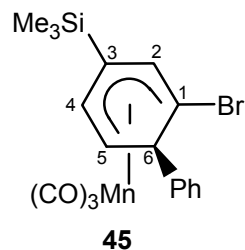
IR (ATR Diamant) : 1924 (CO(Mn)) ; 2010 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{16}H_{12}BrMnNaO_4^+$, 424.9192 ; found, 424.9195.

Syntheses of complexes **45** and **46**

The η^5 complexes **45** and **46** were prepared following the procedure described for the complex **2**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{18}H_{18}BrMnO_3Si$
Molecular weight : $445.26 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 69 %



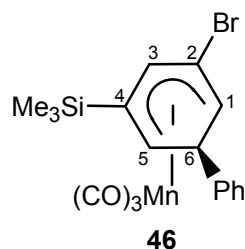
RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 0.51 (9H, s, $SiMe_3$) ; 3.86 (1H, t, H^5 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 4.33 (1H, d, H^6 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 4.82 (1H, d, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 5.31 (1H, s, H^2) ; 7.06-7.31 (5H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : -0.5 ($SiMe_3$) ; 51.0 (C^6) ; 64.1 (C^5) ; 97.7 (C^4) ; 101.6 (C^2) ; 126.7 (C^{Ph}) ; 128.0 (C^{Ph}) ; 128.8 (C^{Ph}) ; 144.4 (C^{Ph}) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1928 (CO(Mn)) ; 2010 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{18}H_{18}BrMnNaO_3Si^+$, 466.9481 ; found, 466.9485.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{18}H_{18}BrMnO_3Si$
Molecular weight : $445.26 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 23 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 0.19 (9H, s, $SiMe_3$) ; 3.34 (1H, t, H^6 , $J = 6.5 \text{ Hz}$) ; 3.93 (2H, m, H^1 and H^5) ; 5.93 (1H, s, H^3) ; 6.89-7.22 (5H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : -1.8 ($SiMe_3$) ; 44.5 (C^1 or C^5) ; 60.7 (C^6) ; 62.1 (C^5 or C^1) ; 86.4 (C^3) ; 104.2 (C^2) ; 104.8 (C^4) ; 125.9 (C^{Ph}) ; 127.4 (C^{Ph}) ; 128.9 (C^{Ph}) ; 147.3 (C^{Ph}) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1923 (CO(Mn)) ; 2011 (CO(Mn)) cm^{-1} .

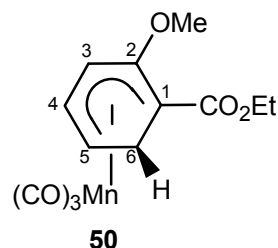
HRMS (ESI, positive mode): calcd for $C_{18}H_{18}BrMnNaO_3Si^+$, 466.9481 ; found, 466.9484.

Syntheses of complexes **50** and **51**

$nBuLi$ (1.9 mL ; 3.0 mmol ; 3 equiv) was dropped in a THF solution cooled to $-78^\circ C$. Then a solution of complex **40** (327 mg ; 1.0 mmol ; 1 equiv) in THF was very slowly added, giving rise to a deep yellow-orange solution, which was stirred at $-78^\circ C$ for 10 min. Then $ClCO_2Et$ (0.33 mL ; 3.45 mmol ; 3.5

equiv) was added, and the solution was very slowly warmed to room temperature. The crude mixture was hydrolyzed with 30 mL water, and the aqueous layer was extracted with 50 mL diethyl ether. The organic layers were washed with 2 x 50 mL water, then 50 mL brine, and dried over magnesium sulfate. After filtration over Clarcel and evaporation of the solvents, the mixture was purified by flash chromatography on silica gel to afford complexes **50** (195 mg ; 0.63 mmol ; 63 %) and **51** (28 mg ; 0.09 mmol ; 9 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{13}H_{13}MnO_6$
Molecular weight : $320.18 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 63 %



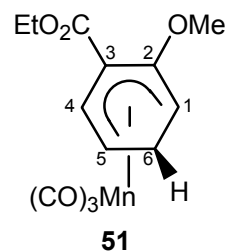
RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.28 (3H, t, CH_3 , $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 2.14 (1H, d, H^{6exo} , $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 3.13 (1H, dd, H^{6endo} , $J = 7.0$ and 12.0 Hz) ; 3.31 (1H, t, H^5 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 3.87 (3H, s, OMe) ; 4.20 (2H, m, CH_2) ; 4.91 (1H, t, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 5.73 (1H, d, H^3 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 14.5 (CH_3) ; 28.1 (C^6) ; 37.8 (C^1) ; 55.8 (OMe) ; 56.9 (C^5) ; 61.1 (CH_2) ; 65.2 (C^3) ; 94.6 (C^4) ; 147.5 (C^2) ; 160.4 (CO ester) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1685 (CO ester) ; 1918 (CO(Mn)) ; 2014 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{13}H_{13}MnNaO_6^+$, 342.9985 ; found, 342.9987.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{13}H_{13}MnO_6$
Molecular weight : $320.18 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 9 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.40 (3H, m, CH_3) ; 2.13 (1H, d, H^{6exo} , $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 3.14 (2H, m, H^1 and H^{6endo}) ; 3.40 (1H, t, H^5 , $J = 6.8 \text{ Hz}$) ; 3.78 (3H, s, OMe) ; 4.33 (2H, m, CH_2) ; 5.51 (1H, d, H^4 , $J = 6.8 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 14.3 (CH_3) ; 27.1 (C^6) ; 44.3 (C^1) ; 61.5 (CH_2) ; 62.0 (C^3) ; 63.5 (OMe) ; 96.8 (C^4) ; 110.3 (C^2) ; 166.6 (CO ester) ppm.

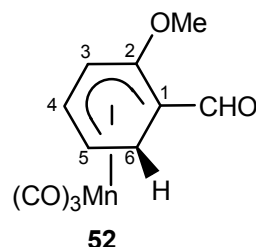
IR (ATR Diamant) : 1688 (CO ester) ; 1936 (CO(Mn)) ; 2023 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{13}H_{13}MnNaO_6^+$, 342.9985 ; found, 342.9983.

Syntheses of complexes **52** and **53**

The η^5 complexes **52** and **53** were prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**, with DMF used instead of ClCO_2Et for the quench step.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_5$
Molecular weight : $276.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 39 %



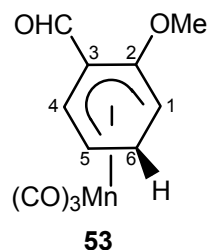
RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.93 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 13.0 \text{ Hz}$) ; 3.24 (1H, dd, $\text{H}^{6\text{endo}}$, $J = 6.0$ and 13.0 Hz) ; 3.42 (1H, t, H^5 , $J = 6.0 \text{ Hz}$) ; 3.86 (3H, s, OMe) ; 5.09 (1H, t, H^4 , $J = 6.0 \text{ Hz}$) ; 5.72 (1H, d, H^3 , $J = 6.0 \text{ Hz}$) ; 9.40 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 22.9 (C^6) ; 49.2 (C^1) ; 55.5 (OMe) ; 57.3 (C^5) ; 65.2 (C^3) ; 95.0 (C^4) ; 149.1 (C^2) ; 191.2 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1651 (CO aldehyde) ; 1924 (CO(Mn)) ; 2018 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnNaO}_5^+$, 298.9723 ; found, 298.9728.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_5$
Molecular weight : $276.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 40 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.40 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 13.2 \text{ Hz}$) ; 2.85-3.06 (2H, m, H^1 and $\text{H}^{6\text{endo}}$) ; 3.37 (1H, t, H^5 , $J = 6.8 \text{ Hz}$) ; 3.44 (3H, s, OMe), 5.58 (1H, d, H^4 , $J = 7.7 \text{ Hz}$), 10.66 (1H, s, CHO) ppm.

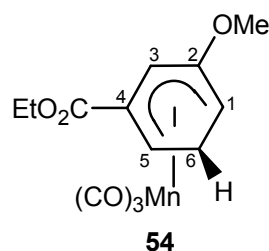
RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 26.5 (C^6) ; 37.9 (C^1) ; 55.0 (OMe) ; 59.1 (C^5) ; 80.0 (C^3) ; 99.3 (C^4) ; 146.1 (C^2) ; 190.1 (CHO) ; 217.0 (CO(Mn)) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1668 (CO aldehyde) ; 1914 (CO(Mn)) ; 2014 (CO(Mn)) cm^{-1} .

Synthesis of complex **54**

The η^5 complex **54** was prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{13}H_{13}MnO_6$
Molecular weight : $320.18 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 64 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.31 (3H, t, CH_3 , $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 2.15 (1H, d, H^{6exo} , $J = 11.3 \text{ Hz}$) ; 2.86 (2H, m, H^1 and H^{6endo}) ; 3.56 (3H, s OMe) ; 3.59 (1H, m, H^5) ; 4.26 (2H, q, CH_2 , $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 6.48 (1H, t, H^3 , $J = 1.8 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 14.3 (CH_3) ; 24.6 (C^6) ; 38.9 (C^1) ; 55.1 (OMe) ; 55.3 (C^5) ; 62.4 (CH_2) ; 67.3 (C^3) ; 96.4 (C^4) ; 146.1 (C^2) ; 167.6 (CO ester) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1725 (CO ester) ; 1921 (CO(Mn)) ; 2012 (CO(Mn)) cm^{-1} .

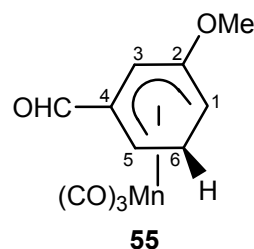
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{13}H_{13}MnNaO_6^+$, 342.9985 ; found, 342.9984.

—

Synthesis of complex 55

The η^5 complex **55** was prepared following the procedure described for the complexes **52** and **53**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{11}H_9MnO_5$
Molecular weight : $276.12 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 82 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.24 (1H, d, H^{6exo} , $J = 12.6 \text{ Hz}$) ; 2.98 (2H, m, H^1 and H^{6endo}) ; 3.36 (1H, m, H^5) ; 3.58 (3H, s, OMe) ; 6.28 (1H, s, H^3) ; 9.20 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 26.9 (C^6) ; 36.7 (C^1) ; 53.7 (C^5) ; 55.0 (OMe) ; 65.2 (C^3) ; 101.1 (C^4) ; 143.4 (C^2) ; 192.5 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1705 (CO aldehyde) ; 1907 (CO(Mn)) ; 2002 (CO(Mn)) cm^{-1} .

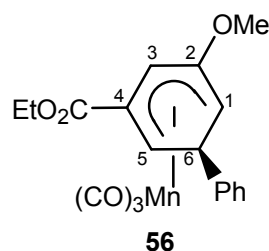
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{11}H_9MnNaO_5^+$, 298.9723 ; found, 298.9725.

—

Synthesis of complex 56

The η^5 complex **56** was prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{19}H_{17}MnO_6$
Molecular weight : $396.27 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 55 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.31 (3H, t, CH_3 , $J = 7.2 \text{ Hz}$) ; 3.42 (1H, dt, H^1 , $J = 2.0$ and 5.9 Hz) ; 3.60 (3H, s, OMe) ; 4.10 (2H, m, H^5 and H^6) ; 4.26 (2H, q, CH_2 , $J = 7.2 \text{ Hz}$) ; 6.35 (1H, t, H^3 , $J = 2.0 \text{ Hz}$) ; 6.88-7.25 (5H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 14.3 (CH_3) ; 42.1 (C^6) ; 44.2 (C^1) ; 54.9 (OMe) ; 58.7 (C^5) ; 62.4 (CH_2) ; 67.2 (C^3) ; 94.9 (C^4) ; 125.6 (C^{Ph}) ; 127.2 (C^{Ph}) ; 128.8 (C^{Ph}) ; 142.1 (C^2) ; 147.0 (C^{Ph}) ; 167.4 (CO ester) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1725 (CO ester) ; 1921 (CO(Mn)) ; 2013 (CO(Mn)) cm^{-1} .

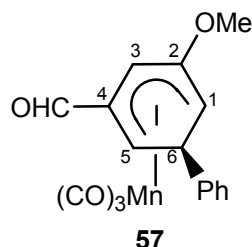
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{19}H_{17}MnNaO_6^+$, 419.0298 ; found 419.0292.

Anal. Calcd for $C_{19}H_{17}MnO_6$: C, 57.59 ; H, 4.32. Found : C, 57.21 ; H, 4.13.

Synthesis of complex 57

The η^5 complex **57** was prepared following the procedure described for the complexes **52** and **53**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{17}H_{13}MnO_5$
Molecular weight : $352.22 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 79 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.50 (1H, m, H^1) ; 3.62 (3H, s, OMe) ; 3.88 (1H, dt, H^5 , $J = 1.7$ and 6.1 Hz) ; 4.15 (1H, t, H^6 , $J = 6.1 \text{ Hz}$) ; 6.14 (1H, t, H^3 , $J = 1.7 \text{ Hz}$) ; 6.87-7.26 (5H, m, H^{Ph}) ; 9.29 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 42.0 (C^6) ; 44.7 (C^1) ; 55.1 (OMe) ; 60.5 (C^5) ; 64.7 (C^3) ; 99.4 (C^4) ; 125.5 (C^{Ph}) ; 127.5 (C^{Ph}) ; 128.9 (C^{Ph}) ; 142.9 (C^2) ; 146.7 (C^{Ph}) ; 192.7 (CHO) ppm.

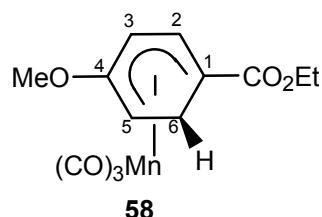
IR (ATR Diamant) : 1709 (CO aldehyde) ; 1919 (CO(Mn)) ; 2013 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{17}H_{13}MnNaO_5^+$, 375.0036 ; found, 375.0035.

Synthesis of complex 58

The η^5 complex **58** was prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{13}H_{13}MnO_6$
Molecular weight : $320.18 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 54 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.25 (3H, m, CH_3) ; 2.05 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 12.1 \text{ Hz}$) ; 3.17 (2H, m, H^5 and $\text{H}^{6\text{endo}}$) ; 3.45 (3H s, OMe) ; 4.15 (2H, m, CH_2) ; 5.93 (2H, m, H_2 and H_3) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 14.5 (CH_3) ; 25.8 (C^6) ; 38.8 (C^5) ; 45.9 (C^1) ; 54.8 (OMe) ; 61.0 (CH_2) ; 72.3 (C^3) ; 98.6 (C^2) ; 144.4 (C^4) ; 170.6 (CO ester) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1697 (CO ester) ; 1919 (CO(Mn)) ; 2016 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{13}H_{13}MnNaO_6^+$, 342.9985 ; found, 342.9981.

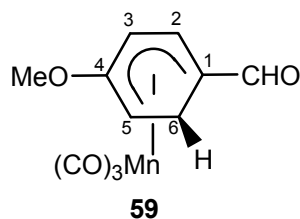
Anal. Calcd for $C_{13}H_{13}MnO_6$: C, 48.77 ; H, 4.09. Found : C, 48.65 ; H, 4.01.

—

Synthesis of complex 59

The η^5 complex **59** was prepared following the procedure described for the complexes **52** and **53**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{11}H_9MnO_5$
Molecular weight : $276.12 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 75 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.94 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 12.0 \text{ Hz}$) ; 3.20 (2H, m, H^5 and $\text{H}^{6\text{endo}}$) ; 3.50 (1H, s, OMe) ; 5.61 (1H, d, H^2 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.04 (1H, d, H^3 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 8.82 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 22.7 (C^6) ; 38.5 (C^5) ; 55.2 (OMe) ; 70.5 (C^1) ; 74.1 (C^3) ; 100.7 (C^2) ; 145.3 (C^4) ; 193.1 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1666 (CO aldehyde) ; 1917 (CO(Mn)) ; 2016 (CO(Mn)) cm^{-1} .

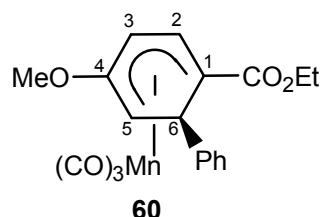
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{11}H_9MnNaO_5^+$, 298.9723 ; found, 298.9728.

—

Synthesis of complex 60

The η^5 complex **60** was prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{19}H_{17}MnO_6$
Molecular weight : $396.27 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 60 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.26 (3H, m, CH_3) ; 3.52 (3H, s, OMe) ; 3.66 (1H, d, H^5 , $J = 6.8 \text{ Hz}$) ; 4.16 (2H, m, CH_2) ; 4.43 (1H, d, H^6 , $J = 6.8 \text{ Hz}$) ; 5.90 (2H, m, H^2 and H^3) ; 6.97-7.19 (5H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 14.5 (CH_3) ; 40.8 (C^6) ; 45.3 (C^5) ; 55.1 (OMe) ; 61.2 (CH_2) ; 71.9 (C^3) ; 97.0 (C^2) ; 126.1 (C^{Ph}) ; 127.2 (C^{Ph}) ; 128.7 (C^{Ph}) ; 146.4 (C^{Ph}) ; 148.6 (C^4) ; 170.3 (CO ester) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1683 (CO ester) ; 1930 (CO(Mn)) ; 2020 (CO(Mn)) cm^{-1} .

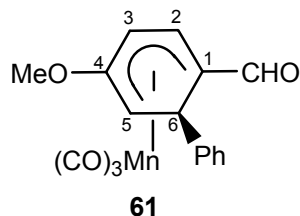
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{19}H_{17}MnNaO_6^+$, 419.0298 ; found 419.0297.

—

Synthesis of complex 61

The η^5 complex **61** was prepared following the procedure described for the complexes **52** and **53**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{17}H_{13}MnO_5$
Molecular weight : $352.22 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 81 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 3.59 (3H, s, OMe) ; 3.71 (1H, d, H^5 , $J = 7.2 \text{ Hz}$) ; 4.44 (1H, d, H^6 , $J = 7.2 \text{ Hz}$) ; 5.57 (1H, d, H^2 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 5.89 (1H, d, H^3 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.95-7.20 (5H, m, H^{Ph}) ; 8.95 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 38.0 (C^6) ; 44.3 (C^5) ; 55.4 (OMe) ; 63.7 (C^1) ; 73.6 (C^3) ; 99.0 (C^2) ; 126.0 (C^{Ph}) ; 127.3 (C^{Ph}) ; 128.8 (C^{Ph}) ; 145.2 (C^{Ph}) ; 145.9 (C^4) ; 192.6 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1655 (CO aldehyde) ; 1943 (CO(Mn)) ; 2019 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{17}H_{13}MnNaO_5^+$, 375.0036 ; found, 375.0035.

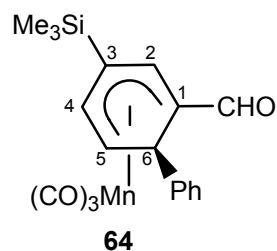
Anal. Calcd for $C_{17}H_{13}MnO_5$: C, 57.97 ; H, 3.72. Found : C, 58.06 ; H, 3.82.

—

Synthesis of complex **64**

The η^5 complex **64** was prepared following the procedure described for the complexes **52** and **53**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{19}H_{19}MnO_4Si$
Molecular weight : $394,38 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 66 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 0.36 ($SiMe_3$) ; 3.94 (1H, t, H^5 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 4.31 (1H, d, H^6 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 5.16 (1H, d, H^4 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 5.30 (1H, s, H^2) ; 6.88-7.11 (5H, m, H^{Ph}) ; 8.93 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : -0.7 ($SiMe_3$) ; 36.1 (C^6) ; 64.9 (C^5) ; 66.8 (C^1) ; 91.4 (C^3) ; 101.4 (C^4) ; 104.7 (C^2) ; 126.5 (C^{Ph}) ; 127.4 (C^{Ph}) ; 128.7 (C^{Ph}) ; 145.6 (C^{Ph}) ; 193.7 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1666 (CO aldehyde) ; 1930 (CO(Mn)) ; 2021 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{19}H_{19}MnNaO_4Si^+$, 417.0325 ; found 417.0328.

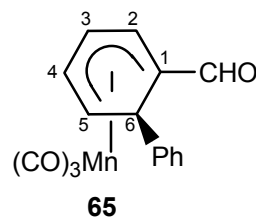
Anal. Calcd for $C_{19}H_{19}MnO_4Si$: C, 57.86 ; H, 4.86. Found : C, 57.75 ; H, 4.71.

—

Synthesis of complex **65**

In a two-neck flask, complex **64** (102 mg ; 0.259 mmol ; 1 equiv) was dissolved at room temperature in THF (5 mL). TBAF (0.4 mL ; 0.4 mmol ; 1.5 equiv) was added, and the pale yellow solution was stirred at room temperature for 5 min. Water (20 mL) was added, and the aqueous layer was extracted with 30 mL diethyl ether. The organic layers were washed with 50 mL of water and 50 mL of brine, dried over magnesium sulfate, and the solvents were removed. The crude mixture was then purified by flash chromatography on silica gel, affording complex **65** (91 mg, 0.20 mmol, 62 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{16}H_{11}MnO_4$
Molecular weight : $322.19 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 62 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.94 (1H, t, H^5 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 4.40 (1H, d, H^6 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 5.34 (1H, t, H^4 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 5.52 (1H, d, H^2 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 5.95 (1H, t, H^3 , $J = 6.9 \text{ Hz}$) ; 6.96-7.26 (5H, m, H^{Ph}) ; 9.04 (1H, s, CHO) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 35.8 (C^6) ; 62.0 (C^5) ; 64.1 (C^1) ; 83.0 (C^3) ; 98.6 (C^4) ; 100.9 (C^2) ; 126.2 (C^{Ph}) ; 127.3 (C^{Ph}) ; 128.7 (C^{Ph}) ; 145.4 (C^{Ph}) ; 193.5 (CHO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1672 (CO aldehyde) ; 1943 (CO(Mn)) ; 2019 (CO(Mn)) cm^{-1} .

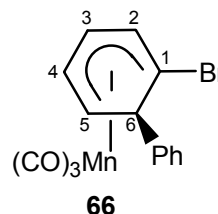
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{16}H_{11}MnNaO_4^+$, 344.9930 ; found, 344.9934.

Anal. Calcd for $C_{16}H_{11}MnO_4$: C, 59.64 ; H, 3.44. Found : C, 59.49 ; H, 3.29.

Synthesis of complex **66**

The η^5 complex **65** was prepared following the procedure described for the complex **65**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{15}H_{10}BrMnO_3$
Molecular weight : $373.08 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 92 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 3.67 (1H, t, H^5 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 4.29 (1H, d, H^6 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 4.87 (1H, t, H^4 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 5.37 (1H, d, H^2 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 5.65 (1H, t, H^3 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 7.04 (2H, m, H^{Ph}) ; 7.23-7.28 (3H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 51.7 (C^6) ; 60.7 (C^5) ; 68.4 (C^1) ; 77.0 (C^3) ; 94.8 (C^4) ; 99.0 (C^2) ; 126.5-128.8 (C^{Ph}) ; 143.8 (C^{Ph}) ; 221.9 (CO(Mn)) ppm.

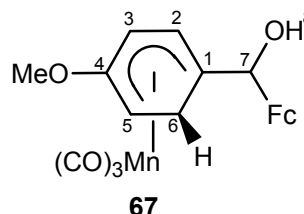
IR (ATR Diamant) : 1915 (CO(Mn)) ; 2010 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{15}H_{10}BrMnNaO_3^+$, 394.9086 ; found, 394.9082.

Syntheses of alcohols **67**

The η^5 alcohols **67** were prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**, with ferrocenylaldehyde used instead of $ClCO_2Et$ for the quench step.

Physical aspect : yellow powder
Molecular formula : $C_{21}H_{19}FeMnO_5$
Molecular weight : $462.16 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 68 %
Ratio : 2.5/1



Major diastereomer

RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.16 (1H, d, H^{6exo} , $J = 11.2 \text{ Hz}$) ; 2.26 (1H, d, H^8 , $J = 1.3 \text{ Hz}$) ; 2.84-3.07 (2H, m, H^5 and H^{6endo}) ; 3.43 (3H, s, OMe) ; 4.17-4.21 (9H, m, H^{Fc}) ; 4.45 (1H, d, H^7 , $J = 1.3 \text{ Hz}$) ; 4.74 (1H, d, H^2 , $J = 6.0 \text{ Hz}$) ; 5.62 (1H, dd, H^3 , $J = 6.0$ and 1.6 Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 27.9 (C^6) ; 36.8 (C^5) ; 54.6 ; (OMe) ; 64.8 (C^{Fc}) ; 66.0 (C^3) ; 68.5-69.2 (C^{Fc}) ; 80.2 (C^1) ; 91.5 (C^{Fc}) ; 92.1 (C^2) ; 144.5 (C^4) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1898 (CO(Mn)) ; 1996 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeMnNaO}_5^+$, 484.9855 ; found, 484.9851.

Minor diastereomer

RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.98 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 12.7$ Hz) ; 2.11 (1H, s, H^8) ; 2.60 (1H, dd, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 4.6$ and 12.7 Hz) ; 2.86 (1H, d, H^5 , $J = 4.6$ Hz) ; 3.44 (3H, s, OMe) ; 4.14-4.21 (9H, m, H^{Fc}) ; 4.54 (1H, s, H^7) ; 4.99 (1H, d, H^2 , $J = 5.2$ Hz) ; 5.66 (1H, d, H^3 , $J = 5.2$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 28.8 (C^6) ; 36.2 (C^5) ; 54.6 (OMe) ; 64.0 (C^3) ; 65.8 (C^{Fc}) ; 68.2-70.0 (C^{Fc}) ; 70.5 (C^1) ; 71.4 (C^7) ; 89.9 (C^2) ; 92.2 (C^{Fc}) ; 143.5 (C^4) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1899 (CO(Mn)) ; 2000 (CO(Mn)) cm^{-1} .

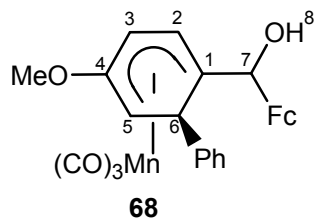
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeMnNaO}_5^+$, 484.9855 ; found, 484.9856.

—

Synthesis of alcohol 68

The η^5 alcohol **68** was prepared following the procedure described for the complex **67**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{FeMnO}_5$
Molecular weight : 538.25 g.mol^{-1}
Yield : 90 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.28 (1H, s, H^8) ; 3.36 (1H, d, H^6 , $J = 4.4$ Hz) ; 3.42 (3H, s, OMe) ; 3.96-4.27 (10H, m, H^5 and H^{Fc}) ; 4.63 (1H, s, H^7) ; 4.83 (1H, d, H^2 , $J = 5.6$ Hz) ; 5.52 (1H, d, H^3 , $J = 5.6$ Hz) ; 6.91-6.93 (2H, m, H^{Ph}) ; 7.14-7.21 (3H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 44.3 (C^5) ; 44.6 (C^6) ; 54.6 (OMe) ; 64.7 (C^3) ; 65.2-68.6 (C^{Fc}) ; 70.5 (C^7) ; 81.8 (C^1) ; 91.3 (C^2) ; 91.6 (C^{Fc}) ; 126.6-128.6 (C^{Ph}) ; 142.3 (C^{Ph}) ; 146.0 (C^4) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1908 (CO(Mn)) ; 2005 (CO(Mn)) cm^{-1} .

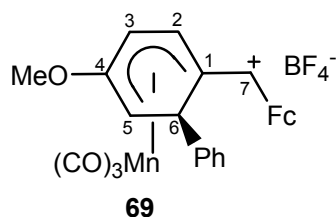
HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{FeMnNaO}_5^+$, 561.0168 ; found, 561.0164.

—

Synthesis of cationic complex **69**

Complex **68** (431 mg ; 0.80 mmol ; 1 equiv) was dissolved in CH₂Cl₂, then HBF₄·OMe₂ (0.3 mL ; 2.40 mmol ; 3 equiv) was added. Immediately the solution turned deep blue. After 10 min stirring at room temperature, the solution was concentrated to ca 1 mL and diethylether (20 mL) was added, leading to the precipitation of a blue solid that was filtered and identified as cationic complex **69** (485 mg ; 0.80 mmol ; 100 %).

Physical aspect : deep blue solid
Molecular formula : C₂₇H₂₂BF₄FeMnO₄
Molecular weight : 608.05 g.mol⁻¹
Yield : 100 %



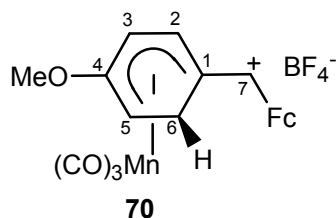
RMN ¹H (200 MHz ; aceton d₆) : 3.61 (3H, s, OMe) ; 4.37 (1H, m, H⁶) ; 4.42 (5H, m, H^{Fc}) ; 4.75 (1H, d, H⁵, J = 5.9 Hz) ; 4.90 (1H, m, H^{Fc}) ; 5.87 (2H, H^{Fc}) ; 6.66 (1H, d, H³, J = 6.1 Hz) ; 6.98 (1H, d, H², J = 6.1 Hz) ; 7.32-7.43 (5H, m, H^{Ph}) ; 8.29 (1H, s, H⁷) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1949 (CO(Mn)) ; 1975 (CO(Mn)) ; 2027 (CO(Mn)) cm⁻¹.

Synthesis of cationic complex **70**

The η⁵ cationic complex **70** was prepared following the procedure described for the complex **69**.

Physical aspect : deep blue solid
Molecular formula : C₂₁H₁₈BF₄FeMnO₄
Molecular weight : 531.95 g.mol⁻¹
Yield : 100 %



NMR spectra could not be recorded because of the presence of paramagnetic impurities.

IR (ATR Diamant) : 1937 (CO(Mn)) ; 2026 (CO(Mn)) cm⁻¹.

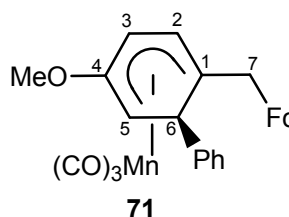
Synthesis of alcohol **68** starting from the cationic complex **69**

Cationic complex **69** (122 mg ; 0.20 mmol) was dissolved in THF (4 mL), then water (1 mL) was added. The deep blue solution turned yellow slowly, and after 15 min stirring at room temperature, water was added (10 mL). The aqueous layer was extracted with 20 mL diethyl ether. The organic layers were washed with 20 mL of water and 20 mL of brine, dried over magnesium sulfate, and the solvents were removed. The crude mixture was then purified by flash chromatography on silica gel, affording complex **68** (108 mg ; 0.20 mmol ; 100 %).

Synthesis of complex **71**

To a suspension of complex **69** (122 mg ; 0.20 mmol ; 1 equiv) in THF (4 mL) cooled at -78°C was added LiAlH₄ (0.1 mL ; 0.10 mmol ; 0.5 equiv). The deep blue solution turned yellow quickly, and after 15 min stirring at -78°C, the solution is warmed to room temperature and water was added (10 mL). The aqueous layer was extracted with 20 mL diethyl ether. The organic layer was washed with 20 mL of water and 20 mL of brine, dried over magnesium sulfate, and the solvents were removed. The crude mixture was then purified by flash chromatography on silica gel, affording complex **71** (108 mg ; 0.19 mmol ; 96 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : C₂₇H₂₃FeMnO₄
Molecular weight : 522.25 g.mol⁻¹
Yield : 96 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 2.97 (1H, s, H⁷) ; 2.98 (1H, s, H⁷) ; 3.28 (1H ; dd ; H⁵ ; J = 5.7 and 2.4 Hz) ; 3.42 (3H, s, OMe) ; 3.91 (2H, m, H⁶ and H^{Fc}) ; 4.06 (8H, m, H^{Fc}) ; 4.54 (1H, d, H² ; J = 5.7 Hz) ; 5.46 (1H, dd, H³, J = 5.7 and 2.4 Hz) ; 6.93-6.97 (2H, m, H^{Ph}) ; 7.21-7.25 (3H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 35.5 (C⁷) ; 43.5 (C⁵) ; 48.6 (C⁶) ; 54.6 (OMe) ; 63.9 (C³) ; 68.1-70.5 (C^{Fc}) ; 82.7 (C^{Fc} or C¹) ; 83.6 (C¹ or C^{Fc}) ; 90.3 (C²) ; 126.5-128.9 (C^{Ph}) ; 142.0 (C^{Ph}) ; 145.7 (C⁴) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1900 (CO(Mn)) ; 1922 (CO(Mn)) ; 2002 (CO(Mn)) cm⁻¹.

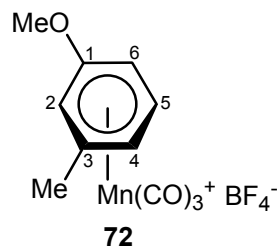
Chapter III

Resolution of (η^6 -Arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ Complexes : Development and Applications

Synthesis of (η^6 -1-methoxy-3-methylbenzene)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **72**⁸⁹

The η^6 complex **72** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $347.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 74 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 2.64 (3H, s, Me) ; 4.17 (3H, s, OMe) ; 6.16 (1H, d, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.31 (1H, d, H^6 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 6.41 (1H, s, H^2) ; 7.12 (1H, t, H^5 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 20.5 (Me) ; 58.6 (OMe) ; 81.0 (C^6) ; 84.9 (C^2) ; 90.7 (C^4) ; 105.7 (C^5) ; 124.6 (C^3) ; 151.0 (C^1), 216.72 (CO(Mn)) ppm.

Synthesis of diastereomeric complexes **73**

To a suspension of η^6 complex **72** (696 mg ; 2 mmol ; 1 equiv) in 10 mL THF cooled at -78°C was added a solution of camphor enolate (2.4 mmol in 10 mL of THF). After 5 min. stirring at -78°C , the mixture was slowly warmed to room temperature and quenched by the addition of H_2O . After extraction with Et_2O the combined organic layers were washed with a saturated aqueous solution of NaCl and dried over MgSO_4 . After concentration in vacuo, a yellow oil was obtained which was stirred for epimerization with a saturated solution of K_2CO_3 in MeOH (10 mmol in 40 mL) for 24 h. After addition of 50 mL water, the aqueous layer was extracted with 50 mL diethyl ether. The organic layer was washed with 20 mL of water and 20 mL of brine, dried over magnesium sulfate, and the solvents were removed. The crude mixture was then purified by flash chromatography on silica gel, affording diastereomeric complexes (*9R*, *2pR*)-**73** (363 mg ; 0.88 mmol ; 44 %) and (*9R*, *2pS*)-**73** (396 mg ; 0.96 mmol ; 48 %).

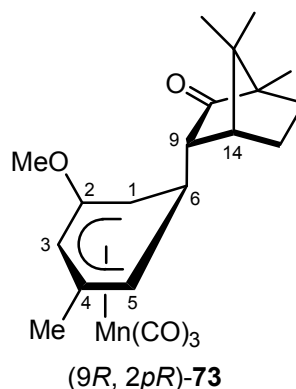
First diastereoisomer (the least polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{21}H_{25}MnO_5$

Molecular weight : $412.36 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 44 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.38 (3H, s, camphyl Me) ; 0.56 (3H, s, camphyl Me) ; 0.74 (3H, s, camphyl Me) ; 0.92-1.34 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.42 (1H, m, H^9) ; 1.46 (3H, s, η^5 Me) ; 1.55 (1H, m, H^{14}) ; 2.39 (1H, d, H^5 or H^1 , $J = 6.0$ Hz) ; 2.72 (1H, dd, H^6 , $J = 6.0$ Hz and $J = 9.8$ Hz) ; 3.10 (3H, s OMe) ; 3.59 (1H, d, H^1 or H^5 , $J = 6.0$ Hz) ; 5.39 (1H, s, H^3) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 9.5 (camphyl Me) ; 18.8 (camphyl Me) ; 19.1 (camphyl Me) ; 20.8 (camphyl CH_2) ; 22.1 (η^5 Me) ; 30.5 (camphyl CH_2) ; 38.3 (C^6) ; 43.8 (C^{14}) ; 44.1 (C^1 or C^5) ; 45.0 (C^{quat}) ; 54.0 (C^5 or C^1) ; 54.2 (OMe) ; 58.3 (C^{quat}) ; 61.4 (C^9) ; 71.9 (C^3) ; 107.8 (C^4) ; 142.0 (C^2) ; 216.7 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1727 (camphyl CO) ; 1907 (CO(Mn)) ; 2002 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{21}H_{25}O_5MnNa^+$, 435.0980 ; found, 435.0975.

Anal. Calcd for $C_{21}H_{25}MnO_5$: C, 61.15 ; H, 6.11. Found : C, 61.11 ; H, 6.05.

$[\alpha]_D^{20} = -107 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 0.293 \text{ g/100mL}$).

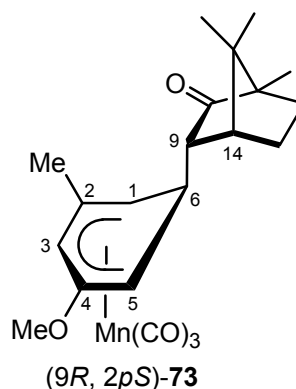
Second diastereoisomer (the most polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{21}H_{25}MnO_5$

Molecular weight : $412.36 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 48 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.42 (3H, s, camphyl Me) ; 0.54 (3H, s, camphyl Me) ; 0.74 (3H, s, camphyl Me) ; 0.95-1.30 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.48 (1H, m, H^9) ; 1.57 (3H, s, η^5 Me) ; 1.61 (1H, m, H^{14}) ; 2.69-2.81 (2H, m, H^1 or H^5 and H^6) ; 2.90 (3H, s, OMe) ; 3.58 (1H, d, H^5 or H^1 , $J = 5.4$ Hz) ; 5.24 (3H, s, H^3) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 10.2 (camphyl Me) ; 19.4 (camphyl Me) ; 19.7 (camphyl Me) ; 21.4 (camphyl CH_2) ; 22.9 (camphyl Me) ; 31.2 (camphyl CH_2) ; 39.0 (C^6) ; 40.1 (C^5 or C^1) ; 44.7 (C^{14}) ; 45.7 (C^{quat}) ; 54.4 (OMe) ; 59.1 (C^{quat}) ; 61.8 (C^1 or C^5) ; 62.5 (C^9) ; 70.7 (C^3) ; 108.1 (C^4) ; 142.3 (C^2) ; 216.9 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1732 (camphyl CO) ; 1901 (CO(Mn)) ; 2005 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{MnNa}^+$, 435.0980 ; found, 435.0971.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.240 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of enantiopure η^6 complexes **72** from diastereomeric complexes **73**

To a suspension of AgBF_4 (779 mg ; 4 mmol ; 4 equiv) in 10 mL CH_2Cl_2 was added ClSiMe_3 (0.51 mL ; 4 mmol ; 4 equiv) at room temperature. After 10 min stirring at room temperature, a white solid precipitated and a solution of one of the diastereoisomers **73** (412 mg ; 1.0 mmol ; 1 equiv) in 10 mL of CH_2Cl_2 was added. After 10 min, the crude mixture was filtered and the solvents evaporated under nitrogen flush giving a yellow solid. This solid was dissolved in the minimum CH_2Cl_2 volume and after addition of 100 mL of Et_2O , a yellow powder precipitated which was filtered to give the corresponding η^6 complex **72**.

Complex (-)-(1*pR*)-72. Starting from the first diastereoisomer, (9*R*, 2*pR*)-**73**, Yield = 96 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.00 \text{ g}/100\text{mL}$).

Complex (+)-(1*pS*)-72. Starting from the second diastereoisomer, (9*R*, 2*pS*)-**73**, Yield = 98 %.

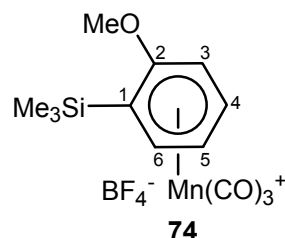
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.08 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of (η^6 -2-methoxy-1-trimethylsilylbenzene)tricarbonylmanganese tetrafluoroborate **74**

The η^6 complex **74** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{MnO}_4\text{Si}$
Molecular weight : $406.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 68 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 0.52 (9H, s, SiMe_3) ; 4.29 (3H, s, OMe) ; 6.24 (1H, t, H^5 , $J = 6.1 \text{ Hz}$), 6.53 (1H, d, H^3 , $J = 6.1 \text{ Hz}$) ; 7.10 (1H, d, H^6 , $J = 6.1 \text{ Hz}$) ; 7.32 (1H, t, H^4 , $J = 6.1 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.6 (OMe) ; 81.1 (C^3) ; 90.9 (C^5) ; 95.6 (C^1) ; 108.6 (C^4) ; 112.8 (C^6) ; 155.8 (C^2) ppm.

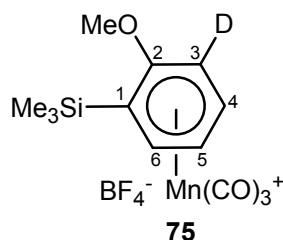
IR (ATR Diamant) : 2009 (CO(Mn)) ; 2070 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{MnO}_4\text{Si}^+$, 319.0198 ; found, 319.0195.

Synthesis of $(\eta^6\text{-3-deuterio-2-methoxy-1-trimethylsilylbenzene})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ tetrafluoroborate **75**

The η^6 complex **75** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{DBF}_4\text{MnO}_4\text{Si}$
Molecular weight : 407,10 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 70 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 0.52 (9H, s, SiMe_3) ; 4.29 (3H, s, OMe) ; 6.24 (1H, t, H^5 , $J = 6.1$ Hz) ; 7.10 (1H, d, H^6 , $J = 6.1$ Hz) ; 7.32 (1H, d, H^4 , $J = 6.1$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.6 (OMe) ; 81.1 (C^3) ; 90.9 (C^5) ; 95.6 (C^1) ; 108.6 (C^4) ; 112.8 (C^6) ; 155.8 (C^2) ppm.

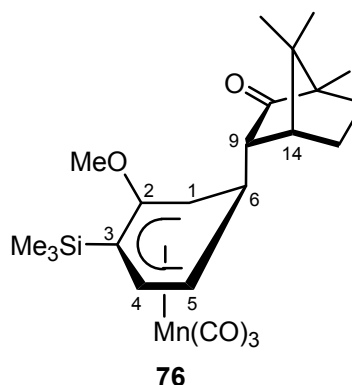
IR (ATR Diamant) : 2009 (CO(Mn)) ; 2070 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{DMnO}_4\text{Si}^+$, 320.0260 ; found, 320.0264.

Synthesis of diastereomeric complexes **76**

The diastereomeric η^5 complexes **76** were prepared following the procedure described for the diastereomeric η^5 complexes **73**.

First diastereoisomer (the least polar)
Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{MnO}_5\text{Si}$
Molecular weight : 470.51 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 42 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.32 (3H, s, camphyl Me) ; 0.42 (9H, s, SiMe_3) ; 0.53 (3H, s, camphyl Me) ; 0.73 (3H, s, camphyl Me) ; 0.94-1.34 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.48 (1H, m, H^9) ; 1.51 (1H, m, H^{14}) ; 2.57 (1H, t, H^5 , $J = 6.5$ Hz) ; 2.74 (1H, dd, H^6 , $J = 6.5$ and 10.8 Hz) ; 3.07 (3H, s, OMe) ; 3.64 (1H, d, H^1 , $J = 6.5$ Hz) ; 4.53 (1H, d, H^4 , $J = 6.5$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 0.8 (SiMe_3) ; 10.1 (camphyl Me) ; 19.4 (camphyl Me) ; 19.5 (camphyl Me) ; 21.4 (camphyl CH_2) ; 31.1 (camphyl CH_2) ; 37.8 (C^6) ; 44.4 (C^{14}) ; 45.5 (C^1) ; 45.6 (C^{quat}) ; 54.9 (OMe) ; 57.4 (C^5) ; 59.0 (C^{quat}) ; 62.3 (C^9) ; 75.9 (C^3) ; 97.6 (C^4) ; 147.2 (C^2) ; 217.5 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1731 (camphyl CO) ; 1911 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ; 2009 ($\text{CO}(\text{Mn})$) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{MnSiNa}^+$, 493.1219 ; found, 493.1214.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{MnO}_5\text{Si}$: C, 58.71 ; H, 6.65. Found : C, 58.64 ; H, 6.59.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -151 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.360 \text{ g/100mL}$).

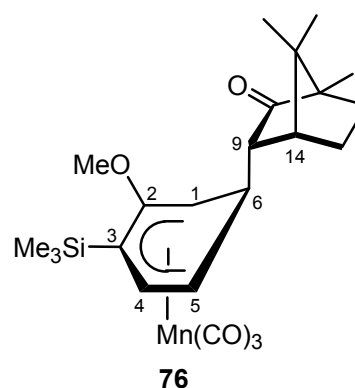
Second diastereoisomer (the most polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{MnO}_5\text{Si}$

Molecular weight : $470.51 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 43 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.40 (12H, s, SiMe_3 and camphyl Me) ; 0.57 (3H, s, camphyl Me) ; 0.75 (3H, s, camphyl Me) ; 0.96-1.36 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.52-1.58 (2H, m, H^9 and H^{14}) ; 2.67 (1H, d, H^1 , $J = 4.8 \text{ Hz}$) ; 2.72 (3H, s, OMe) ; 2.77 (1H, m, H^6) ; 3.76 (1H, t, H^5 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ; 4.57 (1H, d, H^4 , $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 0.7 (SiMe_3) ; 10.2 (camphyl Me) ; 19.4 (camphyl Me) ; 19.6 (camphyl Me) ; 21.4 (camphyl CH_2) ; 31.3 (camphyl CH_2) ; 37.7 (C^6) ; 39.7 (C^1) ; 44.9 (C^{14}) ; 45.7 (C^{quat}) ; 54.2 (OMe) ; 59.2 (C^{quat}) ; 62.8 (C^9) ; 63.8 (C^5) ; 76.1 (C^3) ; 97.9 (C^4) ; 146.9 (C^2) ; 216.8 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1726 (camphyl CO) ; 1908 ($\text{CO}(\text{Mn})$) ; 2003 ($\text{CO}(\text{Mn})$) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{MnSiNa}^+$, 493.1219 ; found, 493.1214.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +102 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.253 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of diastereomeric complexes **77**

The diastereomeric η^5 complexes **77** were prepared following the procedure described for the diastereomeric η^5 complexes **73**.

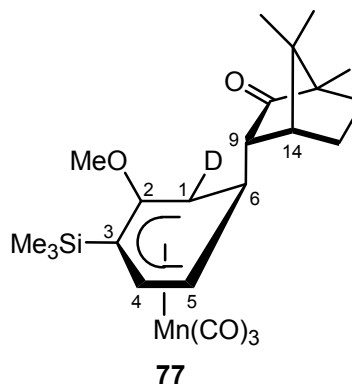
First diastereoisomer (the least polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{23}H_{30}DMnO_5Si$

Molecular weight : $471.52 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 40 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.32 (3H, s, camphyl Me) ; 0.42 (9H, s, $SiMe_3$) ; 0.53 (3H, s, camphyl Me) ; 0.73 (3H, s, camphyl Me) ; 0.80-1.26 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.44 (1H, dd, H^9 , $J = 4.2$ and 10.8 Hz) ; 1.53 (1H, t, H^{14} , $J = 4.2$ Hz) ; 2.56 (1H, t, H^5 , $J = 6.5$ Hz) ; 2.75 (1H, dd, H^6 , $J = 6.5$ and 10.8 Hz) ; 3.06 (3H, s, OMe) ; 4.53 (1H, d, H^4 , $J = 6.5$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 0.8 ($SiMe_3$) ; 10.1 (camphyl Me) ; 19.4 (camphyl Me) ; 19.5 (camphyl Me) ; 21.4 (camphyl CH_2) ; 31.1 (camphyl CH_2) ; 37.7 (C^6) ; 44.4 (C^{14}) ; 45.5 (C^1) ; 45.6 (C^{quat}) ; 54.9 (OMe) ; 57.4 (C^5) ; 59.0 (C^{quat}) ; 62.3 (C^9) ; 75.9 (C^3) ; 97.6 (C^4) ; 147.2 (C^2) ; 217.5 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1731 (camphyl CO) ; 1911 (CO(Mn)) ; 2008 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{23}H_{30}DMnNaO_5Si^+$, 494.1280 ; found, 494.1285.

$[\alpha]_D^{20} = -150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 0.280 \text{ g/100mL}$).

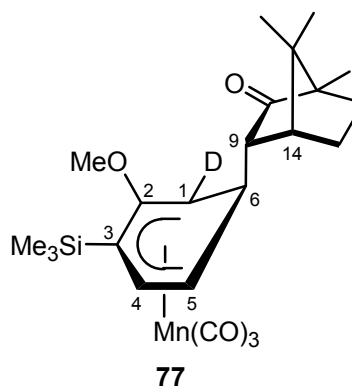
Second diastereoisomer (the most polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{23}H_{30}DMnO_5Si$

Molecular weight : $471.52 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 42 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.40 (12H, m, $SiMe_3$ and camphyl Me) ; 0.56 (3H, s, camphyl Me) ; 0.75 (3H, s, camphyl Me) ; 0.96-1.40 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.50-1.61 (2H, m, H^9 and H^{14}) ; 2.71 (3H, s, OMe) ; 2.78 (1H, dd, H^6 , $J = 7.0$ and 10.8 Hz) ; 3.76 (1H, t, H^5 , $J = 7.0$ Hz) ; 4.57 (1H, d, H^4 , $J = 7.0$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 0.7 ($SiMe_3$) ; 10.2 (camphyl Me) ; 19.4 (camphyl Me) ; 19.6 (camphyl Me) ; 22.4 (camphyl CH_2) ; 31.3 (camphyl CH_2) ; 37.7 (C^6) ; 39.7 (C^1) ; 44.9 (C^{14}) ; 45.7 (C^{quat}) ; 54.2 (OMe) ; 59.2 (C^{quat}) ; 62.8 (C^9) ; 63.8 (C^5) ; 76.1 (C^3) ; 97.9 (C^4) ; 146.9 (C^2) ; 216.8 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1726 (camphyl CO) ; 1908 (CO(Mn)) ; 2003 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{DMnNaO}_5\text{Si}^+$, 494.1280 ; found, 494.1282.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +103 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.223 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of enantiopure η^6 complexes **74** from diastereomeric complexes **76**

The η^6 complexes **74** were prepared following the procedure described for the rearomatization of the diastereomeric η^5 complexes **73**.

Complex (-)-74. Starting from the first diastereoisomer **76**, Yield = 96 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.06 \text{ g/100mL}$).

Complex (+)-74. Starting from the second diastereoisomer **76**, Yield = 99 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.06 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of enantiopure η^6 complexes **75** from diastereomeric complexes **77**

The η^6 complexes **75** were prepared following the procedure described for the rearomatization of the diastereomeric η^5 complexes **73**.

Complex (-)-75. Starting from the first diastereoisomer **77**, Yield = 95 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.02 \text{ g/100mL}$).

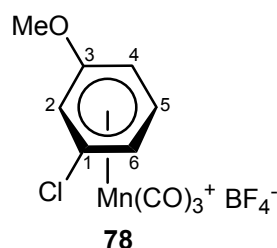
Complex (+)-75. Starting from the second diastereoisomer **77**, Yield = 92 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.01 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of $(\eta^6\text{-1-chloro-3-methoxy-benzene})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ tetrafluoroborate **78**⁸⁹

The η^6 complex **78** was prepared following the procedure described for the complex **1**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BClF}_4\text{MnO}_4$
Molecular weight : $368.36 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 79 %



RMN ^1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.27 (3H, s, OMe). 6.37 (1H, d, H^4 , $J = 7$), 6.62 (1H, d, H^6 , $J = 7.0$ Hz), 6.89 (1H, s, H^2), 7.33 (1H, t, H^5 , $J = 7.0$) ppm.

Synthesis of diastereomeric complexes **79**

The diastereomeric η^5 complexes **79** were prepared following the procedure described for the diastereomeric η^5 complexes **73**.

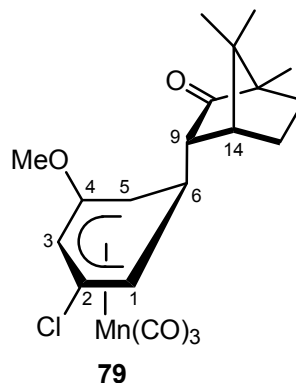
First diastereoisomer (the least polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{20}H_{22}ClMnO_5$

Molecular weight : $432.78 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 45 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.31 (3H, s, camphyl Me) ; 0.50 (3H, s, camphyl Me) ; 0.69 (3H, s, camphyl Me) ; 0.86-1.23 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.42 (1H, dd, H^9 , $J = 3.8$ and 10.1 Hz) ; 1.54 (1H, t, H^{14} , $J = 3.8$ Hz) ; 2.69 (1H, dt, H^6 , $J = 5.8$ and 10.8 Hz) ; 2.86 (1H, dt, H^1 , $J = 1.8$ and 5.8 Hz) ; 2.97 (3H, s, OMe) ; 3.41 (1H, dt, H^5 , $J = 1.8$ and 5.8 Hz) ; 5.77 (1H, t, H^3 , $J = 1.8$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 10.1 (camphyl Me) ; 19.3 (camphyl Me) ; 19.5 (camphyl Me) ; 21.3 (camphyl CH_2) ; 31.1 (camphyl CH_2) ; 40.1 (C^6) ; 44.4 (C^{14}) ; 45.1 (C^5) ; 45.6 (C^{quat}) ; 59.0 (C^1 and OMe) ; 61.6 (C^{quat}) ; 66.4 (C^9) ; 72.3 (C^3) ; 113.8 (C^4) ; 140.5 (C^2) ; 217.0 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1731 (camphyl CO) ; 1914 (CO(Mn)) ; 2021 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{20}H_{22}ClO_5MnNa^+$, 455.0434 ; found, 455.0429.

Anal. Calcd for $C_{20}H_{22}ClMnO_5$: C, 55.55 ; H, 5.13. Found : C, 55.61 ; H, 5.21.

$[\alpha]_D^{20} = -58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 0.207 \text{ g/100mL}$).

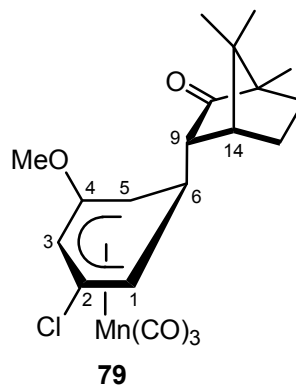
Second diastereoisomer (the most polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{20}H_{22}ClMnO_5$

Molecular weight : $432.78 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 49 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.34 (3H, s, camphyl Me) ; 0.51 (3H, s, camphyl Me) ; 0.72 (3H, s, camphyl Me) ; 0.85-1.32 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.52 (2H, m, H^9 and H^{14}) ; 2.51 (1H, d, H^1 , $J = 5.7$ Hz) ; 2.71 (1H, m, H^6) ; 2.80 (3H, s, OMe) ; 4.04 (1H, d, H^5 , $J = 5.7$ Hz) ; 5.66 (1H, s, H^3) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 10.1 (camphyl Me) ; 19.3 (camphyl Me) ; 19.7 (camphyl Me) ; 21.3 (camphyl CH_2) ; 31.3 (camphyl CH_2) ; 40.3 (C^6) ; 40.5 (C^1) ; 44.7 (C^{14}) ; 45.7 (C^{quat}) ; 54.8 (OMe) ; 59.1 (C^{quat}) ; 62.1 (C^9) ; 62.5 (C^5) ; 70.5 (C^3) ; 113.4 (C^4) ; 140.4 (C^2) ; 216.5 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1732 (camphyl CO) ; 1914 (CO(Mn)) ; 2011 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClO}_5\text{MnNa}^+$, 455.0434 ; found, 455.0429.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.253 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of diastereomeric complexes **80**

The diastereomeric η^5 complexes **80** were prepared following the procedure described for the diastereomeric η^5 complexes **73**.

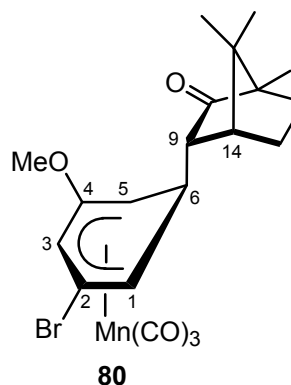
First diastereoisomer (the least polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrMnO}_5$

Molecular weight : $477.23 \text{ g.mol}^{-1}$

Yield : 41 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.32 (3H, s, camphyl Me) ; 0.50 (3H, s, camphyl Me) ; 0.69 (3H, s, camphyl Me) ; 0.81-1.31 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.44 (1H, dd, H^9 , $J = 3.8$ and 10.1 Hz) ; 1.59 (1H, t, H^{14} , $J = 3.8$ Hz) ; 2.67 (1H, dt, H^6 , $J = 5.8$ and 10.8 Hz) ; 2.93 (1H, m, H^1) ; 2.94 (3H, s, OMe) ; 3.44 (1H, dt, H^5 , $J = 1.8$ and 5.8 Hz) ; 5.87 (1H, t, H^3 , $J = 1.8$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 10.1 (camphyl Me) ; 19.3 (camphyl Me) ; 19.6 (camphyl Me) ; 21.3 (camphyl CH_2) ; 31.1 (camphyl CH_2) ; 40.7 (C^6) ; 44.5 (C^{14}) ; 45.2 (C^5) ; 45.6 (C^{quat}) ; 55.2 (OMe) ; 57.2 (C^1) ; 59.0 (C^{quat}) ; 61.7 (C^9) ; 74.9 (C^3) ; 100.8 (C^4) ; 140.9 (C^2) ; 217.0 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1735 (camphyl CO) ; 1927 (CO(Mn)) ; 2016 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrMnO}_5\text{Na}^+$, 498.9929 ; found, 498.9933.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrMnO}_5$: C, 50.34 ; H, 4.65. Found : C, 50.41 ; H, 4.61.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 0.99 \text{ g/100mL}$).

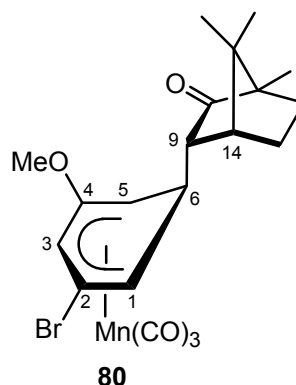
Second diastereoisomer (the most polar)

Physical aspect : yellow solid

Molecular formula : $C_{20}H_{22}BrMnO_5$

Molecular weight : $477.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Yield : 42 %



RMN ^1H (200 MHz ; C_6D_6) : 0.33 (3H, s, camphyl Me) ; 0.51 (3H, s, camphyl Me) ; 0.72 (3H, s, camphyl Me) ; 0.84-1.44 (4H, m, camphyl CH_2) ; 1.52 (2H, m, H^9 and H^{14}) ; 2.54 (1H, d, H^1 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 2.68 (1H, m, H^6) ; 2.79 (3H, s, OMe) ; 4.10 (1H, d, H^5 , $J = 5.7 \text{ Hz}$) ; 5.75 (1H, s, H^3) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 10.1 (camphyl Me) ; 19.3 (camphyl Me) ; 19.7 (camphyl Me) ; 21.3 (camphyl CH_2) ; 31.3 (camphyl CH_2) ; 40.5 (C^1) ; 40.9 (C^6) ; 44.7 (C^{14}) ; 45.7 (C^{quat}) ; 54.7 (OMe) ; 59.1 (C^{quat}) ; 62.1 (C^9) ; 64.5 (C^5) ; 73.1 (C^3) ; 100.3 (C^4) ; 140.8 (C^2) ; 216.5 (camphyl CO) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1731 (camphyl CO) ; 1924 (CO(Mn)) ; 2015 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS (ESI, positive mode) : calcd for $C_{20}H_{22}BrMnO_5Na^+$, 498.9929 ; found, 498.9932.

$[\alpha]_D^{20} = -46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 1.00 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of enantiopure η^6 complexes **78** from diastereomeric complexes **79**

The η^6 complexes **78** were prepared following the procedure described for the rearomatization of the diastereomeric η^5 complexes **73**.

Complex (-)-78. Starting from the first diastereoisomer **79**, Yield = 93 %.

$[\alpha]_D^{20} = -12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.04 \text{ g}/100\text{mL}$).

Complex (+)-78. Starting from the second diastereoisomer **79**, Yield = 91 %.

$[\alpha]_D^{20} = +12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.04 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of enantiopure η^6 complexes **35** from diastereomeric complexes **80**

The η^6 complexes **35** were prepared following the procedure described for the rearomatization of the diastereomeric η^5 complexes **73**.

Complex (-)-(1pR)-35. Starting from the first diastereoisomer **80**, Yield = 92 %.

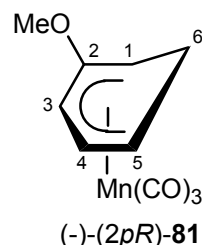
$[\alpha]_D^{20} = -8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (MeOH, $c = 1.00 \text{ g}/100\text{mL}$).

Complex (+)-(1*pS*)-35. Starting from the second diastereoisomer **80**, Yield = 98 %.
[α]_D²⁰ = + 8 cm³ g⁻¹ dm⁻¹ (MeOH, c = 1.00 g/100mL).

Synthesis of enantiopure η^5 complex (-)-(2*pR*)-81

To a solution of *n*-BuLi (1.0 mL ; 1.6 mmol ; 3.2 equiv) in THF (3 mL) was added a solution of complex (+)-(2*pR*)-**41** (0.203 g ; 0.504 mmol ; 1 equiv) (obtained by hydride addition to complex (+)-(1*pS*)-**35**) in THF (7 mL) at -78°C. After stirring for 10 min. methanol (0.75 mL, 18.4 mmol, 36.5 equiv) was slowly added and the resulting solution was again stirred for 10 min. After hydrolysis with 20 mL H₂O the aqueous layer was extracted with 20 mL Et₂O. The yellow organic layer was washed twice with 50 mL brine and dried over MgSO₄. The solvents were removed under reduced pressure and a yellow oil was obtained which was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: 100/1, EP/Et₂O) to afford complex (-)-(2*pR*)-**81** (130 mg ; 0.525 mmol ; 96 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : C₁₀H₉MnO₄
Molecular weight : 248.11 g.mol⁻¹
Yield : 96 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 2.16 (1H, d, H^{6exo}, *J* = 12 Hz) ; 2.70-2.90 (3H, m, H¹, H⁵ and H^{6endo}) ; 3.46 (3H, s, OMe) ; 4.86 (1H, t, H⁴, *J* = 6.5 Hz) ; 5.83 (1H, m, H³) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 27.1 (C⁶) ; 36.2 (C¹) ; 51.7 (C⁵) ; 54.4 (OMe) ; 68.3 (C³) ; 94.6 (C⁴) ; 143.9 (C²) ; 223.1 (CO(Mn)) ppm.

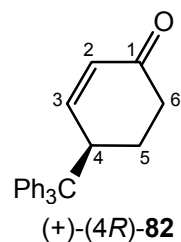
IR (ATR Diamant) : 1903 (CO(Mn)) ; 2004 (CO(Mn)) cm⁻¹.

[α]_D²⁰ = - 178 cm³ g⁻¹ dm⁻¹ (CDCl₃, c = 1.00 g/100mL).

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-82

To a solution of *n*-BuLi (1.63 mL ; 2.60 mmol ; 1.3 equiv) in THF (15 mL) was added HClPh₃ (683 mg ; 2.80 mmol ; 1.4 equiv) at -78°C. After 15 min. stirring, the solution was warmed to -65°C and 0.45 mL (3 equiv) of HMPA was added. After 10 min., a solution of complex (-)-(2*pR*)-**81** (496 mg ; 2.00 mmol ; 1 equiv) in 4 mL THF was slowly transferred in the reaction mixture cooled again at -78°C. The solution was warmed to room temperature after 30 min. and stirred for 2 hours. FeCl₃ (1.29 g ; 8.0 mmol ; 4 equiv) was then added and the resulting mixture stirred for 1 hour. 10 mL of an HCl solution (2M) were added and the solution was stirred for 10 min. before being extracted with Et₂O (20 mL). The combined organic layers were washed with a solution of HCl (1M) then with 50 mL brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. Flash chromatography on silica gel allowed to purify the final product (eluent: 50/50, EP/Et₂O) and the cyclohexenone (+)-(4*R*)-**82** (mg ; 1.64 mmol ; 82 %).

Physical aspect : white solid
Molecular formula : $C_{25}H_{22}O$
Molecular weight : $338.44 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 82 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.47 (1H, m, H^5) ; 2.16-2.29 (2H, m, H^5 and H^6) ; 2.45 (1H, m, H^6) ; 4.31 (1H, m, H^4) ; 5.87 (1H, dd, H^2 , $J = 2.8$ and 10.5 Hz) ; 7.07 (1H, dd, H^3 , $J = 2.8$ Hz and 10.5 Hz) ; 7.20-7.48 (15H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 27.1 (C^5) ; 38.1 (C^6) ; 42.1 (C^4), ; 126.7-130.5 (C^2 and C^{Ph}) ; 153.3 (C^3) ; 199.7 (C^1) ppm.

IR (ATR Diamant) : $1675 \text{ (CO) cm}^{-1}$.

HRMS calcd for $C_{25}H_{22}NaO^+$: 361.1563, found : 361.1569.

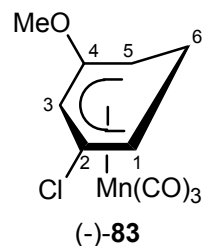
Anal. Calcd for $C_{25}H_{22}O$: C, 88.72 ; H, 6.55. Found : C, 88.68 ; H, 6.59.

$[\alpha]_D^{20} = +26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 0.467 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of enantiopure η^5 complex (-)-83⁸⁹

The η^5 complex (-)-83 was prepared following the procedure described for the complex 40, starting from the η^5 complex (-)-78.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{10}H_8ClMnO_4$
Molecular weight : $282,56 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 70 %



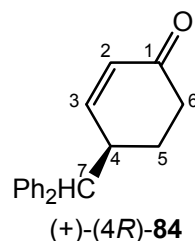
RMN 1H (200 MHz ; C_6D_6) : 1.50 (1H, d, H^{6exo} , $J = 13$ Hz) ; 2.12 (1H, m, H^5) ; 2.15 (1H, dt, H^{6endo} , $J = 6.0$ and 12.0 Hz) ; 2.63 (4H, m, H^1 and OCH_3) ; 5.66 (3H, t, H^3 , $J = 1.8$ Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; C_6D_6) : 28.8 (C^6) ; 37.4 (C^1) ; 53.1 (C^5 or OMe) ; 54.0 (C^5 or OMe) ; 70.0 (C^3) ; 114.0 (C^2) ; 140.5 (C^4) ; 221.7 ($Mn(CO)$) ppm.

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-84

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-84 was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-82 with addition of LiCHPh₂.

Physical aspect : white solid
Molecular formula : C₁₉H₁₈O
Molecular weight : 262.35 g.mol⁻¹
Yield : 80 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 1.59-2.05 (2H, m, H⁵) ; 2.29 to 2.55 (2H, m, H⁶) ; 3.31 (1H, m, H⁴) ; 3.78 (1H, d, H⁷, *J* = 11.4 Hz) , 5.96 (1H, dd, H², *J* = 2.4 and 10.3 Hz) ; 6.76 (1H, dd, H³, *J* = 2.4 and 10.3 Hz) ; 7.18-7.42 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 28.5 (C⁵) ; 37.2 (C⁶) ; 40.3 (C⁴) ; 56.8 (C⁷) ; 127.0-130.2 (C^{Ph} and C²) ; 142.6 (C^{Ph}) ; 142.8 (C^{Ph}) ; 153.2 (C³) ; 200.0 (C¹) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1699 (CO) cm⁻¹.

HRMS calcd for C₁₉H₁₈ONa⁺ : 285.1250, found : 285.1257.

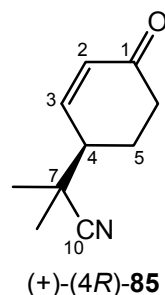
Anal. Calcd for C₁₉H₁₈O : C, 86.99 ; H, 6.92. Found : C, 86.92 ; H, 6.97.

[α]_D²⁰ = + 35 cm³ g⁻¹ dm⁻¹ (CHCl₃, c = 1.000 g/100mL).

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-85

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-85 was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-82 with addition of LiCMe₂CN.

Physical aspect : white solid
Molecular formula : C₁₀H₁₃NO
Molecular weight : 163.22 g.mol⁻¹
Yield : 72 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 1.42 (3H, s, Me) ; 1.45 (3H, s, Me) ; 1.82-1.94 (1H, m, H⁵) ; 2.21-2.29 (1H, m, H⁵) ; 2.38-2.43 (1H, m, H⁶) ; 2.58-2.66 (2H, m, H⁶ and H⁴) ; 6.16 (1H, ddd, H², *J* = 1.0, 2.0 and 10.4 Hz) ; 6.95 (1H, dt, H³, *J* = 2.0 and 10.4 Hz) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 24.1 (Me) ; 24.6 (Me) ; 24.8 (C⁵) ; 35.3 (C⁷) ; 37.2 (C⁶) ; 44.5 (C⁴) ; 124.3 (C¹⁰) ; 132.1 (C²) ; 148.0 (C³) ; 198.3 (C¹) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1683 (CO) ; 2234 (CN) cm^{-1} .

HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NONa}^+$: 186.0895, found : 186.0892.

Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$: C, 73.59 ; H, 8.03. Found : C, 73.55 ; H, 8.06.

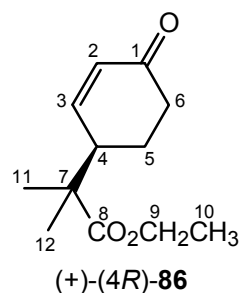
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 1.000 \text{ g}/100\text{mL}$).

GC analysis, cyclodex B fused silica column (50 m x 0.25 mm), 140°C for 1h and 200°C (20°C/mn), t_{R} racemic mixture : 64.179 and 64.292 min ; t_{R} compound (+)-(4*R*)-**85** : 64.179 min.

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-**86**

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-**86** was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-**82** with addition of $\text{LiCMe}_2\text{CO}_2\text{Et}$.

Physical aspect : white oil
Molecular formula : $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$
Molecular weight : 210.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Yield : 74 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 1.19 (3H, s, H^{11} or H^{12}) ; 1.21 (3H, s, H^{12} or H^{11}) ; 1.26 (3H, t, H^{10} , $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 1.76 (1H, m, H^5) ; 2.01 (1H, m, H^5) ; 2.36 (1H, m, H^6) ; 2.52 (1H, m, H^6) ; 2.80 (1H, ddd, H^4 , $J = 2.5, 4.7$ and 11.3 Hz) ; 4.16 (2H, q, H^9 , $J = 7.1 \text{ Hz}$) ; 6.02 (1H, ddd, H^2 , $J = 1.0, 2.8$ and 10.4 Hz) ; 6.82 (1H, dt, H^3 , $J = 2.0$ and 10.4 Hz) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 14.5 (C^{10}) ; 22.4 (C^{11} or C^{12}) ; 22.8 (C^{12} or C^{11}) ; 24.7 (C^5) ; 37.9 (C^6) ; 44.1 (C^4) ; 45.2 (C^7) ; 61.1 (C^9) ; 130.6 (C^2) ; 151.6 (C^3) ; 176.9 (C^8) ; 199.5 (C^1) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1683 (CO) ; 1722 (CO ester) cm^{-1} .

HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NaO}_3^+$: 233.1148, found : 233.1141.

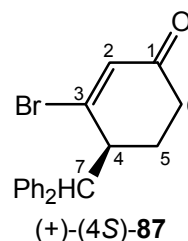
Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 68.54 ; H, 8.63. Found : C, 68.57 ; H, 8.61.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 1.000 \text{ g}/100\text{mL}$).

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4S)-87

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4S)-87 was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4R)-82 with addition of LiCHPh₂.

Physical aspect : white oil
Molecular formula : C₁₉H₁₇BrO
Molecular weight : 341.24 g.mol⁻¹
Yield : 92 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 1.99 to 2.20 (4H, m, 2H⁵ and 2H⁶) ; 3.62 (1H, ddd, H⁴, J = 8.0, 5.0 and 2.9 Hz) ; 4.44 (1H, d, H⁷, J = 8.0 Hz) ; 6.51 (1H, s, H²) ; 7.25-7.31 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 26.1 (C⁵) ; 32.7 (C⁶) ; 47.8 (C⁴) ; 54.2 (C⁷) ; 127.0-129.2 (C^{Ph}) ; 134.0 (C²) ; 142.0 (C^{Ph}) ; 154.6 (C³) ; 196.0 (C¹) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1669 (CO ester) cm⁻¹.

HRMS calcd for C₁₉H₁₇BrNaO⁺ : 363.0355, found 363.0351.

Anal. Calcd for C₁₉H₁₇BrO : C, 66.87 ; H, 5.02. Found : C, 66.93 ; H, 5.04.

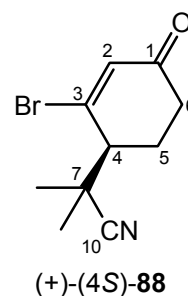
[α]_D²⁰ = + 127 cm³ g⁻¹ dm⁻¹ (CHCl₃, c = 1.000 g/100mL).

—

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4S)-88

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4S)-88 was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4R)-82 with addition of LiCMe₂CN.

Physical aspect : white solid
Molecular formula : C₁₀H₁₂BrNO
Molecular weight : 242.11 g.mol⁻¹
Yield : 76 %



RMN ¹H (200 MHz ; CDCl₃) : 1.55 (3H, s, Me) ; 1.58 (3H, s, Me) ; 2.17-2.48 (3H, m, H⁵, H⁵ and H⁶) ; 2.64-2.82 (2H, m, H⁴ and H⁶) ; 6.63 (1H, s, H²) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz ; CDCl₃) : 26.5 (C⁵) ; 27.5 (Me) ; 27.8 (Me) ; 33.0 (C⁶) ; 36.1 (C⁷) ; 50.6 (C⁴) ; 124.2 (C¹⁰) ; 136.3 (C²) ; 146.9 (C³) ; 195.0 (C¹) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1678 (CO) ; 2233 (CN) cm⁻¹.

HRMS calcd for $C_{10}H_{12}BrNNaO^+$: 263.9994, found : 263.9989.

Anal. Calcd for $C_{10}H_{12}BrNO$: C, 49.61 ; H, 5.00. Found : C, 49.69; H, 5.02.

GC analysis, cyclodex B fused silica column (50 m x 0.25 mm), t_R racemic mixture : 70.602 and 70.844 min ; t_R compound (+)-(4*S*)-**88** : 70.844 min.

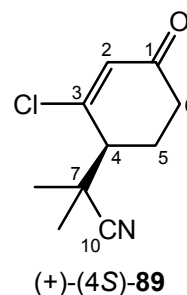
$[\alpha]_D^{20} = + 50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 1.000 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of enantiopure cyclohexenone (+)-(4*S*)-**89**

The enantiopure cyclohexenone (+)-(4*S*)-**89** was prepared following the procedure described for the enantiopure cyclohexenone (+)-(4*R*)-**82** with addition of $LiCMe_2CN$.

Physical aspect : white solid
Molecular formula : $C_{10}H_{12}ClNO$
Molecular weight : $197.66 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 76 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 1.57 (3H, s, Me) ; 1.59 (3H, s, Me) ; 2.26-2.44 (3H, m, H^5 , H^5 and H^6) ; 2.68-2.76 (2H, m, H^4 and H^6) ; 6.40 (1H, s, H^2) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 25.8 (C^5) ; 26.8 (Me) ; 27.5 (Me) ; 33.3 (C^6) ; 35.7 (C^7) ; 49.2 (C^4) ; 124.3 (C^{10}) ; 132.1 (C^2) ; 156.0 (C^3) ; 196.0 (C^1) ppm.

IR (ATR Diamant) : 1681 (CO) ; 2233 (CN) cm^{-1} .

HRMS calcd for $C_{10}H_{12}ClNNaO^+$: 220.0500, found : 220.0508.

Anal. Calcd for $C_{10}H_{12}ClNO$: C, 60.76 ; H, 6.12. Found : C, 60.72 ; H, 6.19.

GC analysis, cyclodex B fused silica column (50 m x 0.25 mm), 160°C for 1h and 200°C (20°C/mn), t_R racemic mixture : 63.438 and 63.682 min ; t_R compound (+)-(4*S*)-**89** : 63.682 min.

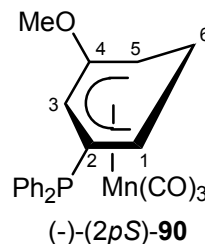
$[\alpha]_D^{20} = + 20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 1.000 \text{ g}/100\text{mL}$).

—

Synthesis of complex (-)-(2*pS*)-**90**

The η^5 complex (-)-(2*pS*)-**90** was prepared following the procedure described for the complexes **50** and **51**, with $ClPPh_2$ used instead of $ClCO_2Et$ for the quench step.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{22}H_{18}MnO_4P$
Molecular weight : $432.29 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 69 %



RMN 1H (200 MHz ; $CDCl_3$) : 2.24 (1H, $H^{6_{exo}}$, d, $J = 11.8 \text{ Hz}$) ; 2.86 (3H, m, H^1 , H^5 and $H^{6_{endo}}$) ; 3.34 (3H, s, OMe) ; 5.40 (1H, s, H^3) ; 7.24-7.55 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; $CDCl_3$) : 28.3 (C^6) ; 36.7 (C^5) ; 52.3 (C^1) ; 54.4 (OMe) ; 71.6 (C^3) ; 109.1 (C^2) ; 128.9-133.7 (C^{Ph}) ; 142.7 (C^4) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz ; $CDCl_3$) : - 3.40 ppm.

IR (ATR Diamant) : 1929 (CO(Mn)) ; 2020 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS calcd for $C_{22}H_{18}MnNaO_4P^+$: 455.0215, found : 455.0219.

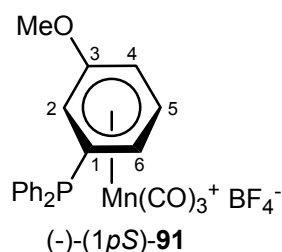
Anal. Calcd for $C_{22}H_{18}MnO_4P$: C, 61.12 ; H, 4.20. Found : C, 61.20 ; H, 4.15.

$[\alpha]_D^{20} = -35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($CHCl_3$, $c = 1.000 \text{ g/100mL}$).

Synthesis of η^6 enantiopure complex (-)-(1pS)-91

To a solution of (-)-(2pS)-90 (199 mg ; 0.461 mmol ; 1 equiv) in dichloromethane (10 mL) at room temperature was added CPh_3BF_4 (457 mg ; 1.381 mmol ; 3 equiv). After 1 h stirring at room temperature, the yellow solution was concentrated and diethylether (30 mL) was added, leading to the formation of complex (-)-(1pS)-91 was isolated (203 mg ; 0.392 mmol ; 85 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{22}H_{17}BF_4MnO_4P$
Molecular weight : $518.08 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 85 %



RMN 1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.16 (3H, s, OMe) ; 5.96 (1H, m, H^6) ; 6.19 (1H, m, H^2) ; 6.53 (1H, dt, H^4 , $J = 4.9$ and 9.6 Hz) ; 7.18 (1H, t, H^5 , $J = 9.6 \text{ Hz}$) ; 7.60-7.71 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.5 (OMe) ; 83.6 (C^6) ; 86.8 (C^2) ; 93.3 (C^4) ; 105.9 (C^5) ; 126.3 (C^1) ; 131.1-136.1 (C^{Ph}) ; 150.8 (C^3) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz ; acetone d^6) : - 3.76 ppm.

IR (ATR Diamant) : 2002 (CO(Mn)) ; 2081 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{MnO}_4\text{P}^+$: 431.0239, found: 431.0235.

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{MnO}_4\text{P}$: C, 51.00 ; H, 3.31. Found : C, 51.23 ; H, 3.41.

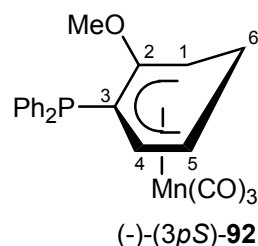
$[\alpha]_D^{20} = -140 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CH_3OH , $c = 1.000 \text{ g/100mL}$).

—

Synthesis of η^5 enantiopure complex (-)-(3*pS*)-**92**

To a solution of (-)-(2*pR*)-**81** (214 mg ; 0.863 mmol ; 1 equiv) and TMEDA (0.195 mL ; 1.294 mmol ; 1.5 equiv) in THF (10 mL) at -78°C was added *n*BuLi (0.81 mL ; 1.294 mmol ; 1.5 equiv). After 1h stirring at -78°C , ClPPh_2 (305 mg ; 1.381 mmol ; 1.6 equiv) was added, and the solution slowly warmed to room temperature. After hydrolysis with 20 mL water and extraction with 2x50 mL diethylether, combined organic layers were washed with 50 mL water then with 50 mL brine, dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. Flash chromatography on silica gel allowed to purify the final product (eluent: 50/50, EP/ Et_2O) and the enantiopure phosphino complex (-)-(3*pS*)-**92** was obtained as a yellow powder (254 mg ; 0.587 mmol ; 68 %).

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{MnO}_4\text{P}$
Molecular weight : $432.29 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 68 %



RMN ^1H (200 MHz ; CDCl_3) : 2.23 (1H, d, $\text{H}^{6\text{exo}}$, $J = 12.4 \text{ Hz}$) ; 2.74 (2H, m, $\text{H}^5 + \text{H}^{6\text{endo}}$) ; 2.77 (1H, m, H^1) ; 3.21 (1H, s, OMe) ; 4.22 (1H, d, H^4 , $J = 7.2 \text{ Hz}$) ; 7.16-7.70 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; CDCl_3) : 27.1 (C^6) ; 36.2 (C^1) ; 51.8 (C^5) ; 54.8 (OMe) ; 80.9 (C^3) ; 97.3 (C^4) ; 128.7-134.4 (C^{Ph}) ; 134.5 (C^2) ; 138.2 (C^{Ph}) ; 146.4 (C^{Ph}) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz ; CDCl_3) : - 17.09 ppm.

IR (ATR Diamant) : 1917 (CO(Mn)) ; 2000 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{MnNaO}_4\text{P}^+$: 455.0215, found : 455.0218.

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{MnO}_4\text{P}$: C, 61.12 ; H, 4.20. Found : C, 61.45 ; H, 4.35.

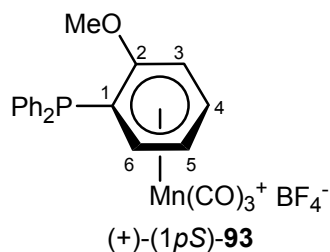
$[\alpha]_D^{20} = -80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CHCl_3 , $c = 1.000 \text{ g/100mL}$).

—

Synthesis of η^6 enantiopure complex (+)-(1*pS*)-**93**

The η^6 enantiopure complex (+)-(1*pS*)-**93** was prepared following the procedure described for the η^6 enantiopure complex (-)-(1*pS*)-**91**.

Physical aspect : yellow solid
Molecular formula : $C_{22}H_{17}BF_4MnO_4P$
Molecular weight : $518.08 \text{ g.mol}^{-1}$
Yield : 95 %



RMN 1H (200 MHz ; acetone d^6) : 4.20 (s, 3H, OMe) ; 6.25 (2H, m, H^5 and H^6) ; 6.63 (1H, dd, H^3 , $J = 2.0$ and 6.0 Hz) ; 7.27 (1H, m, H^4) ; 7.55-7.66 (10H, m, H^{Ph}) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz ; acetone d^6) : 59.9 (OMe) ; 80.0 (C^3) ; 90.8 (C^5) ; 106.8 (C^4) ; 108.2 (C^6) ; 130.6-131.6 (C^{Ph} and C^1) ; 153.4 (C^2) ppm.

RMN ^{31}P (162 MHz ; acetone d^6) : - 13.08 ppm.

IR (ATR Diamant) : 2004 (CO(Mn)) ; 2074 (CO(Mn)) cm^{-1} .

HRMS calcd for $C_{22}H_{17}MnO_4P^+$: 431.0239, found: 431.0238.

Anal. Calcd for $C_{22}H_{17}BF_4MnO_4P$: C, 51.00 ; H, 3.31. Found : C, 51.12 ; H, 3.27

$[\alpha]_D^{20} = + 38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ (CH_3OH , $c = 1.000 \text{ g/100mL}$).

Bibliographie

Bibliographie

- ¹ Coffield, T. H. ; Sandel, V. ; Closson, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5826.
- ² Winkhaus, G. ; Pratt, L. ; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3807-3813.
- ³ Pauson, P. L. ; Segal, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1677-1682.
- ⁴ Dabirmanesh, Q. ; Roberts, R. M. G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 99-103.
- ⁵ Jackson, J. D. ; Villa, S. J. ; Bacon, D. S. ; Pike, R. D. ; Carpenter, G. B. *Organometallics* **1994**, 13, 3972-3980.
- ⁶ Munro, G. A. ; Pauson, P. L. ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 211-218.
- ⁷ Stobart, S. R. ; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1700-1702.
- ⁸ Bhasin, K. K. ; Balkeen, W. G. ; Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C25-C26.
- ⁹ Lee, Y. A. ; Chung, Y. K. ; Kim, Y. ; Jeong, J. H. *Organometallics* **1990**, 2851-2853.
- ¹⁰ Jeong, J. H. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 225-233.
- ¹¹ Pearson, A. J. ; Richards, I. C. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, C41-C44.
- ¹² Lee, S. G. ; Kim, J. A. ; Chung, Y. K. ; Yoon, T. S. ; Kim, N. J. ; Shin, W. ; Kim, J. ; Kim, K. *Organometallics* **1995**, 14, 1023-1029.
- ¹³ Sun, S. ; Yeung, L. K. ; Sweigart, D. A. ; Lee, T. Y. ; Lee, S. S. ; Chung, Y. K. ; Switzer, S. R. ; Pike, R. D. *Organometallics* **1995**, 14,
- ¹⁴ Rybinskaya, M. I. ; Kaganovich, V. S. ; Kudinov, A. R. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1984**, 885-888.
- ¹⁵ Pearson, A. J. ; Bruhn, P. R. ; Gouzoules, F. ; Lee, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 659-661.
- ¹⁶ Pearson, A. J. ; Lee, S. H. ; Gouzoules, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2251-2254.
- ¹⁷ Kane-Maguire, L. A. P. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 700-706.
- ¹⁸ Oh, M. ; Reingold, J. A. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 561-569.
- ¹⁹ Sun, S. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 257-259.
- ²⁰ Dullaghan, C.A. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 75-78.
- ²¹ Solladié-Cavallo, A. *Polyhedron* **1985**, 4, 901-927.
- ²² Balssa, F. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, **1995**.
- ²³ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Schouteeten, S. ; Vaisserman, J. *Organometallics* **2003**, 22, 1898-1913.
- ²⁴ Muettterties, E. L. ; Bleeke, J. R. ; Wucherer, E. J. ; Albright, T. A. *Chem. Rev.* **1982**, 82, 449-525.
- ²⁵ Brill, T. B. ; Kotlar, A. J. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 470-474.
- ²⁶ Woo, K. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chimica Acta* **1994**, 220, 297-304.
- ²⁷ Schlögl, K. *Top. Stereochem.* **1967**, 1, 30.
- ²⁸ Gibson, S. E. ; Ibrahim, H. *Chem. Commun.* **2002**, 2465-2473.
- ²⁹ Oh, M. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2002**, 21, 1290-1295.
- ³⁰ Kim, S. B. ; Pike, R. D. ; D'Acchioli, J. S. ; Walder, B. J. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1762-1765.

- ³¹ Labrush, D. M. ; Eyman, D. P. ; Baenzinger, N. C. ; Mallis, L. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 1026-1033.
- ³² Hull, J. W. ; Roesselet, K. J. ; Gladfelter, W. L. *Organometallics* **1992**, *11*, 3630-3635.
- ³³ Dullaghan, C. A. ; Sun, S. ; Carpenter, G. B. ; Weldon, B. ; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 212-214.
- ³⁴ Dullaghan, C. A. ; Zhang, X. ; Walther, D. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Meng, Q. *Organometallics* **1997**, *16*, 5604-5606.
- ³⁵ Sun, S. ; Dullaghan, C. A. ; Sweigart, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4493-4507.
- ³⁶ Dullaghan, C. A. ; Zhang, X. ; Greene, D. L. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Camiletti, C. ; Rajaseelan, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 3316-3322.
- ³⁷ Thompson, R. L. ; Lee, S. ; Rheingold, A. L. ; Cooper, N. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 1657-1659.
- ³⁸ Lee, S. ; Geib, S. J. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9572-9573.
- ³⁹ Lee, S. ; Lovelace, S. R. ; Arford, D. J. ; Geib, S. J. ; Weber, S. G. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4190-4191.
- ⁴⁰ Park, S. H. K. ; Geib, S. J. ; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8365-8366.
- ⁴¹ Knipe, A. C. ; McGuinness, S. J. ; Watts, W. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 842-843.
- ⁴² Knipe, A. C. ; McGuinness, S. J. ; Watts, W. E. *J. Chem. Soc. Perkin II* **1981**, 193-200.
- ⁴³ Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. *Inorg. Chimica Acta* **1973**, *7*, 621-625.
- ⁴⁴ Angelici, R. J. ; Blacik, L. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1754-1758.
- ⁴⁵ Brown, D. A. ; Glass, W. K. ; Kreddan, K. M. ; Cunningham, D. ; McArdle, P. A. ; Higgins, T. J. *Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 91-105.
- ⁴⁶ Coffield, T. H. ; Closson, R. D. US 3,042,693 (*Chem. Abs.* **1963**, *59*, 11558d).
- ⁴⁷ Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 404-405.
- ⁴⁸ Snyder, D. B. ; Schauer, S. J. ; Eyman, D. P. ; Moler, J. L. ; Weers, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6718-6729.
- ⁴⁹ Lotz, S. ; Schindehutte, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 673-674.
- ⁵⁰ Schindehutte, M. ; van Rooyen, P. H. ; Lotz, S. *Organometallics* **1990**, *9*, 293-300.
- ⁵¹ Halpin, W. A. ; Williams, J. C. ; Hanna, T. ; Sweigart, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 376-378.
- ⁵² Bernhardt, R. J. ; Eyman, D. P. *Organometallics* **1984**, *3*, 1445-1446.
- ⁵³ Bernhardt, R. J. ; Wilmoth, M. A. ; Weers, J. J. ; LaBrush, D. M. ; Eyman, D. P. ; Huffman, J. C. *Organometallics* **1996**, *5*, 883-888.
- ⁵⁴ Brookhart, M. ; Pinhas, A. R. ; Lukacs, A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1730-1731.
- ⁵⁵ Munro, G. A. M. ; Pauson, P. L. *Isr. J. Chem.* **1976/1977**, *15*, 258-261.
- ⁵⁶ Reginato, N. ; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 4147-4149.
- ⁵⁷ King, R. B. ; Ackermann, M. N. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 637-644.
- ⁵⁸ Gaudet, M. V. ; Hanson, A. W. ; White, P. S. ; Zaworotko, M. J. *Organometallics* **1989**, *8*, 286-293.
- ⁵⁹ Lin, H. ; Zhang, H. ; Yang, L. ; Li, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 823-825.
- ⁶⁰ Cao, L. ; Shen, M. ; Li, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5983-5988.
- ⁶¹ Winkhaus, G. ; Wilkinson, G. *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 311-312.
- ⁶² Morken, A. M. ; Eyman, D. P. ; Wolff, M. A. ; Schauer, S. J. *Organometallics* **1993**, *12*, 725-730.
- ⁶³ Lee, T.Y. ; Lee, S. S. ; Chung, Y. K. Lee, S. W. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 141-145.
- ⁶⁴ Jones, D. ; Pratt, L. ; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4458.
- ⁶⁵ Astley, D. K. ; Astley, S. T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 253-255.
- ⁶⁶ Chung, Y. K. ; Williard, P. G. ; Sweigart, D. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1053-1056.
- ⁶⁷ Krow, G. R. ; Miles, W. H. ; Smiley, P. M. ; Lester, W. S. ; Kim, Y. J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4040-4043.
- ⁶⁸ Alexander, R. P. ; Morley, C. ; Stephenson, G. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2069-2074.

- ⁶⁹ Yeh, M. C. P. ; Hwu, C. C. ; Lee, A. T. ; Tsai, M. S. *Organometallics* **2001**, 20, 4965-4968.
- ⁷⁰ Lee, Y. A. ; Chung, Y. K. ; Kim, Y. ; Jeong, J. H. ; Chung, G. ; Lee, D. *Organometallics* **1991**, 10, 3707-3713.
- ⁷¹ Balssa, F. ; Gagliardini, V. ; Lecorre-Susanne, C. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 537-541.
- ⁷² Balssa, F. ; Aniss, K. ; Rose-Munch, F. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1901-1902.
- ⁷³ Rose-Munch, F. ; Aniss, K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6351-6354.
- ⁷⁴ Réau, R. ; Reed, R. W. ; Dahan, F. ; Bertrand, G. *Organometallics* **1993**, 12, 1501-1502.
- ⁷⁵ Jeong, E. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 225-233.
- ⁷⁶ Chung, T. M. ; Chung, Y. K. *Organometallics* **1992**, 11, 2822-2828.
- ⁷⁷ Lee, S. G. ; Chung, Y. K. ; Yoon, T. S. ; Shin, W. *Organometallics* **1993**, 12, 2873-2875.
- ⁷⁸ Niemer, B. ; Steimann, M. ; Beck, W. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1767-1769.
- ⁷⁹ Niemer, B. ; Breimair, J. ; Völker, T. ; Wagner, B. ; Polborn, K. ; Beck, W. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2237-2244.
- ⁸⁰ Rose-Munch, F. ; Susanne, C. ; Balssa, F. ; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C25-C26.
- ⁸¹ Rose-Munch, F. ; Lecorre-Susanne, C. ; Balssa, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. ; Licandro, E. ; Papagni, A. ; Maiorana, S. ; Meng, W. D. ; Stephenson, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 9-16.
- ⁸² Breimair, J. ; Wieser, M. ; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 429-440.
- ⁸³ Beck, W. ; Niemer, B. ; Wieser, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 923-949.
- ⁸⁴ Renard, C. ; Valentic, R. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaisserman, J. *Organometallics* **1998**, 17, 1587-1594.
- ⁸⁵ Evans, D. J. ; Kane-Maguire, L. A. P. ; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, C27-C29.
- ⁸⁶ Bae, H. K. ; Jung, I. N. ; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, C1-C4.
- ⁸⁷ Lee, T. Y. ; Yu, H. K. B. ; Chung, Y. K. ; Hallows, W. A. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 224, 147-149.
- ⁸⁸ Pauson, P. L. ; Segal, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1683-1686.
- ⁸⁹ Gagliardini, V. ; Balssa, F. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Susanne, C. ; Dromzee, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 281-283.
- ⁹⁰ Woo, K. ; Williard, P. G. ; Sweigart, D. A. ; Duffy, N. W. ; Robinson, B. H. ; Simpson, J. J. *Organomet. Chem.* **1995**, 487, 111-118.
- ⁹¹ Woo, K. ; Cao, Y. ; Li, H. ; Yu, K. ; Carpenter, G. B. ; Sweigart, D. A. ; Robinson, B. H. J. *Organomet. Chem.* **2001**, 630, 84-87.
- ⁹² Churchill, M. R. ; Scholer, F. R. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1950-1955.
- ⁹³ Mawby, A. ; Walker, P. J. C. ; Mawby, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, C39-C41.
- ⁹⁴ Hoffmann, R. ; Hofmann, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 598-604.
- ⁹⁵ Djukic, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6434.
- ⁹⁶ Munro, G. A. M. ; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 134-135.
- ⁹⁷ Lamanna, W. ; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3490-3494.
- ⁹⁸ Connelly, N. G. ; Freeman, M. J. ; Guy Orpen, A. ; Sheehan, A. R. ; Sheridan, J. B. ; Sweigart, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1019-1026.
- ⁹⁹ Whitesides, T. H. ; Budnik, R. A. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 664-676.
- ¹⁰⁰ Chung, Y. K. ; Choi, H. S. ; Sweigart, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4245-4247.
- ¹⁰¹ Padda, R. S. ; Sheridan, J. B. ; Chaffee, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1226-1228.
- ¹⁰² Sheridan, J. B. ; Padda, R. S. ; Chaffee, K. ; Wang, C. ; Huang, Y. ; Lalancette, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1539-1549.
- ¹⁰³ Kreiter, C. G. ; Lehr, K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 199-204.

- ¹⁰⁴ Wang, C. ; Sheridan, J. B. ; Chung, H. J. ; Coté, M. L. ; Lalancette, R. A. ; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8966-8972.
- ¹⁰⁵ Chung, H. J. ; Sheridan, J. B. ; Coté, M. L. ; Lalancette, R. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 4575-4585.
- ¹⁰⁶ Lamanna, W. ; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 989-991.
- ¹⁰⁷ Brookhart, M. ; Lamanna, W. ; Humphrey, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117-2126.
- ¹⁰⁸ Brookhart, M. ; Lamanna, W. ; Pinhas, A. R. *Organometallics* **1982**, *2*, 638-649.
- ¹⁰⁹ Balssa, F. ; Gagliardini, V. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 4373-4382.
- ¹¹⁰ Rose-Munch, F. ; Gagliardini, V. ; Renard, C. ; Rose, E. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 249-268.
- ¹¹¹ Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1269-1283.
- ¹¹² Seo, H. ; Lee, S. G. ; Shin, D. M. ; Hong, B. K. ; Hwang, S. ; Chung, D. S. ; Chung, Y. K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3417-3425.
- ¹¹³ Prim, D. ; Auffrant, A. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1901-1903.
- ¹¹⁴ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3500-3502.
- ¹¹⁵ Carpentier, J. F. ; Castanet, Y. ; Brocard, J. ; Mortreux, A. ; Rose-Munch, F. ; Suzanne, C. ; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C22-C24.
- ¹¹⁶ Jacques, B. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2006**, *45*, 3481-3484.
- ¹¹⁷ Cetiner, D. ; Jacques, B. ; Payet, E. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Tranchier, J. P. ; Herson, P. *Dalton Trans.* **2009**, 27-29.
- ¹¹⁸ Jacques, B. ; Chanaewa, A. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Gérard, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 626-636.
- ¹¹⁹ Auffrant, A. ; Prim, D. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3214-3216.
- ¹²⁰ Roell, B. C. ; McDaniel, K. F. ; Vaughan, W. S. ; Macy, T. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 224-228.
- ¹²¹ Chung, Y. K. ; Honig, E. D. ; Robinson, W. T. ; Sweigart, D. A. ; Connelly, N. G. ; Ittel, S. D. *Organometallics* **1983**, *2*, 1479-1480.
- ¹²² Lee, T. Y. ; Hang, Y. K. ; Chung, Y. K. ; Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *214*, 125-134.
- ¹²³ Chung, Y. K. ; Bae, H. K. ; Jung, N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 349-352.
- ¹²⁴ Pearson, A. J. ; Bruhn, P. R. ; Gouzoules, F. ; Lee, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 659-661.
- ¹²⁵ Miles, W. H. ; Smiley, P. M. ; Brinkman, H. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1897-1899.
- ¹²⁶ Zhou, L. ; Wu, L. Z. ; Zhang, L. P. ; Tung, C. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1707-1711.
- ¹²⁷ Mahaffy, C. A. L. ; Pauson, P. L. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154.
- ¹²⁸ Mahaffy, C. A. L. ; Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *262*, 33.
- ¹²⁹ Kündig, E. P. ; Perret, C. ; Spichiger, S. ; Bernardinelli, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183.
- ¹³⁰ Gill, J. C. ; Marples, B. A. ; Traynor, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2643-2644.
- ¹³¹ Jaouen, G. ; Vessièrès, A. ; Top, S. ; Imai, A. A. ; Butler, I. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4778-4780.
- ¹³² Coote, S. J. ; Davies, S. G. ; Sutton, K. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1988**, 1481-1487.
- ¹³³ Uemura, M. ; Miyake, R. ; Shiro, M. ; Hayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4569-4572.
- ¹³⁴ Uemura, M. ; Minami, T. ; Shiro, M. ; Hayashi, Y. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5590-5596.
- ¹³⁵ Kündig, E. P. ; Leresche, J. ; Saudan, L. ; Bernardinelli, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7363-7378.

- ¹³⁶ Solladié-Cavallo, A. ; Solladié, G. ; Tsamo, E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189-4191.
- ¹³⁷ Stewart, K. R. ; Levine, S. G. ; Bordner, J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4082-4084.
- ¹³⁸ Alexakis, A. ; Mangeney, P. ; Marek, I. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Semra, A. ; Robert, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288-8290.
- ¹³⁹ Ratni, H. ; Kündig, E. P. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1997-1999.
- ¹⁴⁰ Dötz, K. H. ; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187-198.
- ¹⁴¹ Dötz, K. H. ; Stinner, C. *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, *8*, 1751-1765.
- ¹⁴² Solladié-Cavallo, A. *Advances in Metal-organic Chemistry* **1989**, *1*, 99-133.
- ¹⁴³ Mandelbaum, A. ; Neuwirth, Z. ; Caïs, N. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 902-903.
- ¹⁴⁴ Dabard, R. ; Mayer, A. ; Jaouen, G. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **1969**, *268*, 201.
- ¹⁴⁵ Falk, H. ; Schlögl, K. ; Steyrer, W. *Monatsch. Chem.* **1966**, *97*, 1029.
- ¹⁴⁶ Rosca, S. ; Nenitzescu, C. D. *Rev. Roum. Chim.* **1970**, *15*, 259.
- ¹⁴⁷ Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1989**, 192-194.
- ¹⁴⁸ Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1990**, 393-407.
- ¹⁴⁹ Bromley, L. A. ; Davies, S. G. ; Goodfellow, C. L. *Tetrahedron : Asymmetry* **1991**, *2*, 139-156.
- ¹⁵⁰ Bitterwolf, T. E. ; Hubler, T. L. ; Todime, R. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1990**, *A27*, 1437-1446.
- ¹⁵¹ Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; MacLeod, A. M. ; Watt, A. P. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1961-1962.
- ¹⁵² Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; MacLeod, A. M. ; Watt, A. P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6159-6162.
- ¹⁵³ Ewin, R. A. ; MacLeod, A. M. ; Price, D. A. ; Simpkins, N. S. ; Watt, A. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 401-415.
- ¹⁵⁴ Kündig, E. P. ; Quattropiani, A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *35*, 3497-3500.
- ¹⁵⁵ Gibson, S. E. ; Ibrahim, H. *Chem. Commun.* **2002**, 2465-2473.
- ¹⁵⁶ Tan, Y. L. ; White, A. J. P. ; Widdowson, D. A. ; Wilhelm, R. ; Williams, D. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 3269-3280.
- ¹⁵⁷ Wilhelm, R. ; Widdowson, D. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3079-3082.
- ¹⁵⁸ Kondo, Y. ; Greene, J. R. ; Ho, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7199-7201.
- ¹⁵⁹ Kondo, Y. ; Greene, J. R. ; Ho, J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6182-6189.
- ¹⁶⁰ Kamikawa, K. ; Watanabe, T. ; Daimon, A. ; Uemura, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2325-2337.
- ¹⁶¹ Han, J. W. ; Son, S. U. ; Chung, Y. K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8264-8267.
- ¹⁶² Alexakis, A. ; Kanger, T. ; Mangeney, P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Tetrahedron : Asymmetry* **1995**, *6*, 47-50.
- ¹⁶³ Gotov, B. ; Schmalz H. G. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1753-1756.
- ¹⁶⁴ Kamikawa, K. ; Harada, K. ; Uemura, M. *Tetrahedron : Asymmetry* **2005**, *16*, 1419-1423.
- ¹⁶⁵ Miles, W. H. ; Brinkman, H. R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 589-592.
- ¹⁶⁶ Pearson, A. J. ; Zhu, P. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10376-10377.
- ¹⁶⁷ Pearson, A. J. ; Gontcharov, A. V. ; Zhu, P. Y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3849-3862.
- ¹⁶⁸ Son, U. K. ; Park, K. H. ; Lee, S. J. ; Seo, H. ; Chung, Y. K. *Chem. Commun.* **2002**, 1230-1231.
- ¹⁶⁹ Jacques, B. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2006**, *45*, 3481-3583.
- ¹⁷⁰ Jacques, B. ; Eloi, A. ; Chavarot-Kerlidou, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Gérard, H. ; Herson, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 2502-2517.
- ¹⁷¹ Derya Cetiner, thèse 2006-2009 Université Pierre et Marie Curie – Paris 6.
- ¹⁷² Derya Cetiner, M2, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6.
- ¹⁷³ Choi, H. ; Chen, W. ; Aistars, A. ; Lough, A. J. ; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2006**, *25*, 2574.
- ¹⁷⁴ McDaniel, K. ; Kracker, L. R. II ; Thamburaj, P. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2373.
- ¹⁷⁵ Pearson, A. J. ; Kole, S. L. ; Ray, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6060.
- ¹⁷⁶ Burrows, A. L. ; Johnson, B. F. G. ; Lewis, J. ; Parker, D. G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, C11.

- ¹⁷⁷ Roell, B. C. ; McDaniel, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9004-9006.
- ¹⁷⁸ Pike, R. D. ; Ryan, W. J. ; Lennhoff, N. S. ; Van Epp, J. ; Sweigart, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4798-4804.
- ¹⁷⁹ Elói, A. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1216-1218.
- ¹⁸⁰ Cahiez, G. ; Chavant, P. Y. ; Metais, E. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5236-5245.
- ¹⁸¹ Cahiez, G. ; Alami, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4163.
- ¹⁸² Cahiez, G. *Encyclopedia of Reagents For Organic Synthesis*; Paquette, L., Ed.; Wiley : Chichester, U. K., 1995; p 3227. Cahiez, G. *Encyclopedia of Reagents For Organic Synthesis*; Paquette, L., Ed.; Wiley : Chichester, U. K., 1995; p 925.
- ¹⁸³ Cardellicchio, C. ; Fiandanese, V. ; Marchese, G. ; Ronzini, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2053.
- ¹⁸⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- ¹⁸⁵ Pfleschinger, A.; Dargel, T. K.; Bats, J. W.; Schmalz, H.-G.; Koch, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 537.
- ¹⁸⁶ Merlic, C. A.; Miller, M. M.; Hietbrink, B. N.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4904.
- ¹⁸⁷ Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066-4073.
- ¹⁸⁸ Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- ¹⁸⁹ Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules : An Introduction* ; Prentice-Hall : Harlow, U.K., 2000.
- ²⁰⁰ Semmelhack, M. F. ; Garcia, J. L. ; Cortes, D. ; Farina, R. ; Hong, R. ; Carpenter, B. K. *Organometallics* **1983**, *2*, 476.
- ²⁰¹ Eisenstein, O. ; Butler, W. M. ; Pearson, A. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 1150.
- ²⁰² Pfletschinger, A. ; Koch, W. ; Schmalz, H. G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 446.
- ²⁰³ Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection* ; Springer: Berlin, 1973.
- ²⁰⁴ Bulat, F. A. ; Chamorro, E. ; Fuentealba, P. ; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 342.
- ²⁰⁵ Hunter, A. D. ; Shilliday, L. ; Furey, W. S. ; Zawarotko, M. J. *Organometallics* **1992**, 1550.
- ²⁰⁶ Djukic, J. P. ; Rose-Munch, E. ; Rose, E. ; Vaissermann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1295.
- ²⁰⁷ Prim, D. ; Andrioletti, B. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Couty, F. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3325
- ²⁰⁸ Jacques, B. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Stephenson, G. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 184
- ²⁰⁹ Schouteeten, S. ; Jacques, B. ; Auffrant, A. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Stephenson, G. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 4308.
- ²¹⁰ Li, M. ; Riache, N. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. ; Bossi, A. ; Rigamonti, C. ; Licandro, E. *Synthesis* **2007**, *2*, 277.
- ²¹¹ Lopez, J. L. ; Tarraga, A. ; Espinosa, A. ; Desamparados Velasco, M. ; Molina, P. ; Lloveras, V. ; Vidal-Gancedo, J. ; Rovira, C. ; Veciana, J. ; Evans, D. J. ; Wurst, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1815-1826.
- ²¹² Garabatos Perera, J. R. ; Wartchow, R. ; Butenschön, H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689,

3541-3549.

- ²¹³ Dyker, G. ; Hagel, M. ; Muth, O. ; Schirrmacher, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2134-2144.
- ²¹⁴ Shoji, T. ; Higashi, J. ; Ito, S. ; Toyota, K. ; Iwamoto, T. ; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5948-5952.
- ²¹⁵ Cetiner, D. ; Norel, L. ; Tranchier, J. P. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. ; Herson, P. *Organometallics* **2010** DOI : 10.1021/om100062m.
- ²¹⁶ Eloi, A. ; Rose-Munch, F. ; Jonathan, D. ; Tranchier, J. P. ; Rose, E. *Organometallics* **2006**, 25, 4554-4559.
- ²¹⁷ Brunner, A. ; Taudien, S. ; Riant, O. ; Kagan, H. B. *Chirality* **1997**, 9, 478-486.
- ²¹⁸ Elmore, S. W. ; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 889-896.
- ²¹⁹ Solladié-Cavallo, A. ; Suffert, J. *Mag. Res. Chem.* **1985**, 23, 739-743.
- ²²⁰ Lacour, J. ; Ginglinger, C. ; Grivet, C. ; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 608-610.
- ²²¹ Ratni, H. ; Jodry, J. J. ; Lacour, J. ; Kündig, E. P. *Organometallics* **2000**, 19, 3997-3999.
- ²²² Planas, J. G. ; Prim, D. ; Rose, E. ; Rose-Munch, F. ; Monchaud, D. ; Lacour, J. *Organometallics* **2001**, 20, 4107-4110.
- ²²³ Aroulanda, C. ; Sarfati, M. ; Courtieu, J. ; Lesot, P. *Enantiomer*, **2001**, 6, 281.
- ²²⁴ Lesot, P. ; Merlet, D. ; Courtieu, J. ; Rantala, R. R. ; Jokisaari, J. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 571.
- ²²⁵ Lafon, O. ; Lesot, P. ; Rivard, M. ; Chavarot, M. ; Rose-Munch, F. ; Rose, E. *Organometallics* **2005**, 24, 4021-4028.
- ²²⁶ Kündig, E. P. *Topics in Organometallic Chemistry*; Springer: Berlin, **2004**; Vol. 7.
- ²²⁷ Evarts, J. ; Torres, E. ; Fuchs, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11093.
- ²²⁸ Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. Pike, R. D. ; Sweigart, D. A. *Synlett* **1990**, 565.
- ²²⁹ Chung, Y. K. ; Sweigart, D. A. ; Connelly, N. G. ; Sheridan, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2388.
- ²³⁰ Pearson, A. J. ; Vickerman, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5931.
- ²³¹ Delacroix, O. ; Gladysz, J. A. *Chem. Commun.* **2003**, 665.
- ²³² Jones, G. B. ; Chapman, B. J. ; Mathews, J. E. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2928.
- ²³³ Bolm, C. ; Muniz, K. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 51.
- ²³⁴ Bolm, C. ; Kesselgruber, M. ; Hermanns, N. ; Hildebrand, J. P. ; Raabe, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1488.
- ²³⁵ Okamoto, K. ; Kimachi, T. ; Ibuka, T. ; Takemoto, Y. *Tetrahedron: Asym.* **2001**, 12, 463.
- ²³⁶ Rausch, M. D. ; Gloth, R. E. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 59.

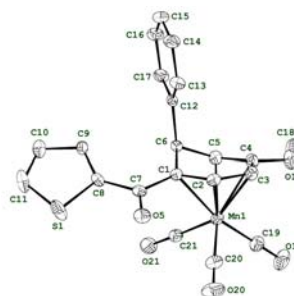
Annexes

—

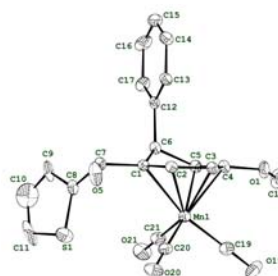
Structure des Produits

Annexes
—
Données Cristallographiques

Crystal Data of Complex 3

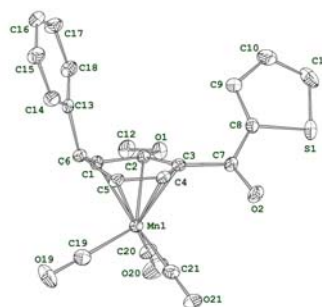


Formula	$C_{21}H_{15}O_5MnS$
Fw =	434.34
Crystal System	Monoclinic
a (Å) =	9.4929 (6)
b (Å) =	11.3400 (8)
c (Å) =	19.1506 (12)
α (°) =	90
β (°) =	100.134 (4)
γ (°) =	90
V (Å ³) =	2029.4 (3)
Z =	4
Space group	P 2 ₁ /n
Crystal shape	Parallelepiped
Crystal colour	yellow
Linear absorption coefficient μ (cm ⁻¹)	7.816
Density ρ (g cm ³)	1.42
Diffractionmeter	KAPPACCD-Enraf Nonius
Radiation	MoK α (λ = 0.71073 Å)
θ Limits (°)	2-27.5
Octants collected	-10, 12 ; -24, 22 ; -13, 14
Nb of data collected	12729
Nb of unique data collected	4629
Nb of unique data used for refinement	$2124(F_o)^2 > 3\sigma(F_o)^2$
Merging R	0.036
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0392
$Rw^* = [\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0433
Absorption correction	sadabs
Secondary extinction coefficient	none
Goodness of fit	1.136
Nb of variables	254
$\Delta\rho_{min}$ (e/ Å ³)	-0.340
$\Delta\rho_{max}$ (e/ Å ³)	0.383



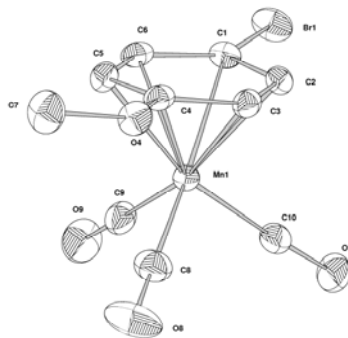
Formula	C ₂₁ H ₁₇ O ₅ MnS
Fw =	436.36
Crystal System	triclinic
a (Å) =	9.4006(15)
b (Å) =	10.4439 (15)
c (Å) =	11.9184 (14)
α (°) =	102.274 (12)
β (°) =	104.203 (11)
γ (°) =	112.428 (14)
V (Å ³) =	985.5 (3)
Z =	2
Space group	P -1
Crystal shape	Parallelepiped
Crystal colour	yellow
Linear absorption coefficient μ (cm ⁻¹)	8.05
Density ρ (g cm ³)	1.47
Diffractometer	KAPPACCD-Enraf Nonius
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Scan type	ω /2θ
Scan range (°)	0.8 + 0.345 tgθ
Θ Limits (°)	2.2-25
Octants collected	-11, 11 ; -12, 12 ; -13, 14
Nb of data collected	7835
Nb of unique data collected	3452
Nb of unique data used for refinement	1920(Fo) ² > 1.5σ(Fo) ²
Merging R	0.08
R = Σ Fo - Fc / Σ Fo	0.0540
Rw* = [Σw(Fo - Fc) ² / ΣwFo ²] ^{1/2}	0.0596
Absorption correction	difabs (Tmin=0.95, Tmax=1.02)
Secondary extinction coefficient	None
Goodness of fit	0.989
Nb of variables	254
Δpmin (e/ Å ³)	-0.53
Δpmax (e/ Å ³)	0.52

Crystal Data of Complex 15



Formula	C ₂₁ H ₁₅ MnO ₅ S
Fw =	434.34
Crystal System	Monoclinic
a (Å) =	9.8801 (13)
b (Å) =	15.8666 (15)
c (Å) =	12.4541 (9)
α (°) =	90
β (°) =	98.608 (8)
γ (°) =	90
V (Å ³) =	1930.4 (3)
Z =	4
Space group	P 2 ₁
Crystal shape	Parallelepiped
Crystal colour	yellow
Linear absorption coefficient μ (cm ⁻¹)	8.22
Density ρ (g cm ³)	1.494
Diffractometer	KAPPA CCD-Enraf Nonius
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Temperature	250 K
θ Limits (°)	2-32
Octants collected	-13, 14 ; -23, 23 ; -18, 14
Nb of data collected	19737
Nb of unique data collected	6658
Nb of unique data used for refinement	5603(Fo) ² > 3σ(Fo) ²
Merging R	0.0528
R = Σ Fo - Fc / Σ Fo	0.0334
Rw* = [Σw(Fo - Fc) ² / ΣwFo ²] ^{1/2}	0.0294
Absorption correction	sadabs
Secondary extinction coefficient	None
Goodness of fit	1.152
Nb of variables	506
Δpmin (e/ Å ³)	-0.41
Δpmax (e/ Å ³)	0.24

Crystal Data of Complex **36**



Formula $C_{27}H_{22}BF_4FeMnO_4$

Crystal Class monoclinic

a 14.274(2)

b 9.2958(9)

c 20.041(3)

Volume 2603.5(6)

Radiation type Mo K α

Dx 1.55

Mu 1.103

Size 0.08x 0.12x 0.30

Colour black

Cell from 173 Reflections

Standard Interval 0

Diffractometer type KAPPA CCD

Absorption type multi-scan

Reflections measured 25909

Rint 0.0000

Hmin, Hmax -19 20

Kmin, Kmax -12 13

Lmin, Lmax -26 28

Refinement on Fsqd

R-factor 0.091

Delta Rho min -1.11

Reflections used 7381

Number of parameters 345

Space Group P 2/n

alpha 90

beta 101.746(14)

gamma 90

Z 4

Wavelength 0.710730

Mr 608.05

Temperature (K) 200

Shape plate

Theta range 3 to 23

Standard Count 0

Scan type PHIOMEGA

Transmission range 0.92 0.92

Independent reflections 7393

Theta max 30.01

Weighted R-factor 0.155

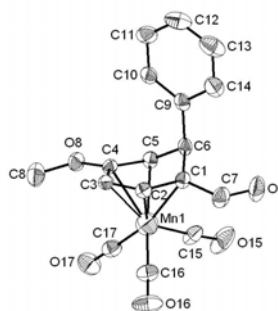
Max shift/su 0.0008

Delta Rho max 1.97

sigma(I) limit -10.00

Goodness of fit 0.949

Crystal Data of Complex **61**



Formula $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BBrF}_4\text{MnO}_4$

Crystal Class monoclinic

a 18.5888(16)

b 7.6169(10)

c 20.189(2)

Volume 2814.2(5)

Radiation type Mo K α

ρ 1.95 Mr 825.60

μ 3.833

Size 0.20x 0.25x 0.38

Colour orange

Cell from 100 Reflections

Diffractometer type KAPPA CCD

Absorption type multi-scan

Reflections measured 8139

Theta max 30.02

Hmin, Hmax -25 26

Kmin, Kmax -10 10

Lmin, Lmax -28 28

Refinement on Fsqd

R[$I > 2\sigma(I)$] 0.035

Delta Rho min -2.40

Reflections used 8138

Number of parameters 381

Space Group P 21/c

alpha 90

beta 100.105(10)

gamma 90

Z 8

Wavelength 0.710730

Temperature (K) 200

Shape block

Theta range 1 to 25

Scan type PHI OMEGA

Transmission range 0.38 0.46

Independent reflections 8139

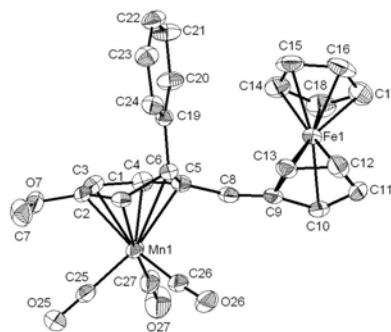
WR2(all) 0.062

Max shift/su 0.0008

Delta Rho max 1.45

Goodness of fit 1.026

Crystal Data of Complex **69**



Formula $C_{27}H_{22}BF_4FeMnO_4$

Crystal Class monoclinic

a 14.274(2)

b 9.2958(9)

c 20.041(3)

Volume 2603.5(6)

Radiation type Mo K α

Dx 1.55

Mu 1.103

Size 0.08x 0.12x 0.30

Colour black

Cell from 173 Reflections

Standard Interval 0

Diffractometer type KAPPA CCD

Absorption type multi-scan

Reflections measured 25909

Rint 0.0000

Hmin, Hmax -19 20

Kmin, Kmax -12 13

Lmin, Lmax -26 28

Refinement on Fsqd

R-factor 0.091

Delta Rho min -1.11

Reflections used 7381

Number of parameters 345

Space Group P 2/n

alpha 90

beta 101.746(14)

gamma 90

Z 4

Wavelength 0.710730

Mr 608.05

Temperature (K) 200

Shape plate

Theta range 3 to 23

Standard Count 0

Scan type PHIOMEGA

Transmission range 0.92 0.92

Independent reflections 7393

Theta max 30.01

Weighted R-factor 0.155

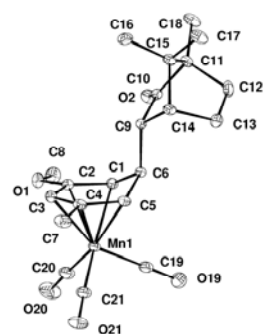
Max shift/su 0.0008

Delta Rho max 1.97

sigma(I) limit -10.00

Goodness of fit 0.949

Crystal Data of Complex (9*R*, 2*pR*)-73



Formula $C_{21}H_{25}MnO_5$

Crystal Class Monoclinic

a 12.152(2)

b 27.425(3)

c 12.8037(19)

Volume 4144.0(12)

Radiation type Mo K α

ρ 1.32

μ 0.664

Size 0.04x 0.06x 0.11

Colour yellow

Cell from 141 Reflections

Diffractometer type KAPPA CCD

Reflections measured 77635

Rint 0.04

Hmin, Hmax -17 16

Kmin, Kmax -38 38

Lmin, Lmax -18 17

Refinement on F

R-factor 0.035

Delta Rho min -0.35

Reflections used 16294

Number of parameters 974

Flack parameter 0.08(2)

Space Group P 21

alpha 90

beta 103.796(15)

gamma 90

Z 8

Wavelength 0.710730

Mr 412.36

Temperature (K) 200

Shape block

Theta range 3 to 23

Scan type PHIOMEGA

Independent reflections 22392

Theta max 30.01

Weighted R-factor 0.038

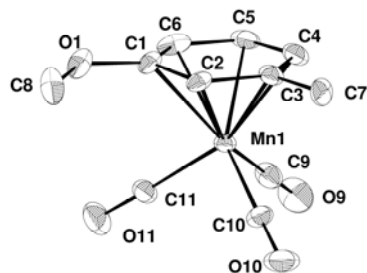
Max shift/su 0.0468

Delta Rho max 0.39

sigma(I) limit 3.00

Goodness of fit 1.112

Crystal Data of Complex (1*pR*)-72



Formula $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{MnO}_4$
Crystal Class Monoclinic
a 10.0577(19)
b 10.8143(10)
c 13.1328(19)
Volume 1406.1(4)
Radiation type Mo K α
 ρ 1.64
 μ 0.994
Size 0.04x 0.08x 0.11
Colour yellow
Cell from 49 Reflections
Diffractometer type KAPPA CCD
Absorption type multi-scan
Reflections measured 20445
Rint 0.05
Hmin, Hmax -14 13
Kmin, Kmax -14 15
Lmin, Lmax -18 18

Refinement on F

R-factor 0.069

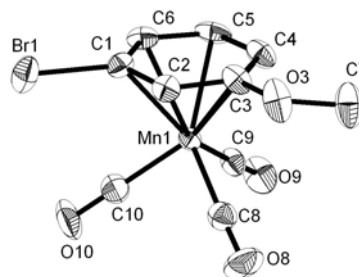
Delta Rho min -0.73
Reflections used 5076 sigma(I)
Number of parameters 380
Flack parameter 0.17(4)

Space Group P 21
alpha 90
beta 100.152(14)
gamma 90
Z 4
Wavelength 0.710730
Mr 695.86
Temperature (K) 200(2)

Shape parallelepiped
Theta range 3 to 21
Scan type PHI/OMEGA
Transmission range 0.92 0.96
Independent reflections 7389
Theta max 30.01

Weighted R-factor 0.080
Max shift/su 0.0042
Delta Rho max 1.00
limit 3.00
Goodness of fit 1.074

Crystal Data of Complex (1pS)-35



Formula $C_{10}H_7BrF_4MnO_4$

Crystal Class monoclinic

a 7.1425(8)

b 12.3410(11)

c 15.3631(11)

Volume 1351.7(2)

Radiation type Mo K α

ρ 2.03

μ 3.990

Size 0.12x 0.14x 0.20

Colour red

Cell from 154 Reflections

Diffractometer type KAPPA CCD

Absorption type multi-scan

Reflections measured 12596

Hmin, Hmax -10 10

Kmin, Kmax -17 16

Lmin, Lmax -17 21

Refinement on Fsqd

R[$I > 2\sigma(I)$] 0.042

Delta Rho min -0.97

Reflections used 6738

Number of parameters 380

Flack parameter 0.207(14)

Space Group P 21

alpha 90

beta 93.477(9)

gamma 90

Z 4

Wavelength 0.710730

Mr 825.60

Temperature (K) 200(2)

Shape block

Theta range 5 to 23

Scan type PHIOMEGA

Transmission range 0.54 0.62

Independent reflections 6743

Theta max 30.01

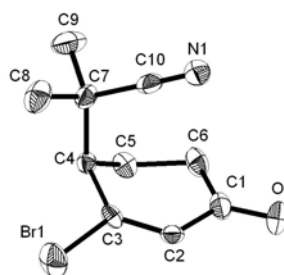
WR2(all) 0.096

Max shift/su 0.0063

Delta Rho max 1.03

Goodness of fit 0.925

Crystal Data of Cyclohexenone (4*R*)-**88**



Formula C₁₀H₁₂BrNO

Crystal Class Orthorhombic

a 7.5481(4)

b 11.1754(7)

c 12.3578(5)

Volume 1042.42(10)

Radiation type Mo K α

ρ 1.54

μ 3.904

Size 0.18x 0.22x 0.24

Colour colourless

Cell from 103 Reflections

Diffractometer type KAPPACCD

Absorption type multi-scan

Reflections measured 9885

Hmin, Hmax -9 10

Kmin, Kmax -15 15

Lmin, Lmax -17 17

Refinement on Fsqd

R[$I > 2\sigma(I)$] 0.038

Delta Rho min -0.77

Reflections used 3016

Number of parameters 120

Flack parameter 0.135(16)

Space Group P 21 21 21

alpha 90

beta 90

gamma 90

Z 4

Wavelength 0.710730

Mr 242.12

Temperature (K) 200

Shape block

Theta range 4 to 22

Scan type PHIOMEGA

Transmission range 0.46 0.50

Independent reflections 3018

Theta max 29.99

WR2(all) 0.100

Max shift/su 0.0009

Delta Rho max 0.65

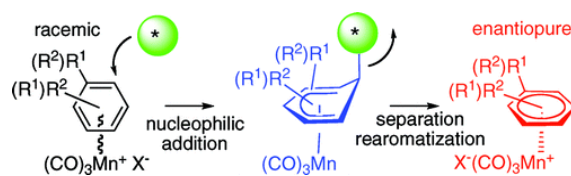
Goodness of fit 0.912

Annexes
—
Quelques Données Chiffrées

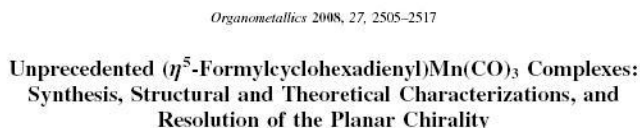
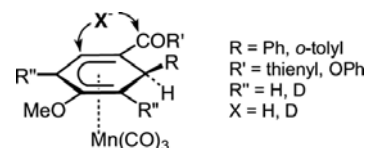
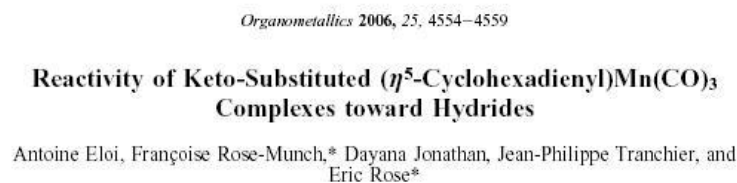
Quelques Données Chiffrées

➤ La préparation de cette thèse fait l'objet de 7 articles parus à ce jour.

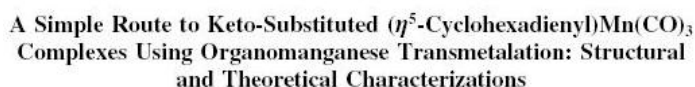
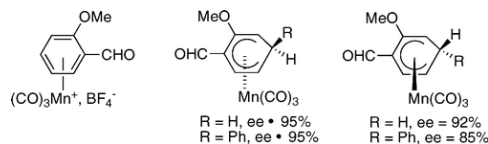
- 1 est paru en 2009 dans *Journal of the American Chemical Society* (*J. Am. Chem. Soc.*)



- 4 sont parus en 2006, 2008, 2009 et 2009 dans *Organometallics*



Béatrice Jacques,^{†,§} Antoine Eloi,^{†,§} Murielle Chavarot-Kerlidou,^{*,†,§}
Françoise Rose-Munch,^{*,†,§} Eric Rose,^{†,§} Hélène Gérard,^{§,||} and Patrick Herson^{†,¶}

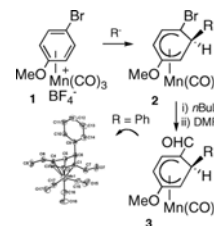


Antoine Eloi,[‡] Françoise Rose-Munch,^{*,‡} Eric Rose,^{*,‡} Murielle Chavarot-Kerlidou,[‡] and Hélène Gérard[‡]



(η^6 -Bromoarene) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ Complexes: Synthesis and Applications to the Functionalization of (η^5 -Cyclohexadienyl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ Complexes by Halogen–Metal Exchange Reaction

Antoine Eloi, Françoise Rose-Munch,* Eric Rose,* and Petra Lennartz



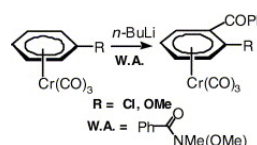
- 1 est paru en 2007 dans *Journal of Organometallic Chemistry* (*J. Organomet. Chem.*)

Journal of Organometallic Chemistry 692 (2007) 1216–1218

Communication

Benzoyl-substituted (η^6 -arene)tricarbonylchromium complexes: Synthesis and structure

Antoine Eloi ^a, Françoise Rose-Munch ^{a,*}, Eric Rose ^{a,*}, Patrick Herson ^b



- 1 est paru en 2009 dans *Comptes Rendus Chimie* (*C. R. Chimie*)

C. R. Chimie 12 (2009) 554–559

Mémoire / Full paper

Réactivité des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués par des groupes électroattracteurs vis-à-vis d'hydrures

Antoine Eloi, Françoise Rose-Munch*, Eric Rose*,
Jean-Philippe Tranchier, Murielle Chavarot-Kerlidou

➤ Les différents résultats obtenus ont été présentés lors de 4 communications orales.

- *Matinales des Jeunes Chercheurs du Département de Chimie de l'ENS, Paris, 4 juin 2009*. Les Complexes (η^6 -Bromoarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$: Préparation et Applications en Synthèses Organique et Organométallique.
- *9^{ème} Journées de Chimie Moléculaire, Paris, 28-29 mai 2009*. Les Complexes (η^6 -Bromoarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$: Préparation et Applications en Synthèses Organique et Organométallique.
- *European Network of Doctoral Studies in Chemical Sciences, Milan, 20-22 may 2009*. (η^6 -Bromoarene) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ Complexes : Preparation and Applications in Organic and Organometallic Syntheses.
- *GECOM-CONCOORD 2008, Dourdan, 18-23 mai 2008*. Synthèse et Propriétés des Complexes (η^5 -Cyclohexadienyl)tricarbonylmanganèse Fonctionnalisés par des Groupes Carbonyles.

- Ils ont également été exposés au cours de **2** sessions de posters.
- Les Aldéhydes et Cétones (η^5 -Cyclohexadienyl)Mn(CO)₃ : Préparation et Modélisation Théorique, *Journées de la Division de Chimie de Coordination de la Société Française de Chimie, Reims, 22-23 janvier 2009.*
 - Reactivity of Keto-substituted (η^5 -Cyclohexadienyl)Mn(CO)₃ Complexes Toward Hydrides, *Journées de la Société Française de Chimie, Paris, 16-18 juillet 2007.*
-

- Cette thèse a été préparée entre janvier 2007 et juin 2010, ce qui correspond environ à :
- **754** jours de travail,
 - **6** stagiaires (Mélanie, Maël, Kim, Ping-Ping, Pétra et Ariane),
 - **7** cahiers de laboratoire,
 - **800** expériences, ce qui a entraîné
 - la mise en œuvre de **600** colonnes chromatographiques, soit **1800** heures (**75** jours) passées devant un tube de verre à contempler l'élution,
 - l'utilisation de **1800** litres d'éther de pétrole (**360** bidons), **1000** litres d'acétone (**200** bidons) et **300** litres d'éther diéthylique (**60** bidons), la distillation de **12** litres de tétrahydrofurane (**12** bouteilles),
 - la manipulation précautionneuse de **600** mmol de complexes π du manganèse,
 - le remplissage de **622** bidons de solvants usagés, envoyés à la destruction lors de **75** voyages jusqu'à la soute à solvants,
 - le partage du couloir avec **50** personnes différentes, soit approximativement
 - **15080** "bonjour", **12064** "à demain" et **3016** "à lundi" ou "bonnes vacances",
 - **60** anniversaires, promotions, nominations ou affectations fêtés,
 - **11310** minutes (soit **189** heures ou **8** jours) passées à se lamenter sur les expériences infructueuses et **33960** minutes (soit **566** heures ou **24** jours) à s'extasier sur celles qui ont fonctionné,
 - **754** pauses après le déjeuner, soit **251** litres de thé et **1508** biscuits,
 - **4524** ouvertures de la porte d'entrée.
-

- Ces trois années ont été matériellement possibles grâce à,
- **1** poste d'Agrégé Préparateur à l'ENS Ulm, proposé par Jean-Bernard Baudin et Ludovic Jullien, grâce auxquels j'ai
 - rencontré **50** élèves préparant l'agrégation
 - dispensé **580** heures équivalent TD d'enseignements variés
 - la ligne **7** du métro parisien, au cours de **1508** trajets de **15** minutes chacun, soit **22620** minutes (**377** heures, **16** jours).
-

- Ce manuscrit a été écrit entre le 1^{er} février 2010 et le 30 avril 2010, autrement dit,
- **63** jours de rédaction,
 - **200** pages de texte,
 - **63** croissants et **63** pains au chocolat, pour un total de **3,2** kg de beurre,
 - **315** tasses de thé, soit **105** litres de boisson,
 - **700** heures les yeux rivés devant l'écran de l'ordinateur et **96** heures (**4** jours !) à regarder par la fenêtre,
 - **945** minutes (**16** heures) passées à se faire plaindre, avec plus ou moins de succès auprès des **10** interlocuteurs sollicités.
-

- Réaliser ce travail de recherche n'aurait pas été possible sans :
- la présence de mes **6** proches, dont **1** en particulier,
 - le soutien quotidien et indéfectible de mes **2** directeurs de thèse, Eric et Françoise, lors d'environ **754** heures (**31** jours) de discussion autour des complexes π du manganèse et de **189** heures (**8** jours) sur tout le reste, provoquant **3** grandes idées de chimie et plus de **126** heures (**5** jours) de rires.
 - Sont également à citer,
 - les suggestions d'Eric, comme les **63** expériences de marquage au deutérium proposées,
 - les conseils pratiques de Françoise, les **57** bandes à peine jaunes sorties sous la contrainte des colonnes chromatographiques et qu'il a fallu analyser peuvent en témoigner,
 - les **754** jours de liberté intellectuelle totale vécus à leurs côtés, venir au laboratoire a été un véritable plaisir plus de **603** jours, à peine moins les **151** jours restants.
-

- Enfin, ces trois années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans,
- les **70** commandes de produits et consommables passées grâce à Sylvie ou les **10** tiramisus qu'elle a préparés,
 - la bonne humeur apportée par plus de **25** personnes, étudiants (comme Sabrina) ou permanents (comme Jean-Philippe) appartenant ou ayant appartenu un temps à l'équipe d'Eric et de Françoise,
 - **1** doctorante (Derya), **1** stagiaire post-doctoral (Julien) et **2** stagiaires M2 (Maël et Ariane) avec qui j'ai passé plus de **1508** bons moments.
-

Résumé

La préparation de cétones (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ a été réalisée par réaction de Stille sous atmosphère de monoxyde de carbone ou par la séquence lithiation, transmétallation au Mn (II) et piégeage par un chlorure d'acyle. L'étude de leur réactivité et leur modélisation théorique associée à celle de complexes formylés ont permis de montrer que la position de substitution sur le système cyclohexadiényle a une très forte influence sur la conjugaison de la fonction cétone ou aldéhyde au système π . Le développement de la synthèse de complexes (η^6 -bromoarène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ et la mise au point de la séquence échange brome-lithium suivi du piégeage par un électrophile ont permis d'élargir considérablement le champ de fonctionnalisation des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$, ouvrant notamment la voie à des complexes substitués en *méta* de groupes *ortho*-directeurs, à des complexes formylés sur une extrémité du système cyclohexadiényle ou à des carbocations bimétalliques Mn-Fe stables. Enfin la première méthode de dédoublement des complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ plan-chiraux a été élaborée. Entièrement basée sur le caractère électrophile intrinsèque aux complexes (η^6 -arène) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, elle ne dépend d'aucune fonction particulière branchée sur l'édifice et utilise le (*D*)-(+)-camphre, composé bon marché d'origine naturelle, comme agent chiral de dédoublement. La conservation de l'information chirale a pu être vérifiée à chaque étape par des études radiocristallographiques et par RMN ^2H en phase chirale. La préparation de nombreux complexes η^6 et η^5 énantiomériquement purs été réalisée et leurs applications en synthèses organique et organométallique ont été développées.