N° d'Ordre : 371

50376
1985
49

50376
1985
49

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

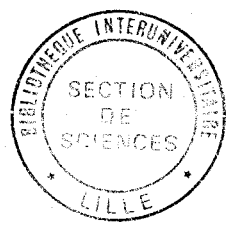
Philippe DENIS

Ingénieur E.N.S.C.L.

ACTIVATION CATALYTIQUE DES DIENES-1,3 ET DES OLEFINES PAR DES COMPLEXES DU NICKEL CHÉLATÉS PAR DES AMINO ET AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES OPTIQUEMENT ACTIVES. APPLICATIONS AUX REACTIONS DE DI ET CODIMERISATION.

Soutenue le 5 Juillet 1985 devant la Commision d'Examen :

MM	H.KAGAN	: **Président**
	F.PETIT	: **Rapporteur**
	S.DELAVARENNE	
	G.JAOUEN	: **Examinateurs**
	J.LHOMME	
	A.MORTREUX	



A mes parents,

en témoignage de ma profonde affection.

A mon épouse,

pour sa patience et sa compréhension,

A Maxime.

En hommage et reconnaissance à

Messieurs les Professeurs F. PETIT *et* A. MORTREUX

qui ont inspiré et orienté ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, U.A CNRS 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille I.

Que Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I trouve ici ma profonde gratitude pour m'avoir donné le goût pour la recherche. Je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour l'aide efficace qu'il m'a apportée durant ces trois années passées dans son laboratoire.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur H.B. KAGAN, Professeur à l'Université de Paris-Sud qui, malgré ses nombreuses obligations, a accepté de siéger à la présidence de ce jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur S. DELAVARENNE, Chef de secteur à la Direction des Recherches de CDF Chimie S.A, représente ici le milieu industriel. Je suis sensible à sa présence.

Je remercie vivement Monsieur G. JAOUEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris ainsi que Monsieur J. LHOMME, Professeur à l'Université de Lille I pour avoir aimablement accepté de juger ce travail en représentant ici les Universités. Je suis très honoré de leur présence.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I. Qu'il trouve ici toute ma considération pour m'avoir guidé dans ce travail en me faisant bénéficier de son expérience. Je le remercie pour la vitalité et la bonne humeur qu'il sait faire passer.

Une considération particulière va à Monsieur G. PEIFFER, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, pour l'aide qu'il nous a apportée sur la Chimie du Phosphore et pour les quelques discussions amicales que nous avons pu avoir.

Je remercie également Monsieur B. MOUCHEL pour les conseils et la participation active dans la réalisation de l'étude spectroscopique.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades chercheurs du laboratoire pour l'atmosphère de travail chaleureuse et amicale qu'ils y font régner. Qu'ils soient assurés de mon souvenir.

Toute ma gratitude va a Madame M.C HAMANN de l'ENSCL qui, malgré ses occupations, s'est chargée efficacement de la frappe de ce mémoire avec entrain et compétence. Que Madame M. ROUSSEAU de l'IUT de Lille reçoive également mes remerciements pour sa participation à la frappe de cet ouvrage.

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M.A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. M.PARREAU, J.LOMBARD, M.MIGEON

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique

M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BOURGHON Pierre	Algèbre
M. BOURRIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques

M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
M. BASSERY Louis	Chimie
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BECUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CAYATTE Jean-Louis	Sciences économiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire

M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean-Jacques	Biologie
Melle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences économiques
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Melle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GREGORY Pierre	I.P.A.
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques

M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Melle LEGRAND Denise	Algèbre
Melle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean-Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
M. MORTREUX André	Chimie
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractil
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie

M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Melle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytiqu
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean-Claude	E.U.D.I.L.
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Melle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. BERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

PLAN

Pages

I - INTRODUCTION 1

II - BIBLIOGRAPHIE

I - Cyclodimérisation du butadiène 6

1 - La catalyse au nickel

2 - Formation des produits

a) réaction non sélective en VCH-1,4

b) réaction sélective en VCH-1,4

c) autres produits d'oligomérisation

3 - Etude organométallique

4 - Autres catalyseurs de cyclodimérisation

a) au Fer

b) autres catalyseurs

5 - Cyclodimérisation asymétrique du butadiène

II - Codimérisation asymétrique cyclodiène-1,3-éthylène 17

1 - Catalyse par le système $\left[(\pi\text{allyl})\ NiX\right]_2$-$AlX_3$-L

2 - Catalyse par les systèmes NiL_2X_2 - $AlEt_xCl_{3-x}$

3 - Catalyseur de TOLMAN

4 - Catalyse par le système $\overset{\circ}{Ni}$-$AlEt_2Cl$ - L

5 - Conclusion

III - Formation d'une liaison C-C asymétrique - Autres réactions 26

IV - Dimérisation linéaire des diènes-1,3 28

1 - Du butadiène-1,3

2 - Des autres diènes-1,3

3 - Influence des alcools

III - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I - Rampe et réacteurs 39

1 - Rampe

2 - Réacteurs

a) en verre

b) en acier inoxydable

II - Réactifs et solvants 40

1 - Solvants

2 - Réactifs

a) dièmes et oléfines

b) précurseurs des ligands phosphorés

III - Coordinats 41

1 - Coordinats classiques

2 - Coordinats chiraux

a) coordinats mixtes aminophosphine—phosphinites

b) coordinats aminophosphinites NH

IV - Complexes catalytiques à base de nickel 55

1 - Préparation du nickel zérovalent

2 - Génération in-situ

3 - Autre approche

V - Réactions des dièmes-1,3 et des oléfines 57

1 - Cyclodimérisation asymétrique du butadième-1,3

2 - Dimérisation linéaire des dièmes-1,3

3 - Télomérisation du butadième-1,3

4 - Codimérisation asymétrique dième-1,3 - oléfine

5 - Analyse des produits des réactions

a) traitement du milieu réactionnel

b) analyse des produits

VI - Stéréochimie et activité optique 60

1 - Rappels sur l'asymétrie

2 - Acides aminés et coordinats APPM

3 - Pureté optique et pouvoir rotatoire

IV - CYCLODIMERISATION ASYMETRIQUE DU BUTADIENE

I - Introduction 66

II - Résultats expérimentaux 68

1 - Déroulement d'une cyclodimérisation
2 - Cyclodimérisation asymétrique
a) coordinats bidentates
b) coordinats tridentates
3 - Discussion des résultats
4 - Conclusion

V - CODIMERISATION ASYMETRIQUE CYCLOHEXADIENE-ETHYLENE

I - Introduction 80

1 - Rappels
2 - Mécanisme

II - Codimérisation asymétrique 83

III - A propos du VCH-1,3 obtenu 84

1 - Pouvoir rotatoire spécifique
2 - Configuration absolue
3 - Effet de la dilution sur le α_D

IV - Résultats expérimentaux 90

1 - Etude comparative des ligands APPM
a) coordinats bidentates
b) coordinats tridentates
c) discussion des résultats
2 - Effet de la température
3 - Conclusion

VI - DIMERISATION LINEAIRE DES DIENES-1,3

I - Dimérisation linéaire du butadiène-1,3 102

1 - Introduction

a) rappels bibliographiques

b) les coordinats NH

2 - Déroulement d'une réaction

a) évolution d'une réaction de dimérisation

b) identification des produits

3 - Résultats expérimentaux

a) étude comparative des ligands NH

b) étude particulière de l'EPHOS NH

(1) effet de la température

(2) effet du rapport EPHOS NH/NICKEL

(3) effet du rapport butadiène/nickel

(4) évolution de l'isomérisation en octatriène-2,4,6

c) coordinat PROLIPHOS NH

d) coordinat GLYPHOS NH

e) système Ni^{II} + réducteur

f) coordinat bidenté + amine secondaire

g) catalyse au palladium

h) conclusion

II - Dimérisation linéaire des autres diènes-1,3 121

1 - Introduction

2 - Dimérisation de l'isoprène

a) déroulement d'une réaction type

b) identification des produits

c) résultats expérimentaux

3 - Dimérisation du pentadiène-1,3

a) déroulement d'une réaction type

b) identification des produits

c) résultats expérimentaux

4 - Autres diènes-1,3

5 - Conclusion

III - Dimérisation du butadiène - Effet du méthanol 133

1 - Introduction

a) rappels bibliographiques

b) systèmes catalytiques employés

2 - Système catalytique $Ni(COD)_2$ - APPM/LIGAND NH-CH_3OH

a) déroulement d'une réaction type

b) identification des produits

c) résultats expérimentaux

d) discussion

3 - Système catalytique $Ni(COD)_2$ - EPHOS - CH_3OH

a) déroulement d'une réaction type

b) résultats expérimentaux

4 - Discussion des résultats

5 - Conclusion

VII - APPROCHE CATALYTIQUE ET ORGANOMETALLIQUE

I - Catalyse asymétrique 149

1 - Cyclodimérisation du butadiène

2 - Codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène

II - Dimérisation linéaire du butadiène 158

1 - Rappels

2 - Approche organométallique

a) système $Ni(acac)_2$ - $AlEt_3$ - EPHOS NH - butadiène

b) système $Ni(COD)_2$ - EPHOS NH

3 - Approche catalytique

a) étude spectroscopique des solutions catalytiques

b) utilisation du deutérium

4 - Conclusion

VIII - CONCLUSION 166

IX - PARTIE EXPERIMENTALE

I - Synthèses des complexes métalliques 168

1 - Biscyclooctadiène-1,5 nickel

2 - Préparation du $Ni(acac)_2$ anhydre

II - Synthèses des coordinats 169

1 - Diméthylaminodiphénylphosphine

2 - Coordinats aminophosphinites NH

3 - Aminophosphine -phosphinites mixtes

a) préparation des EPHOS

b) CARBETHOXYPROLIPHOS

c) APPM dérivées des α Amino-acides

III - Réactions catalytiques 172

1 - Cyclodimérisation du butadiène

2 - Dimérisation linéaire des diènes-1,3

3 - Codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène

IV - Analyses et mesures 174

1 - Analyses

2 - Traitement du milieu réactionnel

3 - Mesures

X - ANNEXES ET PUBLICATIONS 176

XI - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 195

I.

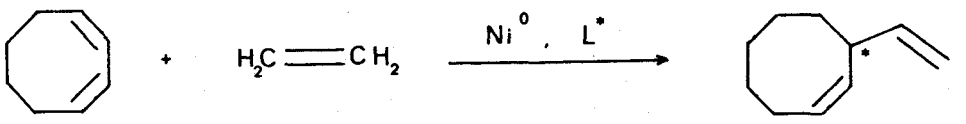
INTRODUCTION

Les composés organométalliques ont pris une importance considérable en synthèse organique en permettant l'accès hautement sélectif à des molécules très spécifiques de la chimie fine.

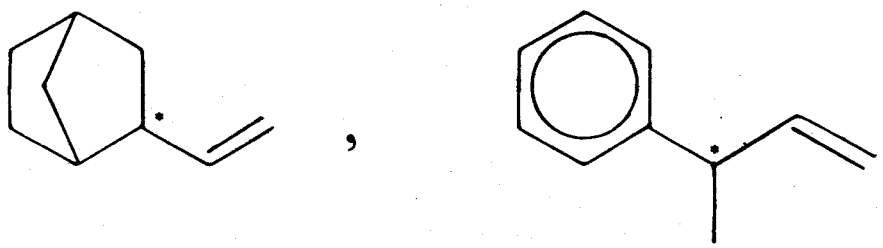
Les complexes des métaux de transition en association avec des coordinats chiraux catalysent en phase homogène la synthèse asymétrique de nombre de réactions.

La formation asymétrique d'une liaison carbone-hydrogène notamment dans la réduction de substrats prochiraux sur des catalyseurs à base de rhodium conduit généralement à la formation énantiosélective d'isomères optiques purs tels que les amino-acides (L. DOPA) ou les amino-alcools (EPHEDRINE, ADRENALINE) très recherchés dans la synthèse biochimique.

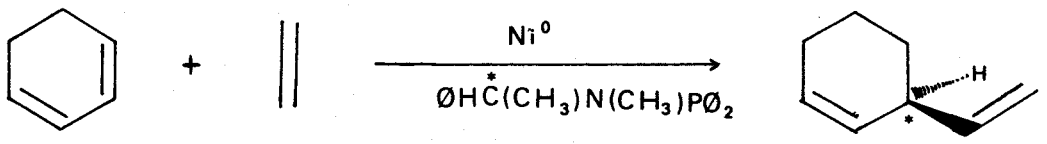
Beaucoup plus récentes et plus rares sont les réactions conduisant à la synthèse asymétrique de liaisons carbone-carbone. La première d'entre-elles a été mise en oeuvre par BOGDANOVIC qui a conduit en de bons rendements optiques la synthèse d'un vinyl-3 cyclooctène en codimérisant le cyclooctadiène-1,3 et l'éthylène :



Les comonomères norbornène et styrène conduisent également à la formation spécifique d'énantiomères purs :

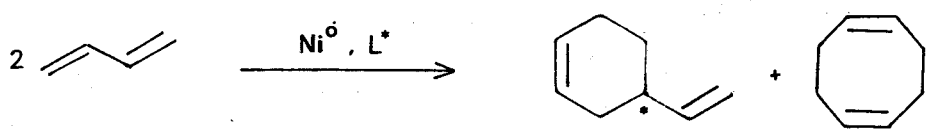


Plus récemment des excès énantiomériques élevés ont été obtenus au laboratoire lors de la codimérisation cyclohexadiène-1,3 - éthylène sur catalyseurs organométalliques à base de nickel ; l'induction asymétrique étant créée à l'aide d'aminophosphines chirales.



Un autre mode de formation de liaisons asymétriques C-C est obtenu dans les réactions de cyclodimérisation du butadiène ou des dioléfines-1,3.

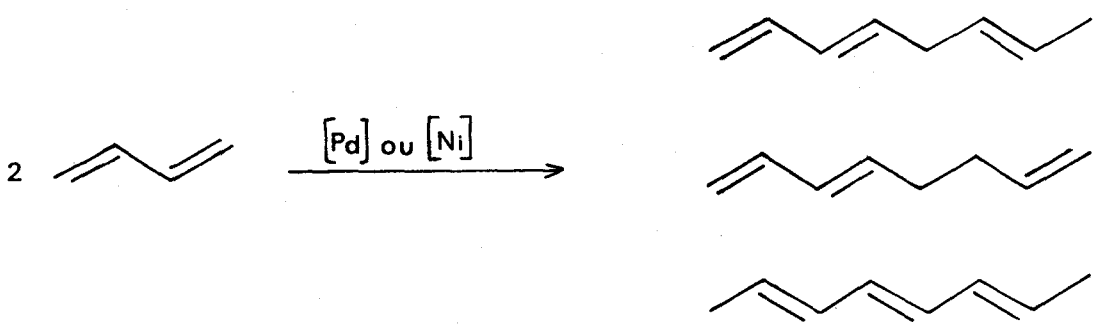
Lors de cette synthèse, la création d'un vinyl-4 cyclohexène optiquement actif peut être rendue possible par l'utilisation de coordinats chiraux :



Cette réaction est d'autant plus intéressante qu'elle permet la valorisation des hydrocarbures insaturés de la coupe C_4 en particulier, qui contiennent jusqu'à 50 % de butadiène. Cette récupération s'avère, de plus, nécessaire car l'intense développement des unités pétrolières augmente considérablement leurs tonnages.

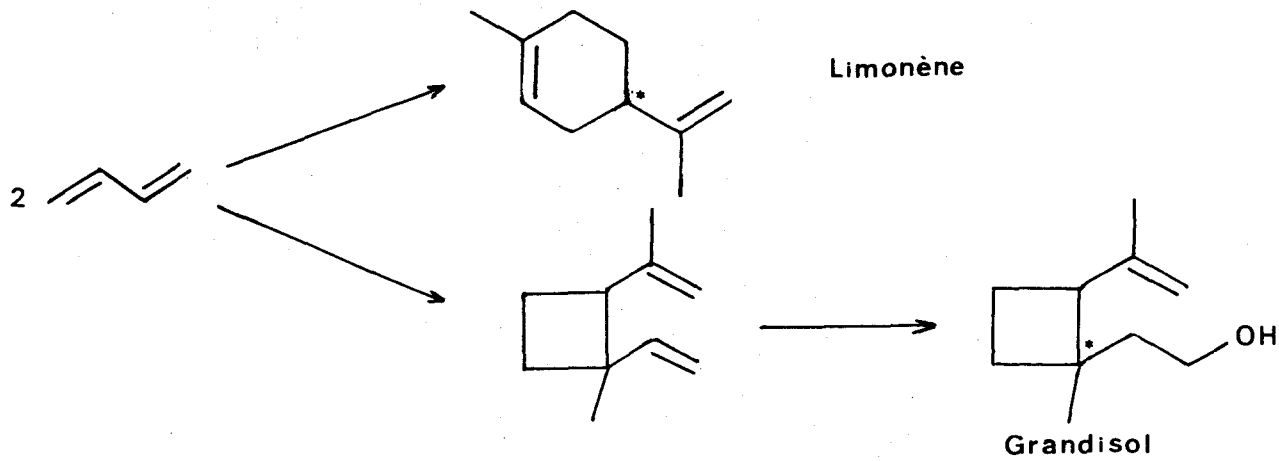
Depuis quelques années l'oligomérisation de ce diène par catalyse organométallique en phase homogène a fait l'objet d'importants travaux de recherche. On citera, par exemple, la synthèse sélective du vinyl-4 cyclohexène à partir du fer dinitrosyl ou celle d'un trimère du butadiène : le cyclododécatriène-1,5,9 à l'aide du nickel zérovalent seul. Ce dernier produit sert essentiellement dans la synthèse du nylon 12. Quant au vinyl-4 cyclohexène, il peut être utilisé en tant que précurseur du styrène jusqu'alors produit par déshydrogénation catalytique de l'éthyl benzène.

A côté des cyclodimères, la dimérisation linéaire du butadiène permet d'accéder aux diméres linéaires : octatriènes-1,3,7 ou 1,3,6 à partir de catalyseurs à base de nickel ou de palladium :

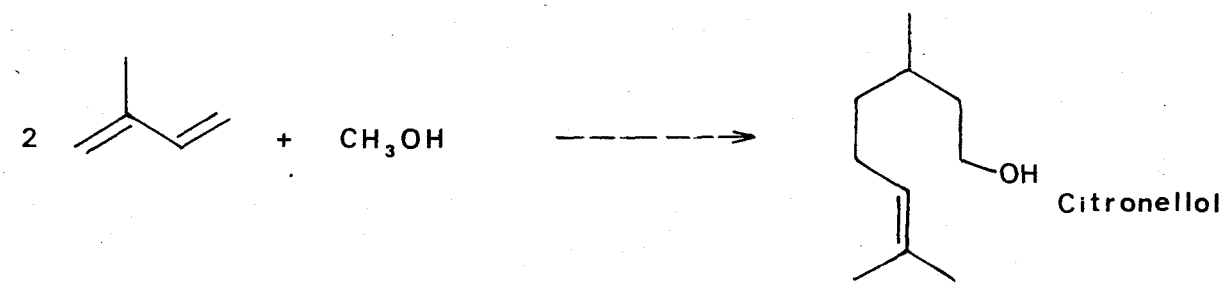


Ces réactions sont souvent lentes et nécessitent l'emploi de cocatalyseur du type amine ou alcool possédant un hydrogène labile.

Les dioléfines-1,3 substituées ou fonctionnalisées permettent en outre d'accéder à des produits à plus haute valeur ajoutée optiquement actifs ou autres. La dimérisation de l'isoprène conduisant aux terpènes en est une illustration.



Enfin, en présence de nucléophiles particuliers la télomérisation du butadiène ou des diènes-1,3 conduit à la formation de produits spécifiques utilisés en chimie fine (parfums, produits pharmaceutiques, arômes alimentaires, pesticides ...).



Ces différentes méthodes de préparations de produits insaturés ou non quoique très intéressantes, présentent l'inconvénient majeur d'avoir des rendements et des sélectivités faibles, et nécessitent l'emploi de coordinats très élaborés.

Par ailleurs les coordinats chiraux restent d'un accès difficile : leurs synthèses passent par de nombreux stades réactionnels qui limitent souvent leurs applications en synthèse organique catalytique.

Dans l'étude qui va suivre nous avons eu pour objectif la synthèse d'un nouveau type de ligands aisément accessibles à partir d'amino-alcools ou d' amino-acides naturels et présentant un ou deux centres d'asymétrie.

Les réactions de cyclodimérisation du butadiène et de codimérisation cyclohexadiène-éthylène ont fait l'objet d'une étude développée dans laquelle les tests catalytiques effectués à partir des coordinats chiraux ainsi préparés ont conduit à la synthèse de vinyl-cyclohexènes optiquement actifs.

Dans un deuxième temps, l'essentiel de nos efforts a porté sur la dimérisation linéaire du butadiène et des dioléfines-1,3 substituées à l'aide d'un nouveau type de coordinats dérivant des précédents.

Finalement lors d'une approche organométallique nous essaierons de comprendre le mécanisme réactionnel de la dimérisation linéaire des diènes-1,3 ; Une étude mécanistique analysée par le biais de considérations structurales et électroniques sera également entreprise dans l'espoir de mieux interpréter le phénomène de l'induction asymétrique.

II

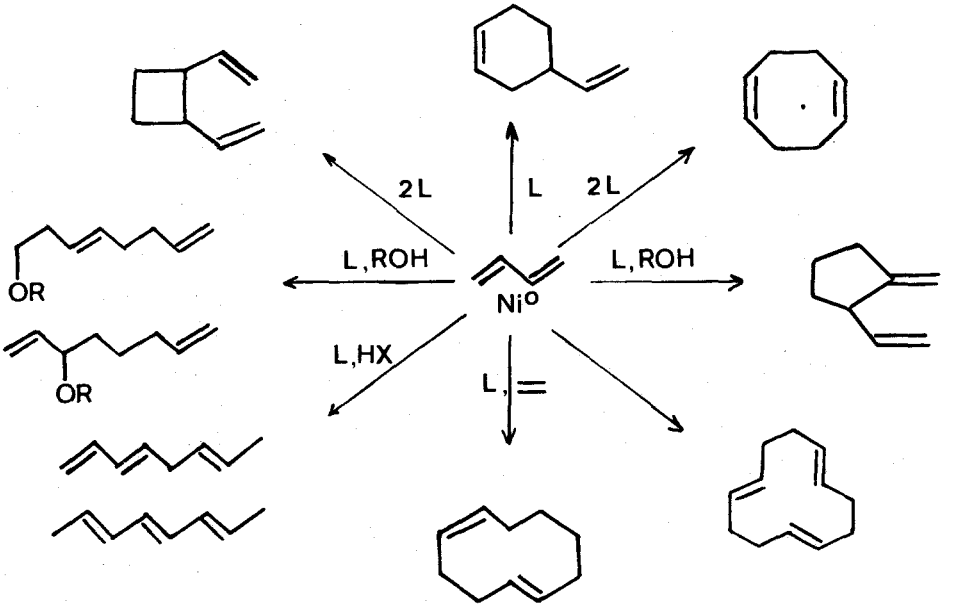
BIBLIOGRAPHIE

I - CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE

1 - La catalyse au nickel

La découverte par ZIEGLER [1,2] dans les années 1950 de l'activité particulière de certains composés du nickel lors de l'étude de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène et la mise en évidence par WILKE [3,4,5] quelques années plus tard du concept de nickel nu sont à l'origine du développement de toute une nouvelle chimie axée essentiellement sur la formation de molécules intermédiaires de synthèse organique.

Cet "effet nickel", comme l'a appelé WILKE [6], mettant en jeu un nickel zérovalent ou nickel nu qui est en fait un nickel au degré d'oxydation 0 obtenu par réduction de sels de nickel et stabilisé temporairement par des éléments coordinants donneurs d'électrons, est ainsi à l'origine de nombre de réactions catalytiques, en particulier dans l'activation des réactions de cyclooligomérisation et de dimérisation linéaire des dioléfines-1,3, telles que décrites dans le schéma suivant :



où L est généralement un coordinat donneur de $2e^-$. La présence de L et de molécules de butadiène autour du nickel zérovalent permet la formation

de complexes métalliques stabilisés dans des structures électroniques à 16 ou 18 e^- et préfigurant le squelette du produit formé.

2 - Formation des produits :

Les systèmes catalytiques dérivent de ceux découverts par WILKE et Coll. [3,7]. Ils résultent en général soit de l'association d'un métal zérovalent avec des ligands L donneurs de 2 e^-, soit de la combinaison en milieu organique d'un sel de métal bivalent et d'un réducteur (organoaluminique) en présence d'un coordinat du type L.

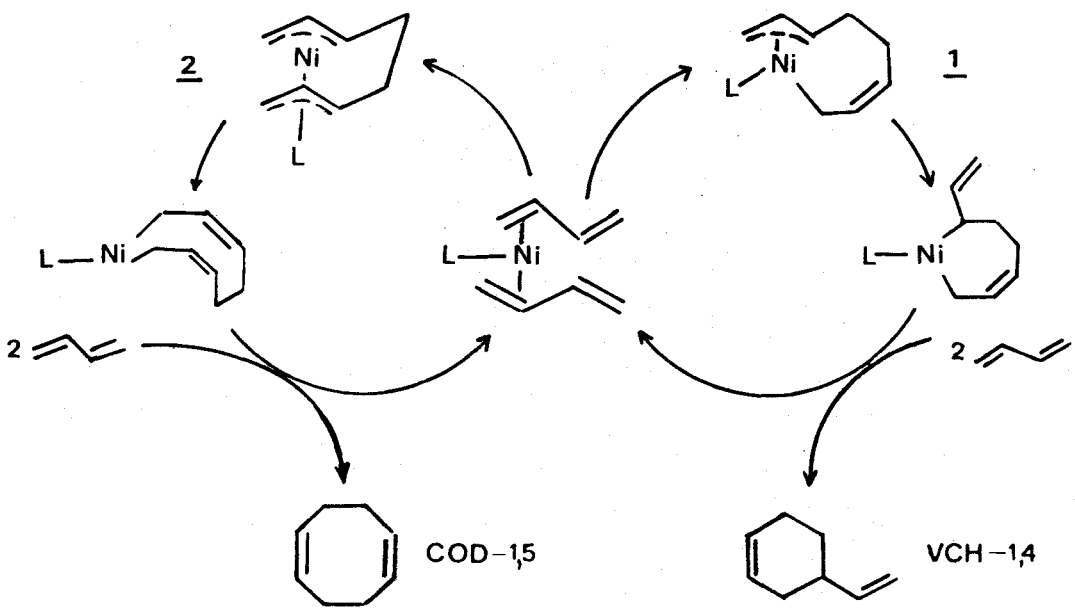
On a par exemple :

$$Ni(acac)_2 + Al\,Et_3 \xrightarrow{xL} "Ni^{o}L_x" + Al(acac)_2Et + C_2H_4 + C_2H_6$$

Appliqués à la cyclodimérisation du butadiène, ces systèmes conduisent généralement à la formation de vinyl-4 cyclohexène (VCH-1,4), de cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5) et éventuellement de divinyl-1,2 cyclobutane (DVCB)

Les procédés existants peuvent être divisés en deux catégories : d'une part ceux qui donnent une sélectivité partielle en VCH-1,4 et d'autre part ceux qui le fournissent exclusivement. Cette différenciation est essentiellement due à la nature et au nombre de coordinats L spécifiques.

(a) réaction non sélective en VCH-1,4 (x=1) :

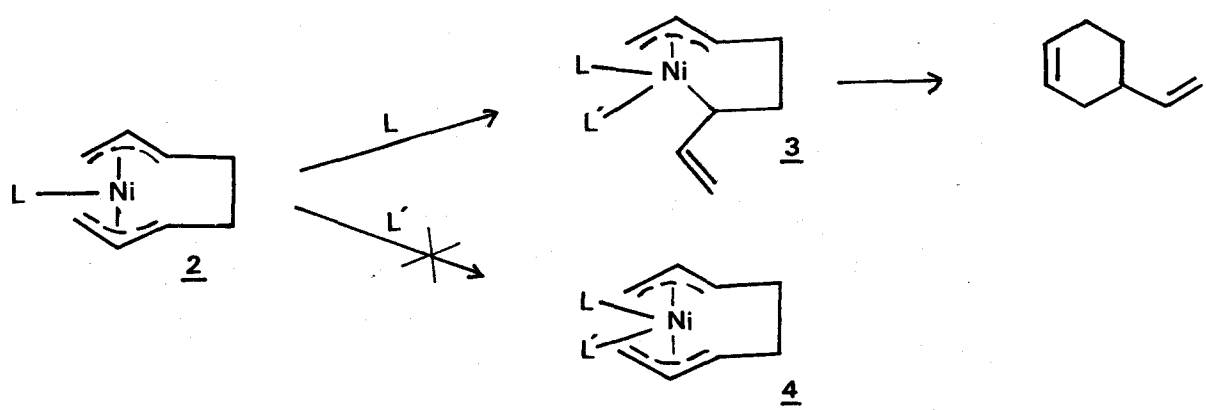


La réactivité de la forme bis π allyle nickel 2 est augmentée lorsque le caractère électroaccepteur du coordinat (Phosphite) favorise la rétrodonnation du nickel dans les orbitales d vide du phosphore (L), alors que la forme σ allyle-π allyle 1 est plutôt obtenue quand le coordinat possède un caractère plus basique (Phosphine).

Il est ainsi possible d'exercer un contrôle de la réaction, par le choix du ligand ; on obtient par exemple 97 % de sélectivité en cyclooctadiène -1,5 lorsque le coordinat est le tris 2 biphényl-phosphite[8], alors que la triphényl phosphine conduit à la formation majoritaire du VCH -1,4 (60 %).

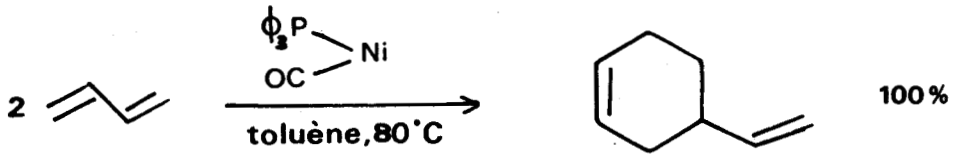
(b) sélective en VCH-1,4 : (x=2)

Si l'une des deux liaisons π allyles du complexe 2 est transformée en une liaison σ allyle par la présence d'un deuxième coordinat, on aboutit de façon exclusive à la formation du vinyl-4 cyclohexène.



La règle de Tolman interdisant la formation d'espèces organométalliques stables possédant un nombre d'électrons supérieur à 18, la synthèse de 4 est peu probable et le COD-1,5 ne se forme pas.

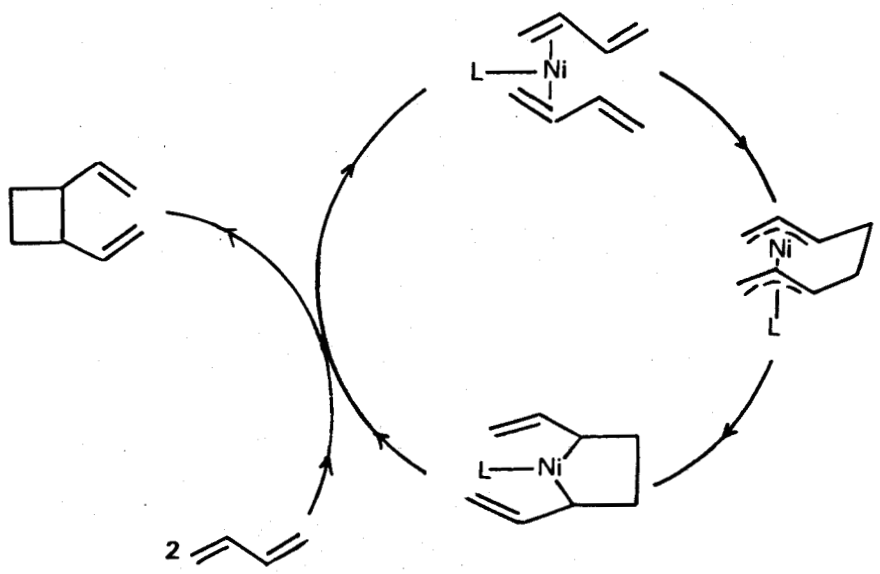
Ainsi en présence d'un excès de monoxyde de carbone (L' = CO) le triphényl bis π allyl nickel dérivant de 2 conduit sélectivement au vinyl-4 cyclohexène[9].



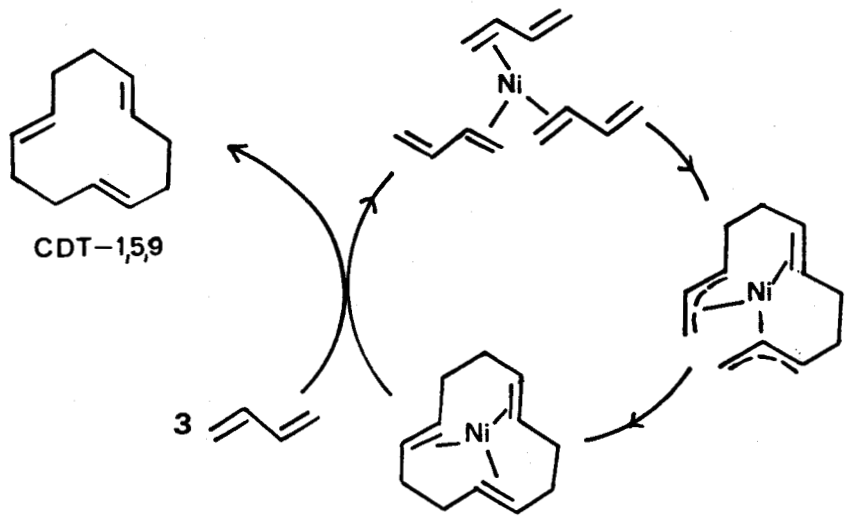
(c) autres produits d'oligomérisation :

Lorsque la concentration en butadiène est importante (faible taux de conversion),les deux liaisons π allyles de 2 peuvent être déplacées en liaisons σ allyles 5. On forme alors le cis-1,2 divinyl cyclobutane (DVCB) qui évolue en fin de réaction en COD-1,5 suivant un réarrangement de COPE [10].

En présence de tris (2 biphényl) phosphite, la cyclodimérisation du butadiène fournit 40 % de DVCB jusque 85 % de conversion, au delà le DVCB s'isomérise et finalement on obtient 97 % de COD-1,5 à 100 % de conversion.



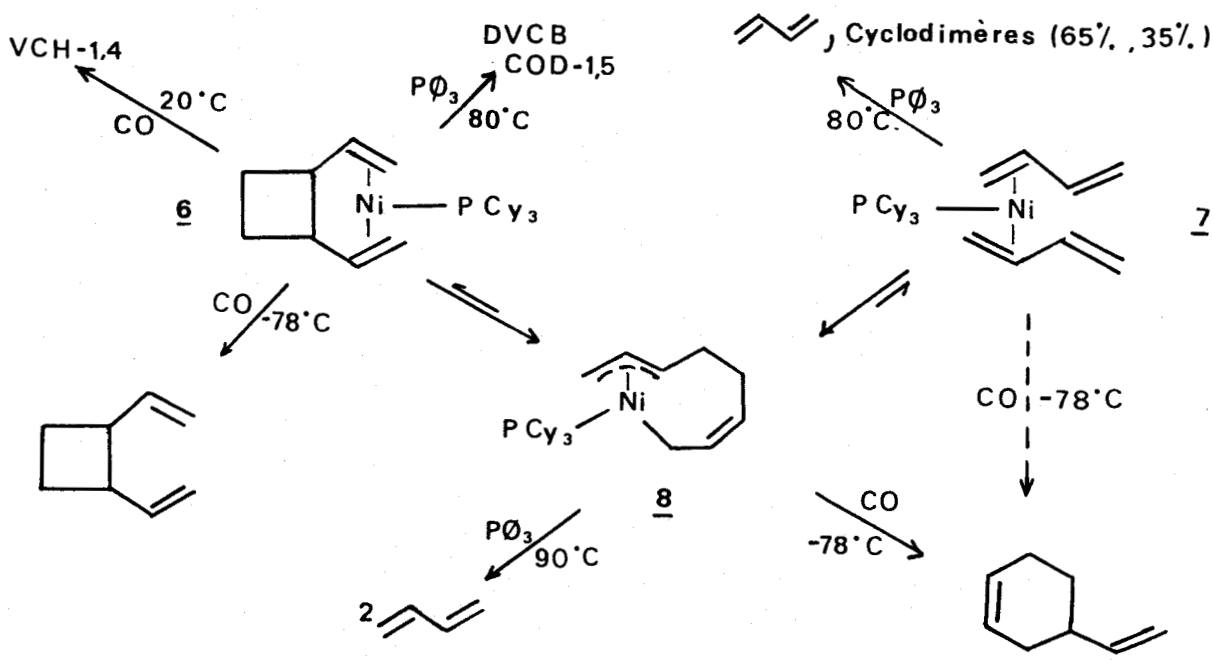
En l'absence de coordinat, l'association de 3 molécules de butadiène autour du nickel zérovalent conduit à la formation du cyclododécatriène-1,5,9 (CDT-1,5,9), réaction favorisée à haute température [8].



10

3 - Etude organométallique

L'hypothèse d'un mécanisme à plusieurs étapes de la réaction de cyclodimérisation du butadiène en particulier, et des réactions de catalyse organométallique à base de nickel en général, a pu être vérifiée par la mise en évidence et la caractérisation de complexes organométalliques, espèces catalytiques intermédiaires.



Ainsi les composés 6 et 7 (*) ont pu être isolés à partir du butadiène et de nickel zérovalent [12].

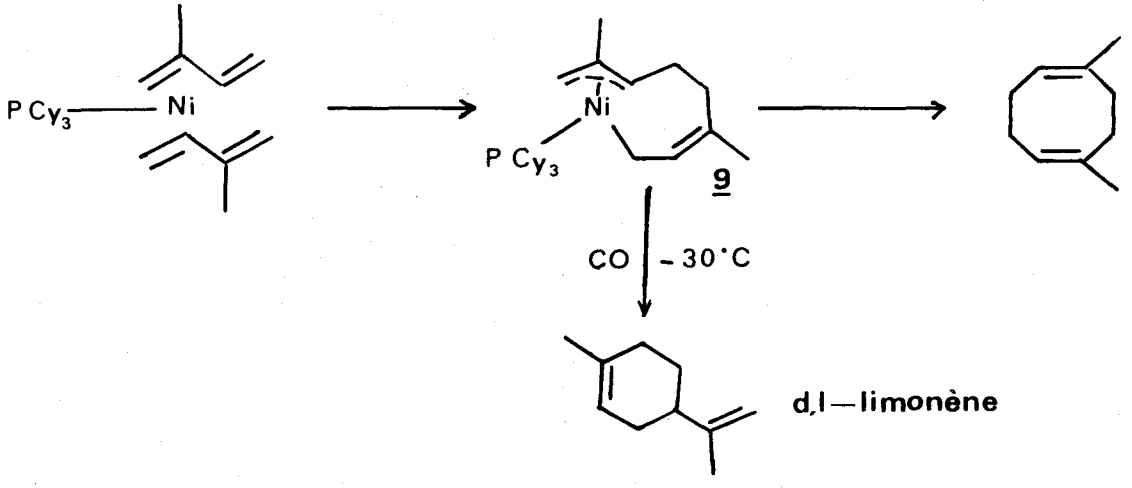
Le complexe 8 a en fait déjà été isolé précédemment avec le coordinat tris 2 biphénylphosphite en une forme cristallisée à basse température [8,13].

Des réactions spécifiques effectuées sur ces intermédiaires ont montré que ces composés se réarrangent en solution en l'intermédiaire commun 8 qui possède une structure $\sigma-\pi$ allylique identifiée clairement par le spectre RMN ^1H. Sous l'influence du monoxyde de carbone 8 conduit à la formation sélective de VCH-1,4, alors que l'ajout de triphényl phosphine régénère le butadiène.

Il a été reporté d'autre part qu'à l'état solide et à température ambiante 6 se réarrange en 7 [12].

D'autres auteurs [14] ont également étudié le spectre ^1H de 8 et reporté la structure σ allyle-π allyle à la fois en solution et à l'état solide ; ils supposent que 7 ne serait qu'un intermédiaire de formation de 8 et non une espèce catalytique en tant que telle.

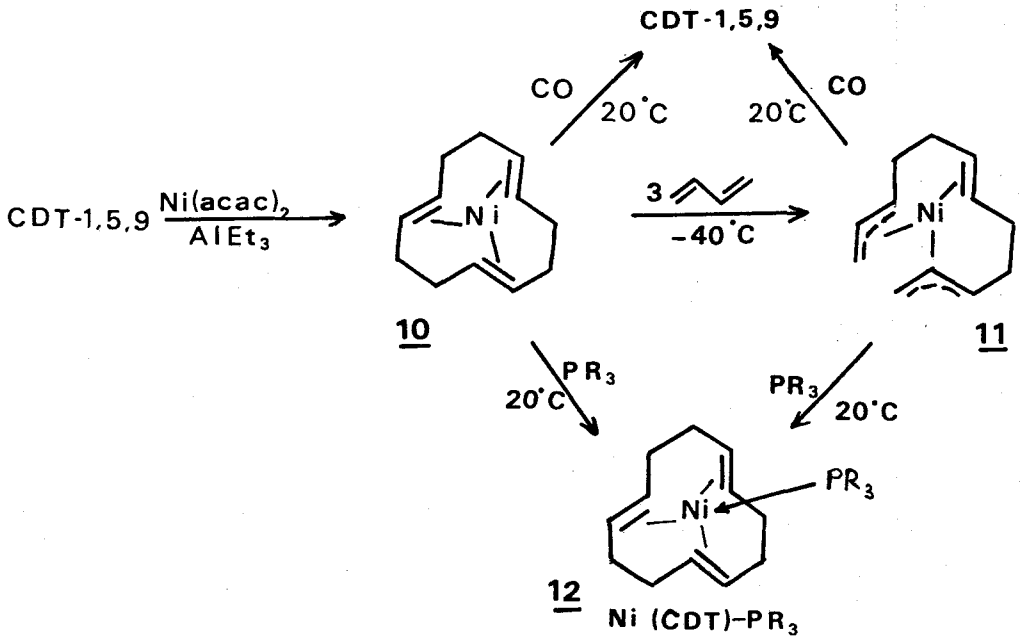
Une structure identique à celle de 8 a pu être mise en évidence dans les mêmes conditions en remplaçant le butadiène par l'isoprène [15]. Des études par diffraction RX ont clairement mis en évidence la structure plan carré de l'espèce organométallique 9.



(*) Une mise au point publiée récemment [11] ne mentionne pas l'existence de 7

L'utilisation des pipérylènes [16] et du diméthyl-2,3 butadiène [17] permettent en outre d'étudier la stéréochimie de l'action des diènes substitués autour de l'atome métallique. Une étude organométallique très récente [11] met également en évidence la formation des espèces catalytiques intermédiaires.

En l'absence de coordinat, l'oligomérisation du butadiène conduit au CDT-1,5,9. Le complexe organométallique CDT-1,5,9 - Ni^0 10 correspondant fut un des premiers complexes du nickel zérovalent a être synthétisé [8,18] après le bis cyclooctadiène-1,5 nickel et s'avère être un complexe de choix en tant que source de nickel zérovalent dans les études organométalliques.

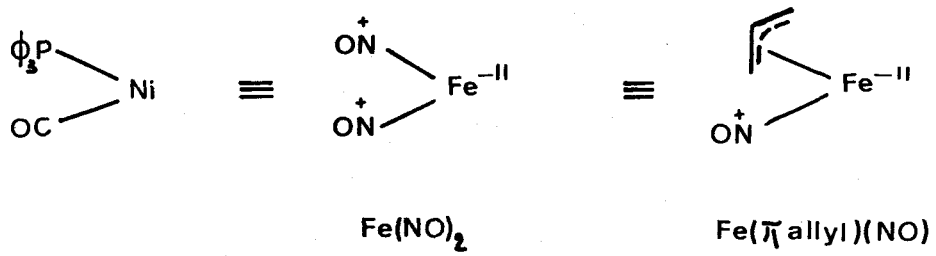


Le cyclododécatriène-1,5,9 nickel (0) 10 cristallise en un solide rouge stable sous atmosphère inerte. Il donne des adducts stables avec les phosphines [12], mais ceux qui sont formés avec le monoxyde de carbone se décomposent à 0°C. Le CDT-1,5,9 est déplacé lorsque le "CDT-Ni°" est traité avec un excès de butadiène à -40°C pour former un composé C_{12} H_{18} Ni qui cristallise en dessous de 20°C (11). Sa structure est composée d'une double liaison trans et de 2 liaisons π allyliques [18].

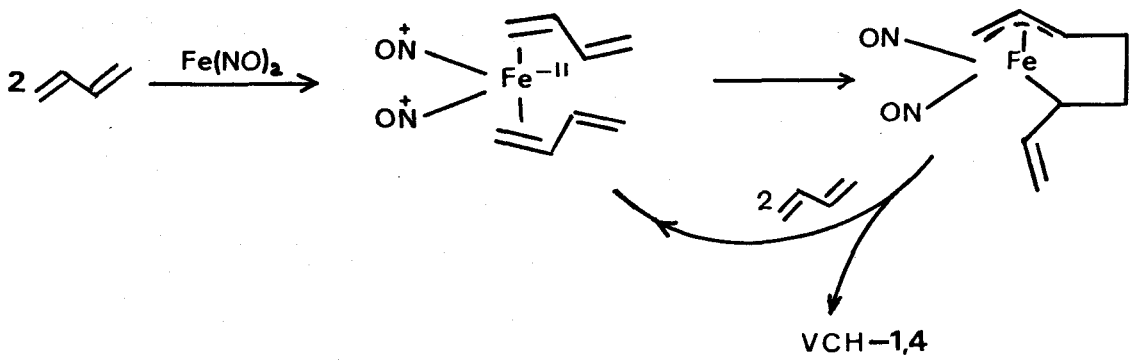
4 - Autres catalyseurs de cyclodimérisation

(a) Au fer :

L'entité "fer dinitrosyl" responsable de l'activité catalytique est une espèce isostère de $NiP\emptyset_3CO$ et peut donc de la même façon être le point de départ du cycle catalytique :



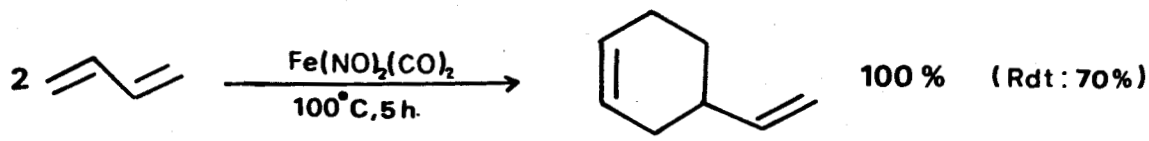
$Fe(NO)_2$ $\qquad$ $Fe(\pi\ allyl)(NO)$



Cette espèce fer dinitrosyl peut-être générée de plusieurs façons :

* A partir de $Fe(NO)_2(CO)_2$ et $Fe(C_3H_5)NO(CO)_2$

Par déplacement thermique des 2 molécules d'oxyde de carbone, les espèces "$Fe(NO)_2$" et "Fe $C_3H_5(NO)$" peuvent être formées. Elles conduisent au VCH-1,4 avec une excellente sélectivité[19].



* Par réduction chimique de $\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2$

La réduction du dimère du chlorure de dinitrosylfer permet l'obtention de l'entité "$Fe(NO)_2$".

Les réducteurs peuvent être :

- d'origine minérale : $AlLiH_4$, $NaBH_4$ [20] , Zn [21]

$$\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2 + Al\ LiH_4 \longrightarrow 2"Fe(NO)_2" + LiCl + HCl + AlH_3$$

$$\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2 + Zn \longrightarrow 2"Fe(NO)_2" + ZnCl_2$$

- d'origine organométallique :

. Alkylaluminium [22] :

$$\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2 + AlEt_2Cl \longrightarrow 2\ Fe(NO)_2 + AlCl_3 + (C_2H_4, C_2H_6)$$

. Complexe métallique [23] :

De nouveaux réducteurs, métaux nus au sens de WILKE (Mn,Fe,CO,Ni), préparés par action de $AlEt_3$ sur les sels métalliques correspondant et stabilisés par des coordinats se sont révélés être actifs dans la réduction de $\left[Fe(NO)_2Cl\right]_2$. Ces produits ont été mis au point et testés au laboratoire ; avec le $Ni(COD)_2$, on a par exemple :

$$\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2 + Ni(COD)_2 \longrightarrow 2\ Fe(NO)_2 + NiCl_2 + 2\ COD$$

* Par électroréduction [23] :

La réduction électrochimique de $\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2$ ou de $FeCl_3$ [24] en présence de NO conduit à la formation de $Fe(NO)_2$.

$$\left[Fe(NO)_2\ Cl\right]_2 + 2e^- \longrightarrow 2\ Fe(NO)_2 + 2\ Cl^-$$

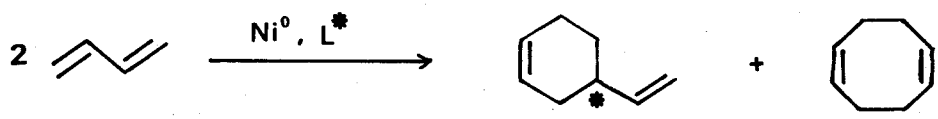
La réaction a été mise au point avec succès au laboratoire puisque le couple catalytique ainsi synthétisé transforme sélectivement le butadiène en VCH-1,4 avec des turnover de 20.000 h^{-1}.

(b) Autres catalyseurs :

En dehors du Fer, le Cobalt [19], le Platine et le Palladium[25] possèdent des composés organométalliques actifs en cyclodimérisation du butadiène mais les rendements bas obtenus sont souvent dus à une cinétique très lente.

5 - Cyclodimérisation asymétrique du butadiène

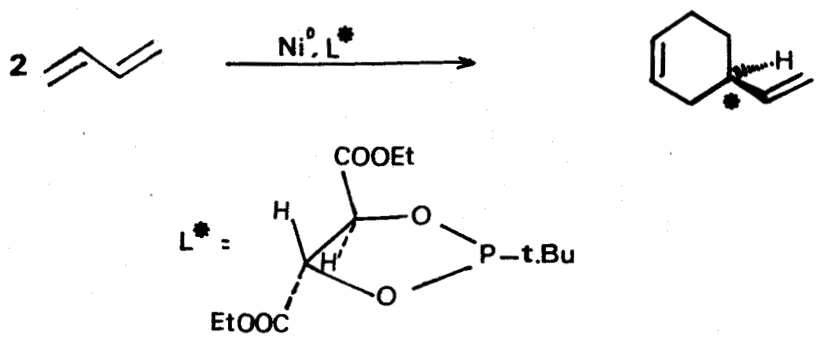
L'utilisation de coordinats chiraux dans la réaction de cyclodimérisation du butadiène catalysée par le nickel zérovalent permet d'accéder à la formation de vinyl-4 cyclohexène optiquement actif :



Contrairement à la réaction classique peu d'auteurs se sont intéressés à l'approche asymétrique, sans doute parce que les coordinats chiraux ne font l'objet d'une attention particulière que depuis quelques années.

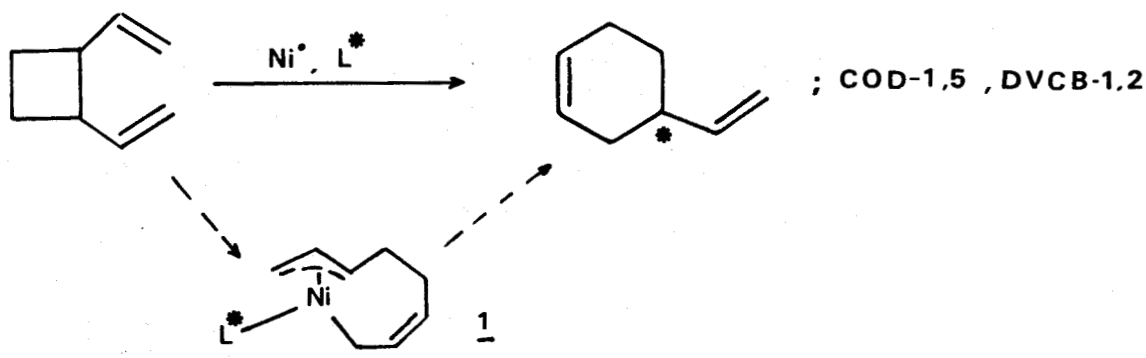
Néanmoins, récemment RICHTER [26] a reporté des enrichissements énantiomériques de 25 % [27 a] sur le VCH-1,4 avec le coordinat t.butyl 2 dicarbéthoxy-4,5 dioxaphospholanne-1,3,2. La DIOP [28] qui donne d'excellents

résultats dans l'hydrogénation d'oléfines prochirales ne conduit ici qu'à des rendements optiques inférieurs à 3 %.



Si la variation du rapport L/Ni a peu d'influence (entre 0,1 < L/Ni < 1,5), à l'opposé l'augmentation de la température fait chuter sensiblement le rendement optique. De + 27° à 20°C (25%) la valeur du α_D chute à + 18° à 100°C (16,5 %).

A l'aide des mêmes systèmes catalytiques chiraux RICHTER a étudié l'isomérisation asymétrique du divinyl cyclobutane en VCH-1,4 [29].



L'induction asymétrique observée est la même que lors de la cyclodimérisation du butadiène.

On remarque, d'autre part, que la distribution des cyclodimères est la même que l'on parte du DVCB ou directement du butadiène ; ce qui confirme le passage par un intermédiaire réactionnel unique du type " $\sigma - \pi$ octényl nickel ligand" (1) lors de la catalyse.

Par ailleurs la valeur du pouvoir rotatoire du produit énantiomériquement pur, évaluée initialement à + 77° pour le R (+) vinyl-4 cyclohexène[30,31] s'avère être beaucoup plus importante en solutions très diluées, c'est-à-dire aux concentrations où se font les mesures [29].

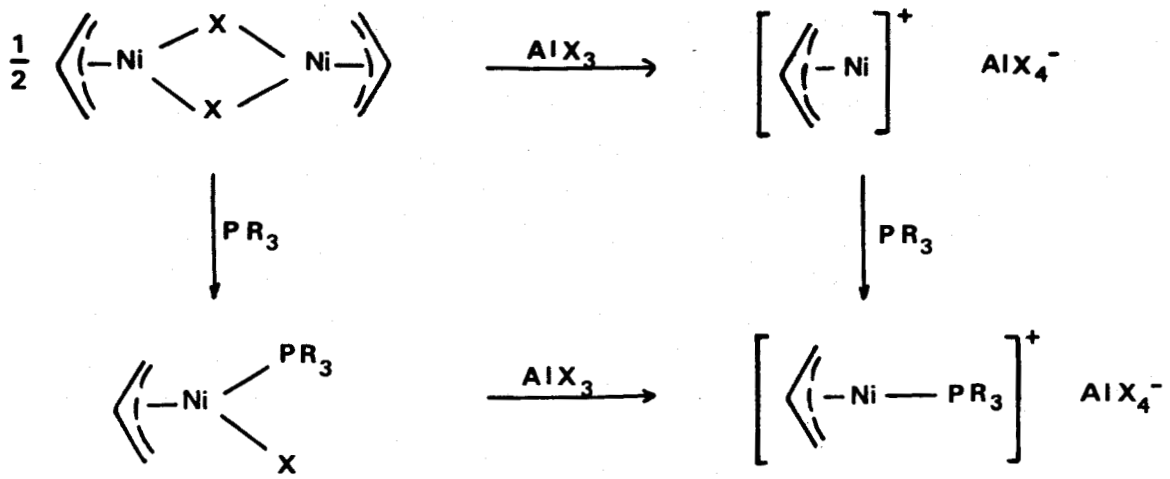
En conclusion on peut dire que si la synthèse asymétrique du VCH-1,4 a été peu développée cela est peut-être dû au fait que la réaction posséde une cinétique lente et donne souvent un mélange de cyclodimères ; d'où la difficulté d'isoler le produit intéressant en quantités suffisantes.

II - CODIMERISATION ASYMETRIQUE CYCLODIENE-1,3-ETHYLENE

De nombreuses réactions catalytiques conduisant à la formation d'une liaison C-H asymétrique, en particulier l'hydrogénation d'oléfines prochirales, fournissent souvent des rendements optiques élevés, quasi quantitatifs [28,32,33]. En ce qui concerne la formation d'une liaison C-C les rendements optiques restent souvent beaucoup plus faibles. Les réactions les plus importantes et les premières réalisées dans ce domaine[32] sont les codimérisations des diènes -1,3 avec l'éthylène en présence de systèmes catalytiques également à base de nickel à l'aide de coordinats phosphines ou aminophosphines asymétriques.

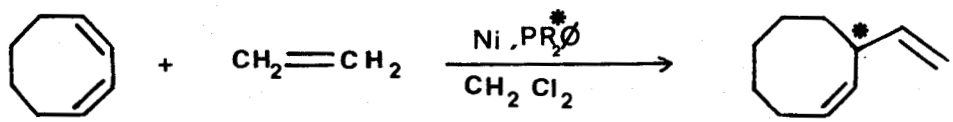
1 - Catalyse par le système $\left[(\pi\text{allyl})NiX\right]_2 - ALX_3 - L$

En présence d'un acide de LEWIS ($AlCl_3$) et de phosphine le bis π allyl dichloro dinickel catalyse très efficacement la réaction de dimérisation des oléfines [34]. Quoique l'entité catalytique n'ait jamais été isolée, un schéma d'activation a cependant été proposé :



BOGDANOVIC, WILKE et Coll. ont montré qu'une telle espèce codimérise les substrats "cyclodiène conjugué-éthylène". L'utilisation de ligands chiraux leur a d'ailleurs permis d'accéder à la première formation d'une liaison asymétrique C-C [33,35].

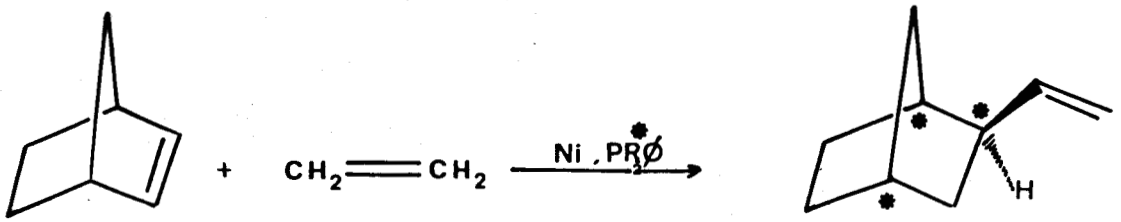
Ainsi la (-) dimenthyl phényl phosphine conduit à la formation du S(-) vinyl-3 cyclooctène (VCO) lors de la codimérisation cyclooctadiène-1,3-éthylène.



Les auteurs ont montré que la pureté optique du VCO augmente sensiblement lorsque la température réactionnelle diminue : de 23,5 % (0°C) à 53,5% (-70°C) avec le rapport molaire 1/2,5/1,2 (Ni/Al/L).

Le meilleur excès énantiomérique (70%) est obtenu à 0°C avec un rapport molaire Ni/L = 1/3,8 ; néanmoins les rendements chimiques restent toujours très faibles [36].

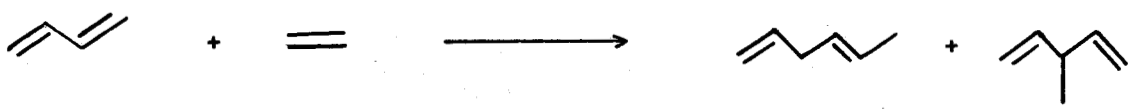
La codimérisation catalytique du norbornène et de l'éthylène en présence du coordinat (-)isopropyl dimenthyl phosphine a par ailleurs donné des rendements optiques de 70% (-70°C).



2 - Catalyse par les systèmes NiL_2X_2 - $AlEt_xCl_{3-x}$

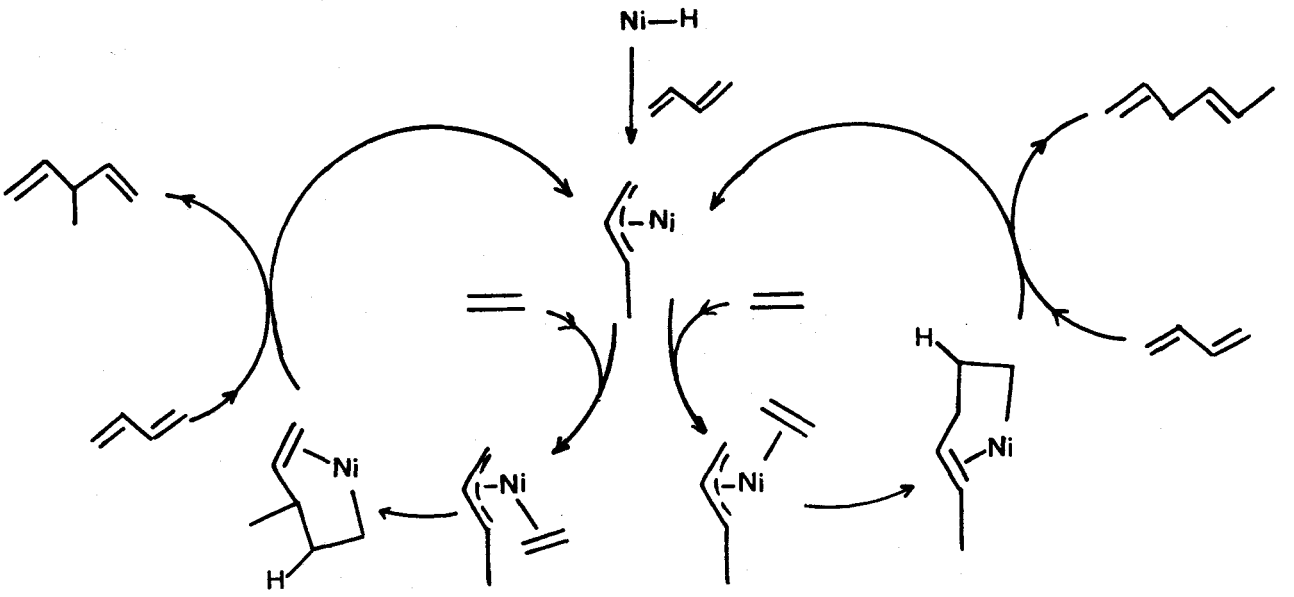
Fin 1964 un brevet américain fait état de la découverte du système "bistributylphosphine dichloronickel + chlorure de diisobutylaluminium" succeptible de catalyser la réaction d'addition diène-1,3 - éthylène [37].

A partir du butadiène et d'éthylène on peut ainsi synthétiser des produits linéaires insaturés en C_6 :



Quelques années plus tard (1967) MILLER, KEALY, BARNEY appliquent ce système catalytique à l'étude d'une réaction de codimérisation diène-1,3 éthylène et proposent un mécanisme réactionnel faisant appel à l'intervention d'un hydrure de nickel, expliquant ainsi la formation des codimères précités en C_6 [38].

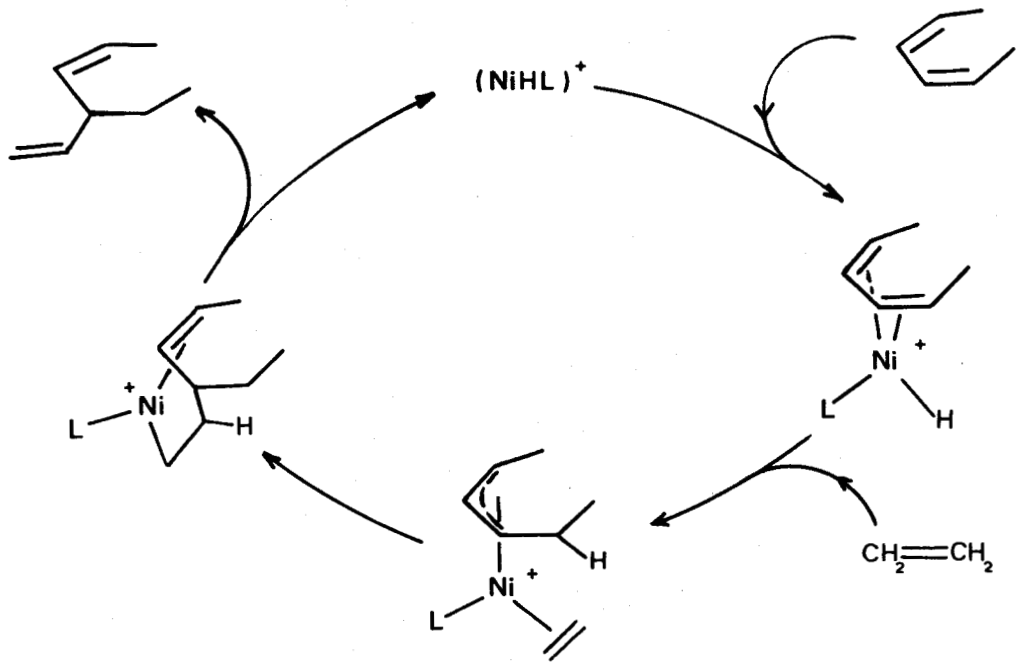
$$Ni(PBu_3)_2 + Al(isobu)_2\,Cl \longrightarrow \left[Ni\right]-H + \text{----}$$



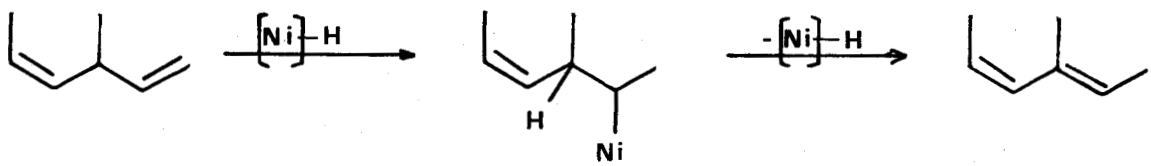
La réaction, appliquée aux cyclodiènes en C_6 et C_8, conduit de la même façon aux vinyl-3 cyclohexène et vinyl-3 cyclooctène.

Il est toutefois difficile de se faire une idée précise sur le rôle joué par les divers paramètres influençant la combinaison catalytique. C'est ainsi que PETIT et Coll. ont repris l'étude des systèmes apparentés à celui de MILLER appliqués à la codimérisation des cyclodiènes-oléfines [39].

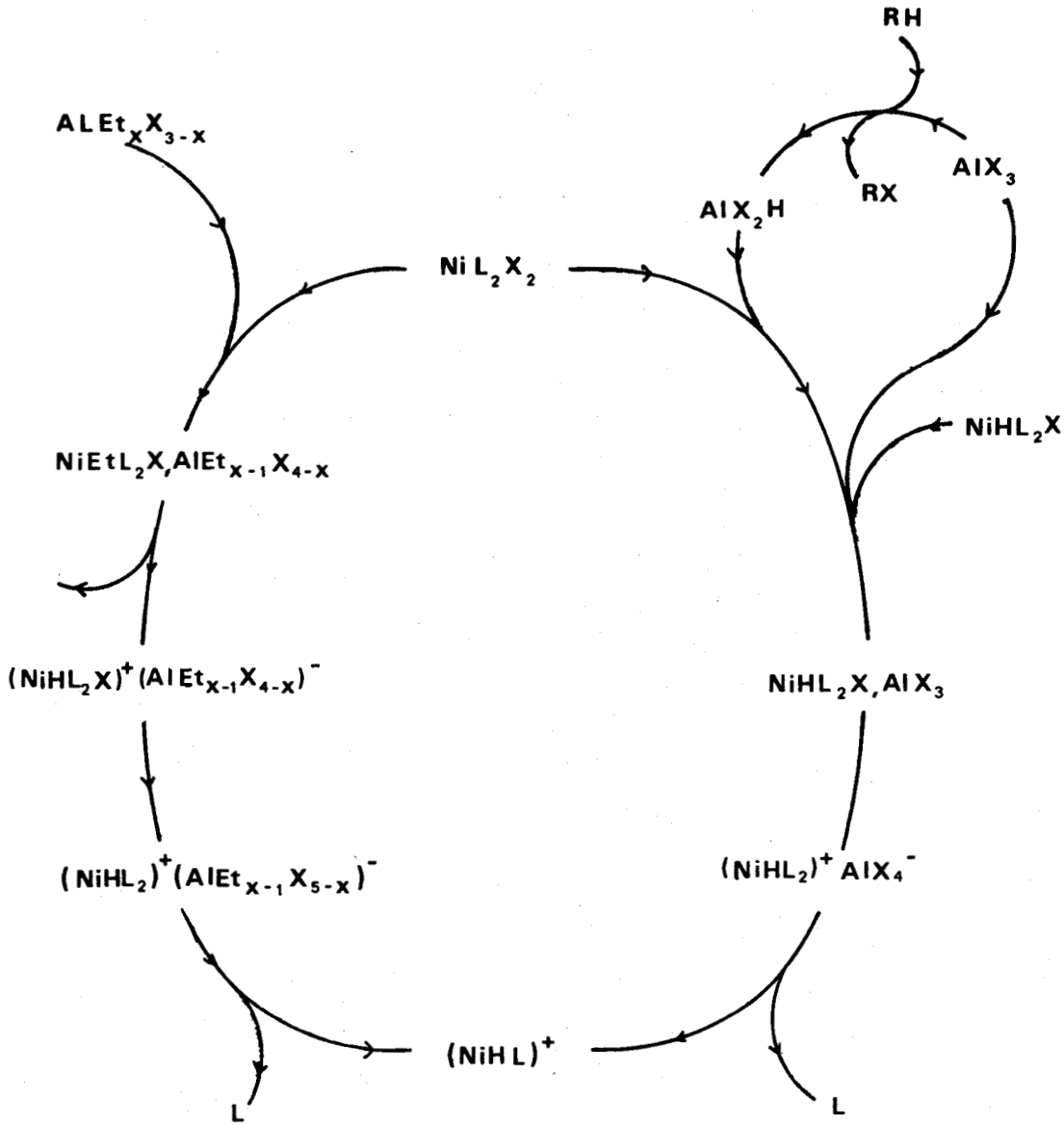
L'étude des combinaisons NiL_2Cl_2 + $AlEt_2Cl$ et des systèmes $NiH(PCy_3)_2$ Cl [40] + $AlEt_2Cl$ ont incité les auteurs à mettre en jeu une entité catalytique hypothétique du type $(NiHL)^+$ catalysant la réaction selon le schéma réactionnel suivant :



Il est à noter que suite à la condensation cyclodiène-éthylène, une réaction d'isomérisation partielle conduit à la formation de l'éthylidène-cyclène conjugué selon une réaction d'addition-élimination de $(NiHL)^+$ sur les fonctions oléfiniques :



La formation de l'entité catalytique $(NiHL)^+$ à partir des systèmes à base de NiL_2X_2 et $NiHL_2X$ pourrait s'expliquer en faisant appel au schéma réactionnel suivant :



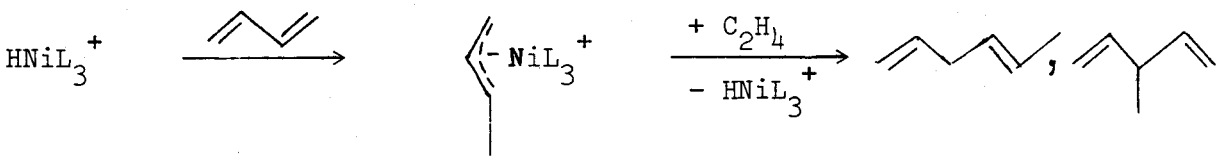
L'optimisation de la réaction a montré que l'emploi du chlorure de diéthylaluminium dans le rapport Al/Ni = 4 et de coordinat aminophosphine tel que L/Ni = 1 conduisait en milieu polaire (CH_2Cl_2) aux catalyseurs de loin les plus performants et les moins isomérisants.

3 - Catalyseur de TOLMAN [41]

TOLMAN a préparé dans le méthanol des complexes du type $HNi\left[P(OEt)_3\right]_4^+ X^-$ où X^- est l'anion d'un acide fort tel que HSO_4^-, ClO_4^-, Cl^-, ...

$$NiL_4 + H^+ \rightleftharpoons HNiL_4^+ \rightleftharpoons HNiL_3^+ + L$$

Ces espèces, bien que se dégradant partiellement en milieu alcoolique en nickel bivalent, codimérisent catalytiquement le couple butadiène-éthylène vers 100°C selon le schéma déjà connu :



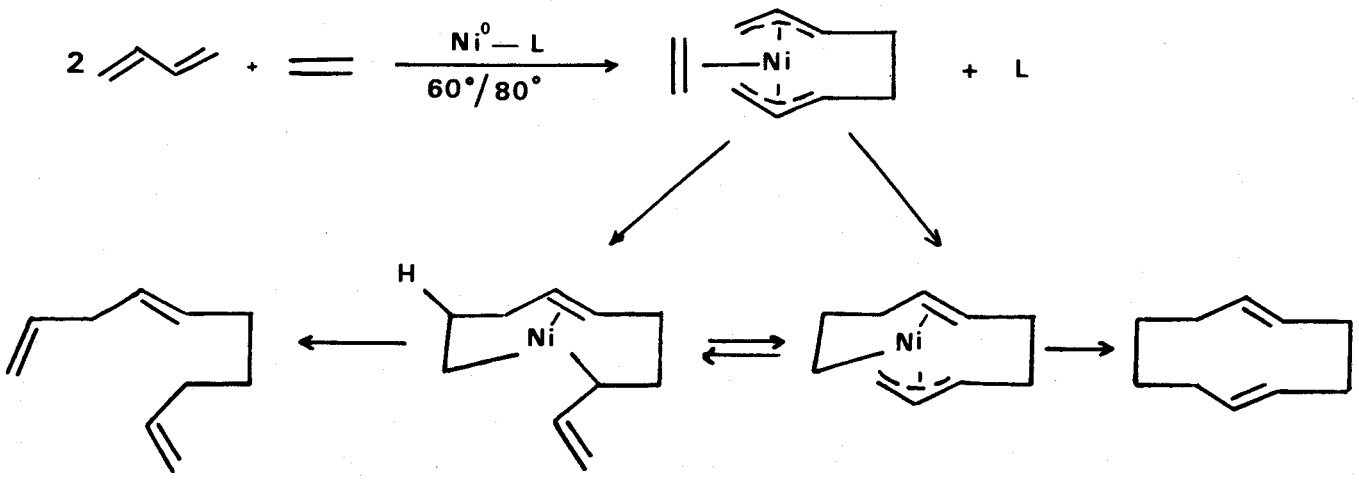
Ces entités, quoique non testées en codimérisation cyclodiène-éthylène sont semblables à celles formées à partir de $NiHL_2X$ décrit précédemment :

$$NiHP(Cy_3)_2\,Cl + AlEt_2Cl \longrightarrow NiHP(Cy_3)_2^+ \quad Cl^-$$

et doivent orienter la réaction de la même façon.

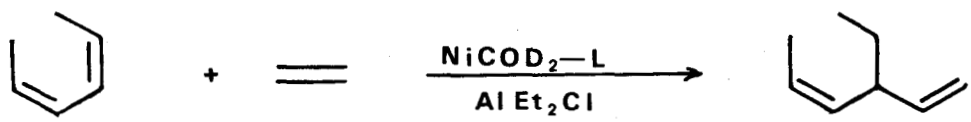
4 - <u>Catalyse par le système Ni^0 - $AlEt_2Cl$ - L</u>

A partir d'un complexe catalytique semblable à ceux proposés par WILKE pour la cyclodimérisation du butadiène un mélange de butadiène et d'éthylène conduit à la formation de cotrimères linéaire et cyclique le décatriène-1,4,9 et le cyclodécadiène-1,5 [8,42].



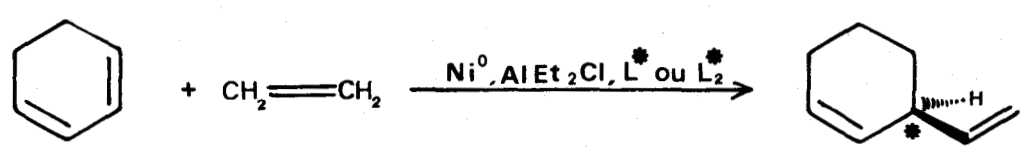
A basse température (20°C) le rendement en cyclodécadiène atteint 80%, tandis que à plus haute température (110°C) la migration d'H est favorisée et le linéaire devient majoritaire (60%).

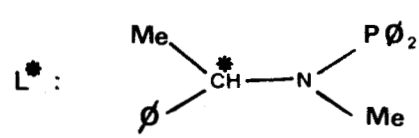
Suite à l'étude entreprise au laboratoire sur les systèmes catalytiques de MILLER, PETIT et Coll.[39] ont pensé que puisque les complexes NiL_2X_2 ne sont actifs qu'en présence d'un partenaire présentant à la fois des propriétés réductrices et acides il serait intéressant de tester les composés du nickel zérovalent en présence de coordinat L et d'acide.



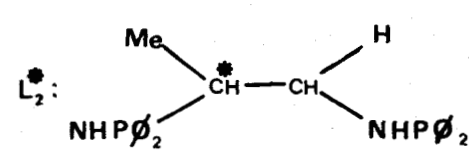
De fait, les activités codimérisantes se sont révélées être les meilleures lorsque le coordinat L est une aminophosphine.

Les auteurs ont consacré la deuxième partie de leur travail à l'étude du comportement des ligands chiraux sur la codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3 -éthylène [43].





1



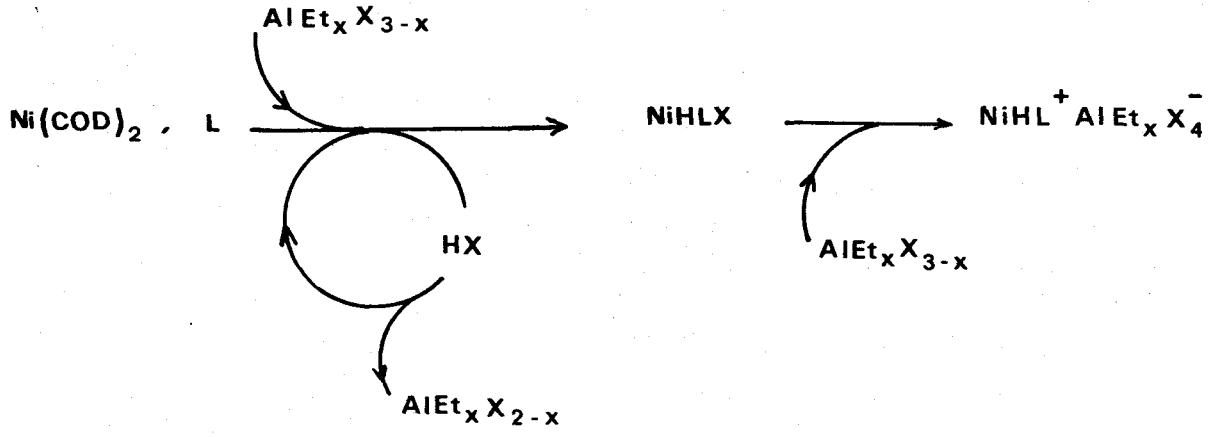
2

Les coordinats chiraux aminophosphine 1 et 2 fournissent les meilleures inductions asymétriques et cela sans isomérisation ultérieure du VCH-1,3 formé.

Il a été mis en évidence une amélioration très nette du rendement optique en conduisant la réaction à basse température ou en présence d'un excès de ligand et cela sans interférer sur les rendements optiques, contrairement aux résultats de BOGDANOVIC [33] qui observe une désactivation totale de la réaction lorsque L/Ni $>$ 4.

Les meilleurs excès énantiomériques de 73,5 % sur le S (+) Vinyl-3 cyclohexène ont été obtenus à -70°C avec le coordinat 1 dans un rapport molaire L/Ni = 10 [44].

De la même manière l'espèce catalytique supposée serait du type $(NiHL)^+$ et serait obtenue selon le schéma suivant :



5 - Conclusion

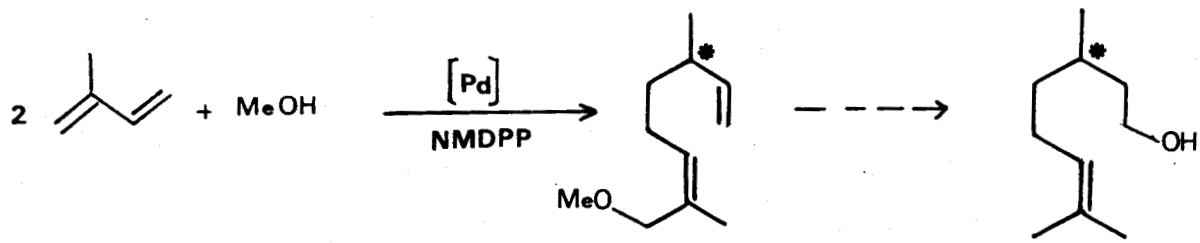
La plupart des complexes organométalliques à base de nickel conduisent à la formation initiale hypothétique d'un hydrure de nickel pouvant catalyser la codimérisation diène-1,3 - oléfine. D'autres métaux de transition (Fe, CO, Pd, Rh ...) forment également des complexes catalytiques actifs pour cette réaction et sur lesquels nous ne nous attarderons pas, d'autant

qu'ils restent peu utilisés et n'entrent pas dans le cadre de ce travail.

III - FORMATION D'UNE LIAISON C-C ASYMETRIQUE - AUTRES REACTIONS

On ne saurait clore ce chapitre sans mentionner d'autres synthèses asymétriques de liaisons C-C puisqu'elles sont le sujet de recherches de plus en plus développées de par leur application en synthèse organique (chimie fine).

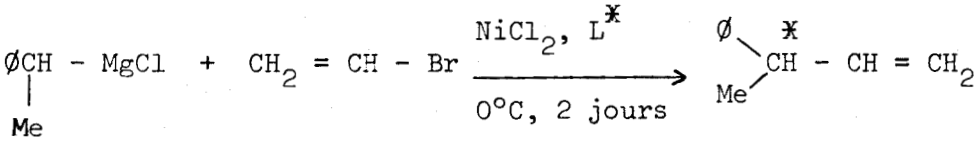
Une réaction plus particulière, la télomérisation, réalise la synthèse asymétrique du (+) citronellol à partir d'isoprène et de méthanol sur un catalyseur à base de palladium [45] :

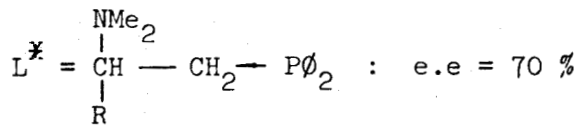


NMDPP : néomenthyl diphényl phosphine

De nouvelles réactions ont retenu récemment une attention particulière : il s'agit des réactions de GRIGNARD qui réalisent la formation asymétrique de liaisons carbonées par couplage magnésien le plus souvent par une catalyse organométallique à base de nickel .

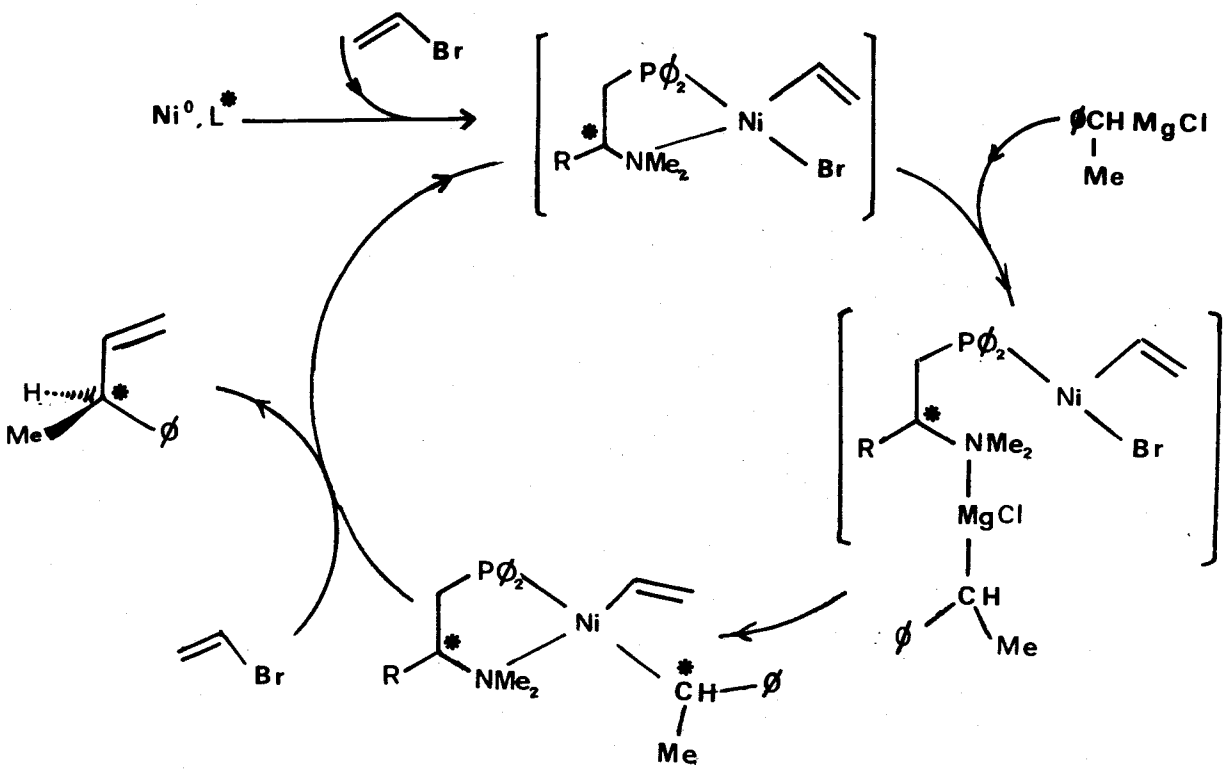
Ainsi l'utilisation de ß diméthylaminoalkylphosphines chirales ont donné des résultats excellents [46] :





R = tBu : e.e = 94 %

Une proposition de mécanisme, présentée par les auteurs, montre l'influence probable du groupement diméthylamino sur l'induction asymétrique comme l'indique le schéma suivant :



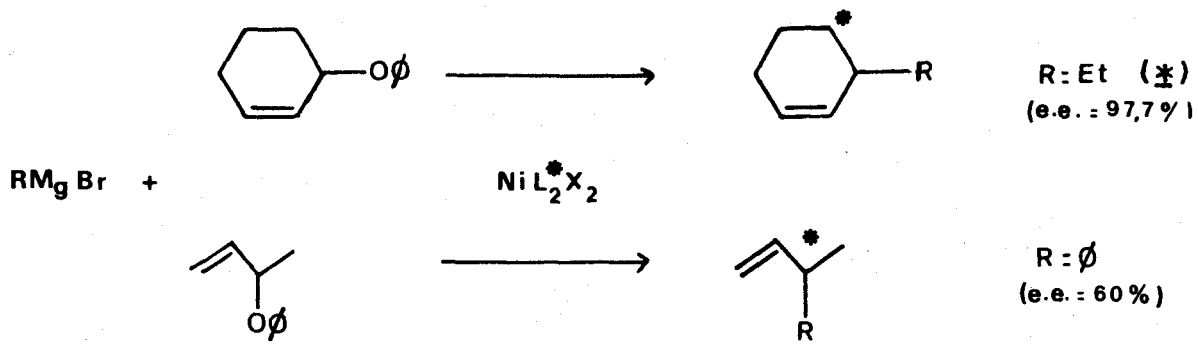
D'autres auteurs reportent la synthèse de complexes métalliques asymétriques $NiL^{*}_{2}X_{2}$ directement utilisables dans les réactions de couplage magnésien (47 a).

Ainsi à partir de (-) SS-2,3 bis diphényl phosphinobutane chloronickel on obtient un phényl butane optiquement actif avec un rendement optique de 50% (47 b).

$$\text{ØX} + \text{Et} - \underset{\underset{\text{Me}}{|}}{\text{CH}} - \text{MgX} \xrightarrow{\overset{*}{\text{NiL}_2\text{X}_2}} \text{Ø} - \underset{\underset{\text{Me}}{|}}{\overset{*}{\text{CH}}} - \text{Et} \quad \text{(e.e 50 \%)}$$

$$\overset{*}{L_2} = \begin{array}{ccc} \text{Me} & * & \text{P}\text{Ø}_2 \\ & | & \\ \text{Me} & * & \text{P}\text{Ø}_2 \end{array}$$

De même il est possible de réaliser des allylations asymétriques d'allyl phényl éther à partir du même système catalytique [47 c] :



(✱) excès énantiomérique (e.e) calculé sur la valeur α_D = 49,35° du (+) Ethyl cyclohexène optiquement pur déterminé à partir du α_D du VCH-1,3 [43], valeur erronée [44].

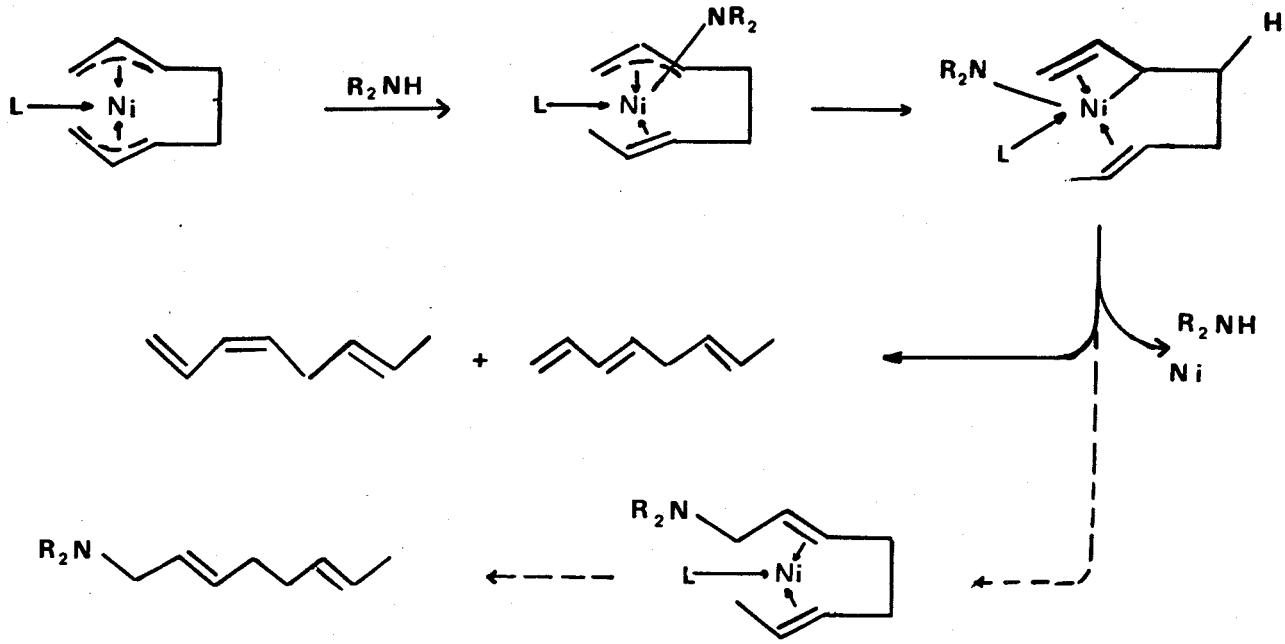
IV - DIMERISATION LINEAIRE DES DIENES-1,3

1 - Du butadiène-1,3 :

La dimérisation linéaire du butadiène effectuée sur des catalyseurs organométalliques à base de nickelzérovalent obtenus à partir de nickel carbonyl phosphine ou phosphite donne généralement lieu à la formation d'octatriènes linéaires. En présence d'alcool le butadiène est oligomérisé en octatriène-1,3,6 ou -2,4,6 suivant la nature du ligand [48,49,50].

Un effet similaire est observé en présence d'amines ; ainsi la morpholine ou des dialkylamines conduisent quasi-sélectivement à un mélange d'octatriènes-1,3,6 cis/trans et trans/trans indépendamment de la nature du ligand [42,50], (90% de sélectivité à 50 % de conversion).

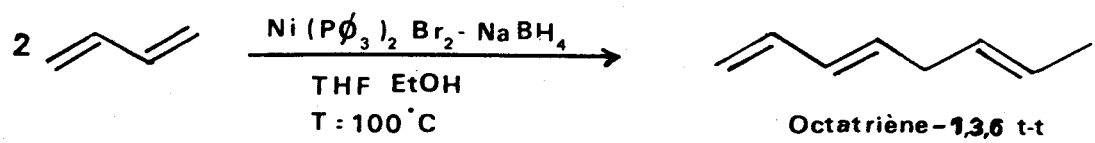
Le mécanisme probable, invoquant la formation intermédiaire d'un complexe organométallique bis π allyl nickel, est indiqué sur le schéma suivant et supporté par la formation d'octadiényl amines dans certaines conditions :



La dimérisation linéaire du butadiène a également été effectuée en utilisant une variété d'autres systèmes métalliques, la nature du dimère obtenu est étroitement liée à la nature du métal utilisé [42].

Ainsi les complexes du Cobalt conduisent au méthyl-3 heptatriène-1,4,6 [51], ceux du Fer donnent également ce dimère mais aussi l'octatriène-1,3 cis, 6 trans suivant les conditions utilisées [52]. Le Rhodium dimérise lentement le butadiène en octatriène-2,4,6 résultant d'une isomérisation de l'octatriène-1,3,6 initialement formé [53]. Mais le métal le plus usité reste le Palladium qui oriente exclusivement la réaction vers la formation de l'octatriène-1,3,7 [54,55,70].

Plus récemment PITTMAN a montré que le catalyseur obtenu après réduction de $Ni(P\emptyset_3)_2 Br_2$ par le borohydrure de sodium dans un mélange THF - éthanol conduisait exclusivement à l'octatriène-1,3,6 trans-trans avec une sélectivité supérieure à 95 % [56] :

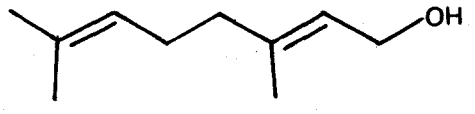


Ce dernier résultat présente un certain intérêt pour la valorisation du butadiène et l'utilisation à grande échelle du produit formé puisque jusqu'alors les dimères linéaires du butadiène n'étaient obtenus sélectivement que par une catalyse au palladium et ne consistaient qu'en octatriène-1,3,7.

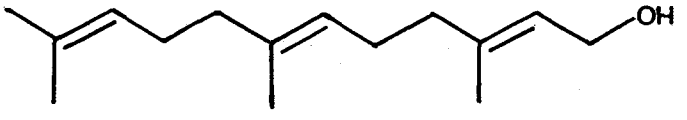
2 - Des autres diènes-1,3

La dimérisation cyclique ou linéaire des diènes-1,3 substitués ou fonctionnalisés présente un grand intérêt dans la chimie de synthèse, les produits obtenus forment une classe de composés parmi les plus importants en chimie organique.

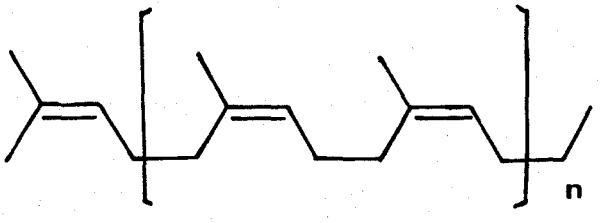
Ainsi les terpènes, obtenus par oligomérisation de l'isoprène, constituent une série de composés naturels ou de synthèse et se retrouvent aussi bien dans le règne animal que végétal ; ils entrent généralement dans la composition des parfums. Quelques exemples de terpènes simples figurent ci-dessous :



Géraniol

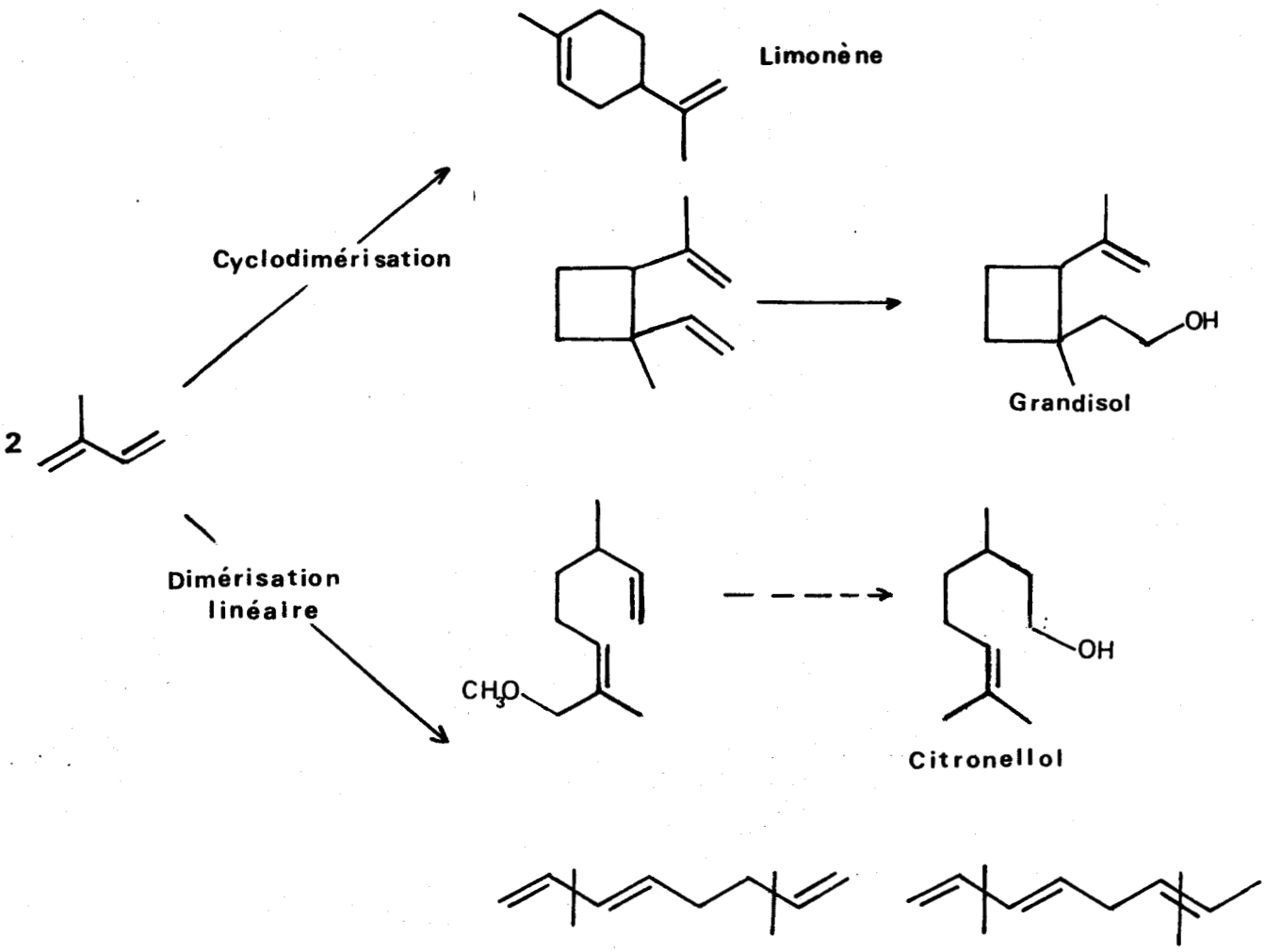


Farnésol

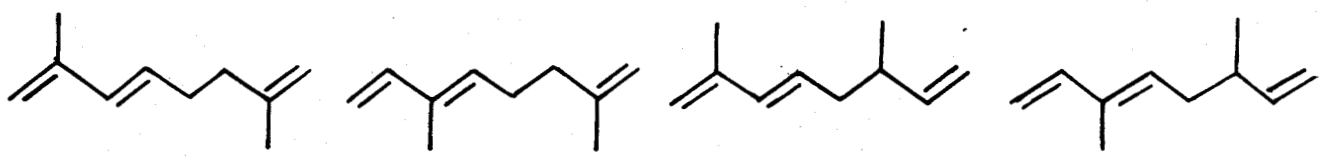


Caoutchouc naturel

La catalyse organométallique permet l'accès à ces composés. On peut citer la formation du grandisol [57] ou du citronellol [58]. Généralement ces produits sont obtenus en une ou plusieurs étapes par cyclodimérisation ou dimérisation linéaire de l'isoprène.



L'isoprène étant une molécule dissymétrique, plusieurs enchainements sont possibles pour les oligomères linéaires. Si l'on ne considère que la dimérisation linéaire, on compte quatre squelettes sans inclure les isomères de position des doubles liaisons :



q.q **t.q** **q.t** **t.t**

(q : queue ; t : tête).

De ce fait, la non régio-sélectivité des réactions de dimérisation linéaire des dienes-1,3 substitués, et de l'isoprène en particulier, conduit souvent à la formation d'un mélange de produits. Il est tout de même possible, dans certaines conditions, d'accéder à la synthèse sélective de certains dimères.

Ainsi les produits correspondant aux modes de couplage q-q, t-t et q-t ont été obtenus sélectivement avec des systèmes catalytiques homogènes.

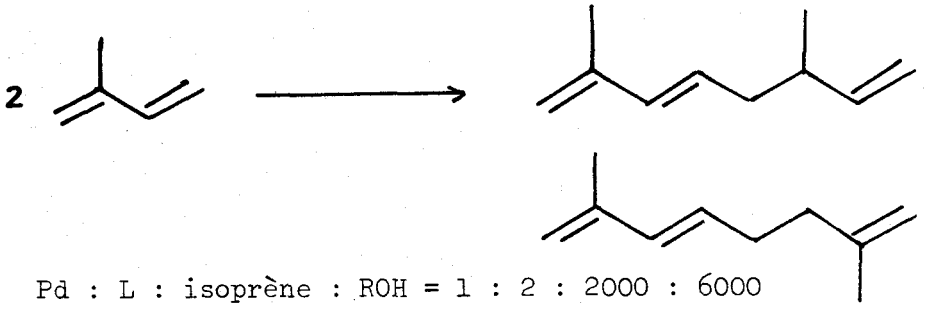
Malheureusement, lors de ces synthèses catalytiques, il n'a jamais été possible de reproduire le mode d'enchainement tête à queue rencontré dans les produits naturels, et les produits obtenus sont souvent dénués d'intérêt.

Néanmoins le diméthyl-2,7 octatriène-1,3,7 (DiMe-2,7 OCT-1,3,7) est obtenu exclusivement avec le catalyseur $Pd^{o}(P\emptyset_3)_2$ (Anhydride Maléique)[59], dont l'activité est nettement accrue en présence de dioxyde de carbone[60].

Le système $Pd^{II}\ Br_2(P\emptyset_2CH_2CH_2P\emptyset_2)_2$ est plus souple car il permet d'obtenir plusieurs modes de couplages en fonction du rapport isoprène/phénol. Un rapport 30/1 conduit à un dimère q-q. Un dimère q-t, le diméthyl-2,6 octatriène-1,3t,7 est obtenu majoritairement pour un rapport 3/1 ; enfin un rapport 1,5/1 fournit sélectivement un dimère t-t, le diméthyl-3,6 octatriène-1,3,7[61].

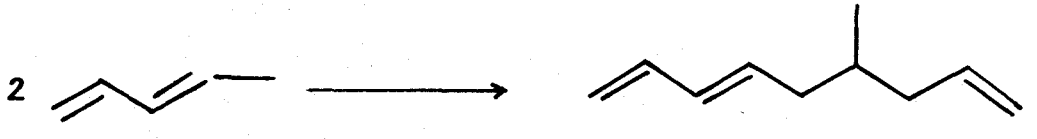
BEGER[62] décrit la dimérisation linéaire de l'isoprène (a), des pentadiènes-1,3 (b) et du diméthyl-2,3 butadiène (c) au départ de $Pd(acac)_2$-$P\emptyset_3$ - ROH :

(a)

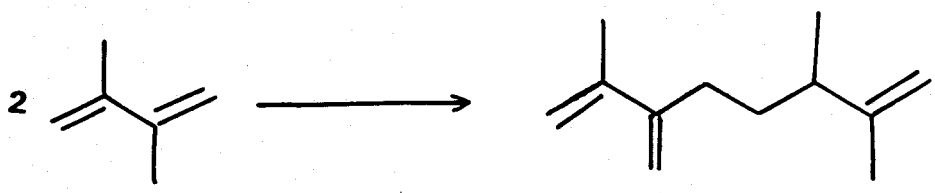


Pd : L : isoprène : ROH = 1 : 2 : 2000 : 6000
T° = 80°C, 10 H

(b)



Pd : L : pentadiène : ROH = 1 : 2 : 2000 : 6000
T° = 80°C , 25 H

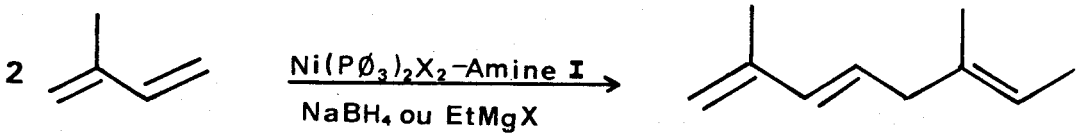
(c) 

Pd : L : diméthylbutadiène : ROH

= 1 : 2 : 1000 : 3000

T = 80°C, 90^{H}

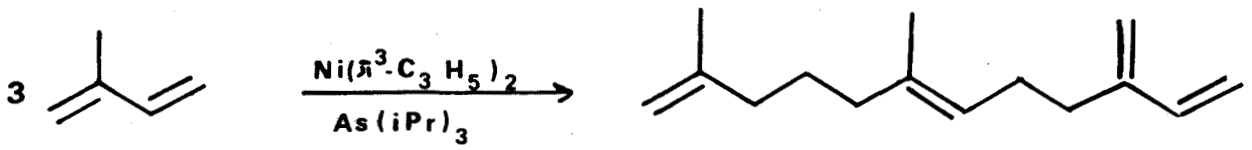
Les catalyseurs à base de nickel, quoique peu étudiés, ont tendance à donner les dimères queue à tête. Seuls quelques exemples sont connus et donnent souvent des mélanges de dimères linéaires et de cyclodimères. Le couple $Ni^{II}(P\emptyset_3)_2X_2$,$NaBH_4$ (X = Cl,Br) - Amine I^{aire} dimérise l'isoprène très lentement (isoprène/nickel = 30, 80°C, 24^{H}) en diméthyl-2,6 octatriène-1,3,6 avec une sélectivité inférieure à 50 % (63). Ce produit est également obtenu lorsque le réducteur utilisé est un dérivé magnésien (64).



Il n'a pas été trouvé dans la littérature de dimérisation linéaire de butadiène substitués autre que l'isoprène sur catalyseur organométallique à base de nickel.

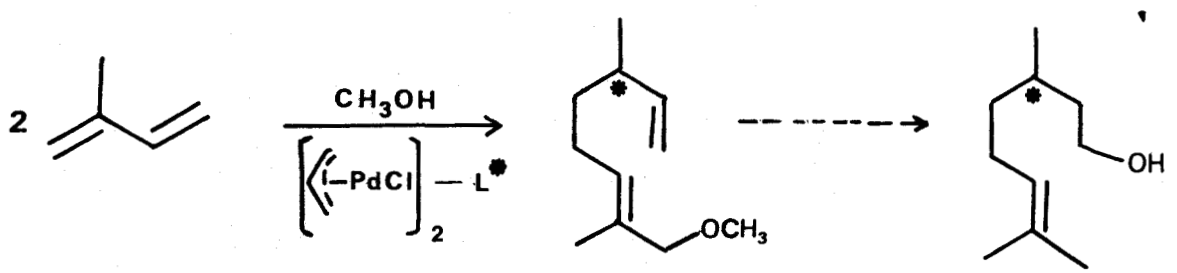
Les systèmes ZIEGLER à base de titane, zirconium, hafnium ou vanadium donnent aussi principalement des dimères q-t, le plus souvent le diméthyl-2,6 octatriène-1,3,6 (65).

La trimérisation de l'isoprène est peu connue, le système le plus sélectif semble être l'association $Ni(\pi\text{-}C_3H_5)_2$ / $As(iPr)_3$ qui, à faible conversion, conduit à un mélange contenant 90% de trimères constitués principalement par un isomère du farnesène (66) :



Généralement, en présence de cocatalyseur alcool ou amine on obtient un mélange de dimères linéaires, de produits cycliques et de télomères [62,67].

Les réactions de télomérisation de l'isoprène, quant à elles, ont été principalement étudiées en utilisant des catalyseurs à base de palladium en présence d'alcool. Elles sont peu sélectives et conduisent à des mélanges de dimères et télomères [62,67]. Néanmoins en présence de coordinats optiquement actifs l'obtention du méthoxy-1 diméthyl-2,6 octadiène-2,7 conduit à la formation du citronellol asymétrique [45,58] :



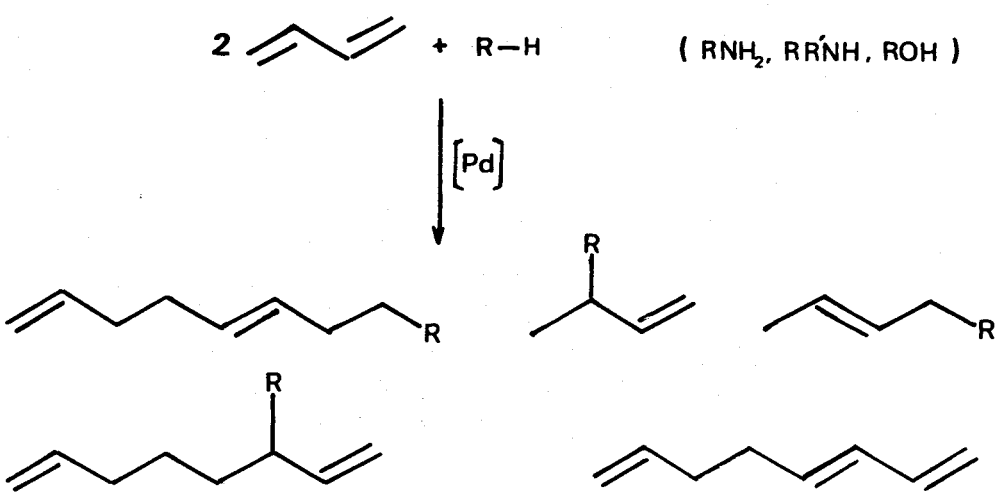
Enfin, on aboutit généralement aux diméthyls octadiènes-1,7 par une réaction d'hydrodimérisation des diènes-1,3 substitués sur catalyseur à base de palladium [69].

3 - Influence des alcools

Les réactions de dimérisation linéaire du butadiène en présence de cocatalyseur amine ou alcool conduisent généralement aux octatriènes linéaires. Toutefois dans certaines conditions on forme également des télomères, produits d'addition d'espèces nucléophiles sur le dimère. Ainsi les complexes du palladium conduisent aux alkoxyoctadiènes en présence

d'alcools [70,71] et aux aminooctadiènes à partir d'amines primaires ou secondaires [72] auxquels s'ajoute l'octatriène-1,3,7.

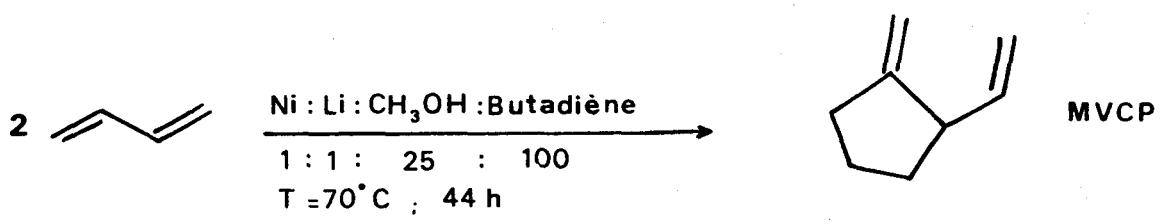
La présence de produits d'addition sur le monomère est également observée.



Les complexes du nickel présentent peu de combinaisons pour la formation de ces composés ; toutefois le système catalytique $Ni(acac)_2$-$P(NMe_2)_3$ - nBuLi conduit, en présence d'alcool, aux mêmes résultats auxquels s'ajoutent d'ailleurs les octatriènes-1,3,6 et 2,4,6 ainsi que les produits de cyclodimérisation [49].

A l'opposé, avec certains complexes du nickel et en présence de quantités contrôlées d'alcool, la dimérisation du butadiène produit un nouveau cyclodimère, le méthylène-2 vinyl cyclopentane [73]. Le méthylène-3 vinyl cyclopentane avait déjà été mis en évidence précédemment comme sous-produit de réaction [48].

Ici, la combinaison catalytique $(PBu_3)_2$ NiX_2 - BuLi est capable de cyclodimériser sélectivement le butadiène en MVCP-1,2 [73].



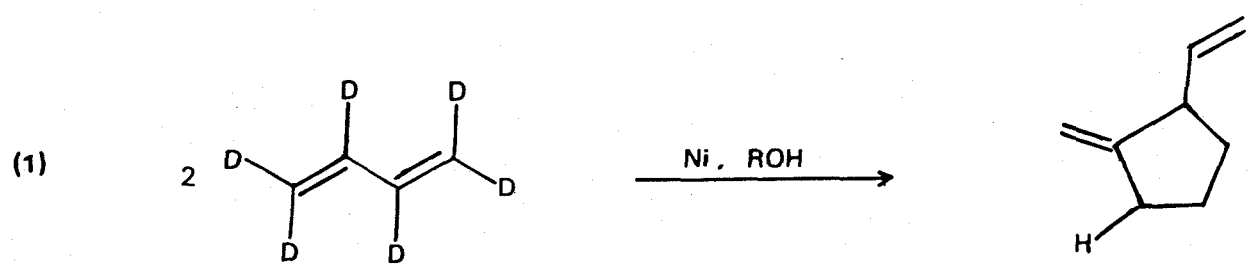
lorsque X = Cl les rendements en MVCP-1,2 oscillent entre 50 et 70 % ; avec Br ils atteignent 90 %.

KIJI et Coll. ont également testé le couple catalytique NiL_2X_2 - $NaBH_4$ où le borohydrure de sodium joue à la fois le rôle de réducteur et de source d'hydrogène [74]. Suivant le rapport molaire $NaBH_4$/Ni la réaction est orientée soit vers le MVCP-1,2, soit vers les octatriènes linéaires.

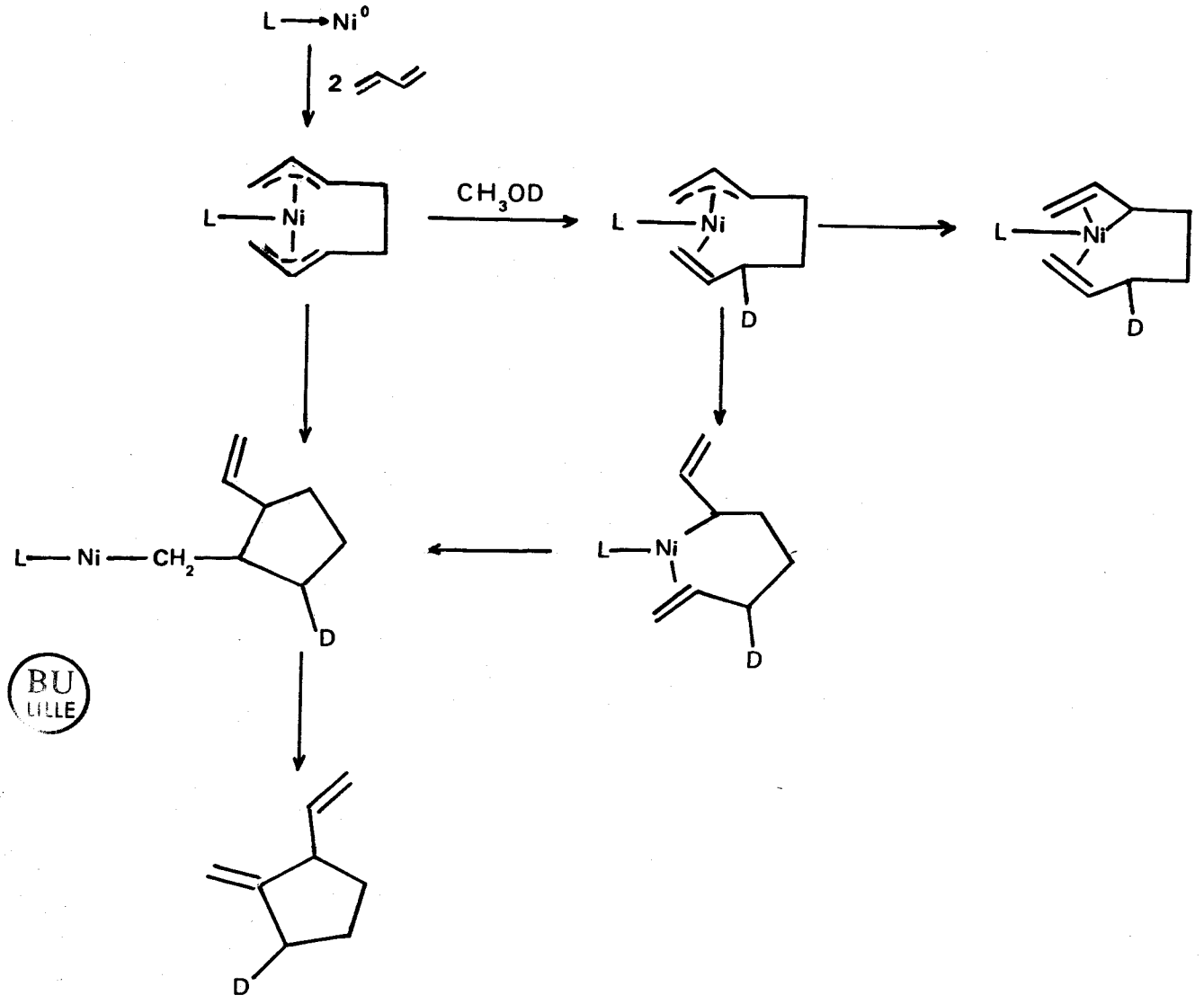
BEGER [49] dimérise également le butadiène en MVCP-1,2 à l'aide du système $Ni(acac)_2$-$P(NMe_2)_3$-BuLi-$PhCH_2OH$ mais les rendements restent très faibles.

De même que pour les autres réactions catalytiques mettant en jeu les dienes-1,3 et le nickel zérovalent, le cycle catalytique passe par la formation initiale d'un intermédiaire bis π allylique, l'attaque de l'hydrogène n'apparaissant qu'après.

Un mécanisme réactionnel a été proposé en ayant recours au méthanol deutérié CH_3OD [73] (2) ou au butadiène hexadeutérié [74] (1):

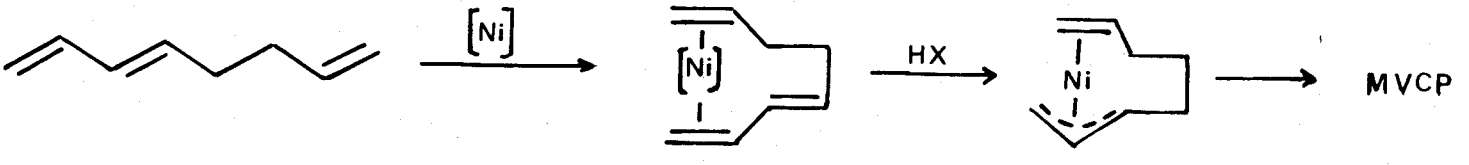


(2)



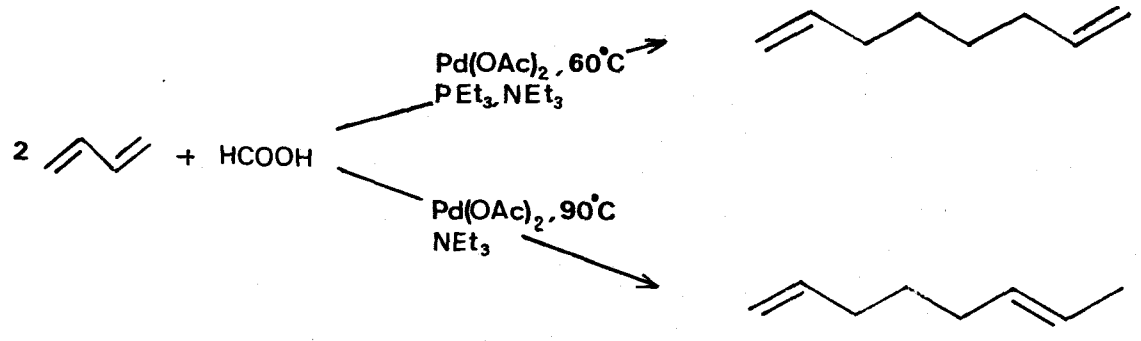
BU LILLE

Il a été montré d'autre part, que le MVCP-1,2 pouvait être obtenu lors de l'isomérisation de l'octatriène-1,3,7 à partir des mêmes systèmes catalytiques (74).



L'utilisation d'octatriène dodécadeutérié a d'ailleurs mis en évidence la présence de deutérium en position 4 ; ce qui permet aux auteurs de constater que les intermédiaires réactionnels différent des précédents (notamment il n'existe plus d'intermédiaire bis π allyl).

En présence d'acide formique en tant que source d'hydrogène certains complexes du palladium catalysent l'hydrodimérisation du butadiène en octatriène-1,7 ou 1,6 [75]. Les produits formés présentent un intérêt particulier de par la présence de fonctions insaturées uniquement en bout de chaîne.



III

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

BU LILLE

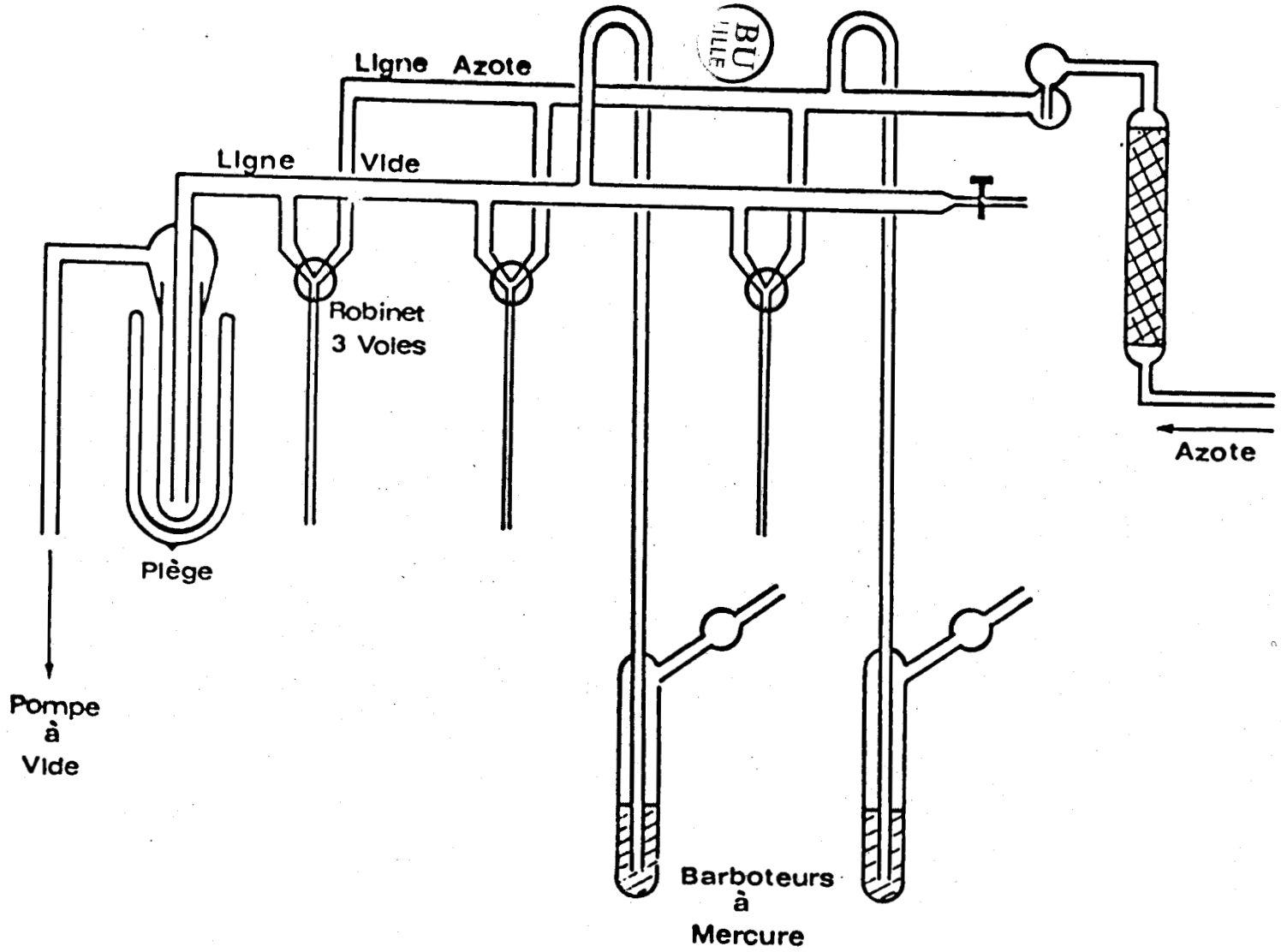


Fig. 1 Rampe mixte "azote vide"

I - RAMPE ET REACTEURS

1 - Rampe :

Toutes les préparations, les synthèses de catalyseurs et la charge des réacteurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe à azote ; le dégazage étant assuré par une pompe à vide (fig. 1).

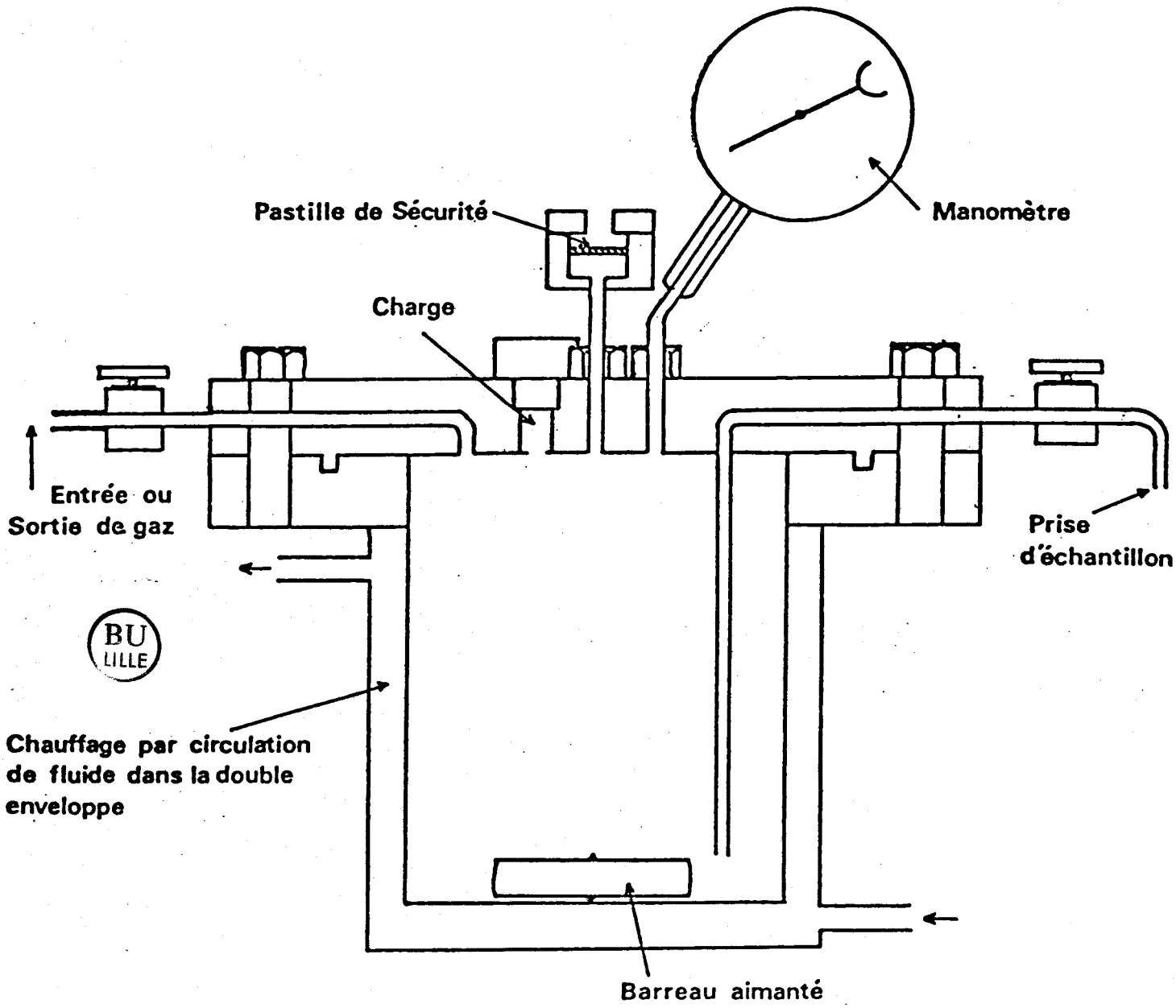
2 - Réacteurs :

a) en verre :

Les dimérisations des dioléfines-1,3 sont faites dans des tubes réactionnels en verre de 50 cm^3 de capacité pouvant supporter une pression de plusieurs bars, l'étanchéité étant assurée par un joint torique en téflon. Une tubulure latérale permet le dégazage et la mise sous azote lors de la charge du réacteur et des prises d'essai. L'agitation est assurée magnétiquement à l'aide d'un barreau aimanté et la température est maintenue constante par un bain thermostaté à circulation d'eau ($20°C \leqslant T° \leqslant 80°C$) ou par un cryostat à circulation de méthanol ou d'isopropanol ($-30°C \leqslant T° \leqslant 10°C$).

b) en acier inoxydable :

Les dimérisations des dioléfines-1,3 à haute température ou nécessitant de grosses quantités de diènes (butadiène) ainsi que les dimérisations des oléfines (éthylène) et les codimérisations diènes - oléfines (cyclohexadiène-1,3-éthylène) sont effectuées dans des réacteurs en acier inoxydable pouvant supporter une pression de 50 bars (fig. 2).
Ces autoclaves sont munis d'une soupape de sécurité, d'un manomètre, de vannes d'entrée et de sortie de gaz et d'une prise d'échantillons pour liquide. Une double enveloppe assure la circulation d'un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté. L'agitation est assurée magnétiquement.



BU
LILLE

FIGURE 2 - Autoclave

II - REACTIFS ET SOLVANTS

1 - Solvants :

Après déperoxydation sur alumine basique WOELM superactivée, les solvants apolaires tels que benzène ou toluène sont distillés sur hydrure de calcium et conservés sous azote.

L'éther diéthylique est séché sur chlorure de calcium et distillé sur sodium. La triéthylamine est distillée sur oxyde de baryum (baryte) et le dichlorométhane sur pentoxyde de phosphore.

Le méthanol anhydre est préparé par distillation magnésienne à partir d'un produit MERCK à 99 %.

2 - Réactifs :

a)Diènes et oléfines :

- Le cyclohexadiène-1,3, les pipérylènes cis-trans (28 %, 72 %) et l'isoprène sont déperoxydés sur alumine puis distillés et conservés sous atmosphère inerte.

- Les pipérylènes cis et trans purs, le méthyl-2 pentadiène-1,3 trans, le méthyl-4 pentadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 et l'hexadiène-2,4 trans -trans obtenus chez MERCK sont utilisés sans purification préalable.

- Le butadiène et l'éthylène provenant de l'Air Liquide sont également employés tels quels.

b) Précurseurs de ligands phosphorés :

- Les amino-acides et les amino-alcools de sources diverses sont généralement utilisés sans purification. Toutefois certains amino-alcools peuvent être séchés par entrainement azéotropique en solution toluénique ou purifiés par formation d'un sel d'ammonium quaternaire (Chlorhydrate).

- Le chlorure de diphénylphosphine nécessaire pour chaque synthèse de ligand phosphoré est distillé sous vide poussé et récupéré sous azote, juste avant utilisation.

III - COORDINATS :

1 - Coordinats classiques :

Les ligands du type phosphine ($P\emptyset_3$, PCy_3) ou phosphite($P(O\emptyset)_3$) n'ont été utilisés que pour la mise au point des réactions et pour la recherche chromatographique des produits formés.

Leur utilisation a fait toutefois l'objet d'une purification préalable soit par distillation sous vide poussé($P(O\emptyset)_3$), soit par recristallisation ($P\emptyset_3$).

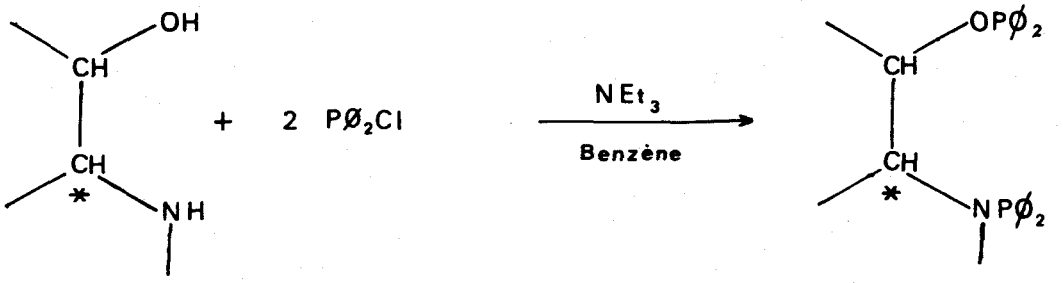
2 - Coordinats chiraux :

Les coordinats chiraux mono, bi ou tridentates issus d'amino-alcools ont toujours fait l'objet de synthèses spécifiques.

Les aminophosphine-phosphinites mixtes ainsi que les phosphinites monodentates ont été initialement préparées en collaboration dans le laboratoire des organophosphorés du Professeur G. PEIFFER à Marseille.

a) Coordinats mixtes aminophosphine-phosphinites :

La synthèse de ce nouveau type de ligand s'effectue en une seule étape par action de la chlorodiphénylphosphine sur des amino-alcools naturels ou obtenus par réduction d'acides aminés naturels. La réaction est effectuée dans le benzène anhydre en présence de triéthylamine qui neutralise l'acide chlorhydrique formé [76].

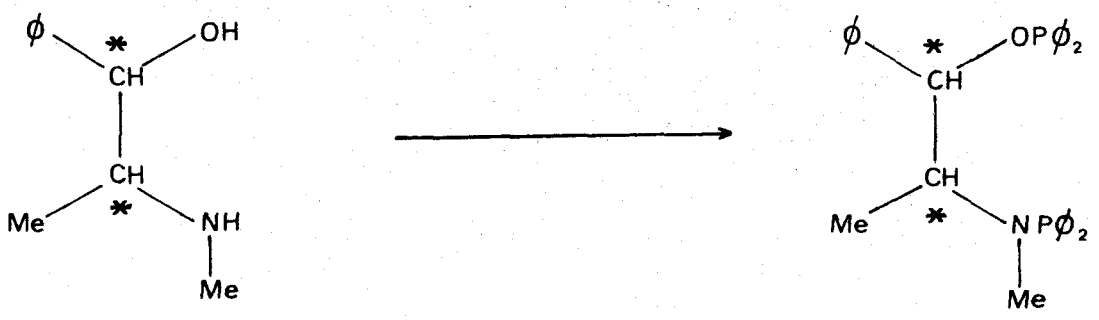


Ces produits sont obtenus quantitativement avec une assez bonne pureté. Ces chelates ainsi synthétisés sont utilisés directement dans les réactions catalytiques.

Cependant l'analyse RMN du ^{31}P montre des impuretés correspondant à des produits d'oxydation qui ont pu être isolés par cristallisation.

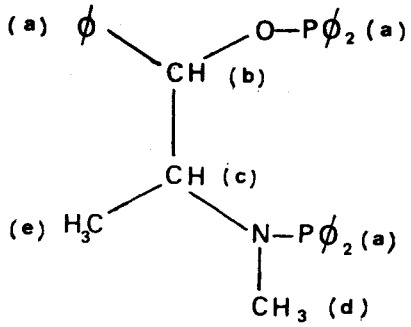
Les ligands totalement purs sont maintenant obtenus par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange d'acétate d'éthyle et de diéthylamine dans les proportions 98/2.

Nous avons pu ainsi synthétiser les ligands aminophosphine–phosphinites mixtes dérivés des amino-alcools naturels de l'EPHEDRINE. Cet amino-alcool, qui possède 2 carbones asymétriques, donne 2 diastéréoisomères et donc 4 isomères optiques différents : les L (+) et D (-) EPHEDRINE correspondant aux formes érythro (1R, 2S) et (1S, 2R) et les ψ(+) et ψ(-) éphédrines correspondant aux formes thréo (1S,2S) et (1R, 2R). Les ligands ainsi obtenus prennent la dénomination EPHOS.



EPHEDRINE

EPHOS



BU LILLE

RMN ^{1}H

δ(ppm/TMS	D,L EPHOS	ψ EPHOS	Multiplicité
δ (a)	7,4	7/8	m, 25 H
δ (b)	4,8	4,95	m, 1 H
δ (c)	4,0	4,0	m, 1 H
δ (d)	2,2	2,3	d, 1 H
δ (e)	1,3	1,15	d, 3 H

RMN ^{13}C

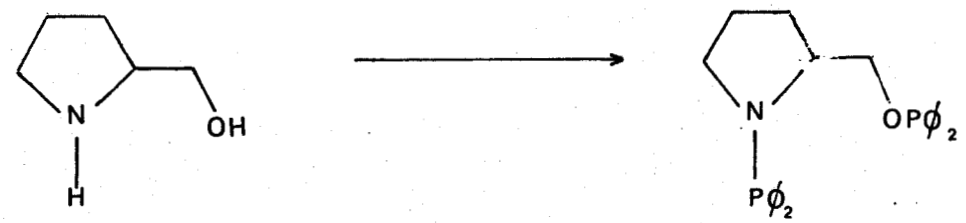
δ(ppm/TMS)	D, L EPHOS	ψ(+)ψ(-) EPHOS	Multiplicité
δ (a)	129-134	129-130	(m)
δ (b)	86,9 ^{2}J = 18,4 Hz ^{3}J = 10,5 Hz	86,8 ^{2}J = 18 Hz ^{3}J = 10,5 Hz	(d,d)
δ (c)	65,8 ^{2}J = 37,9 Hz ^{3}J = 7,2 Hz	66,2 ^{2}J = 37 Hz ^{3}J = 7,8 Hz	(d,d)
δ (d)	31,8 ^{2}J = 10 Hz	31,0 ^{2}J = 10 Hz	(d)
δ (e)	17,1 ^{2}J = 4,6 Hz	16,6 ^{2}J = 4,5 Hz	(d)

RMN ^{31}P
=======

δ(ppm/H_3PO_4)	D,L EPHOS	ψ (+),(-) EPHOS
δ (P-O)	111,1	110,5
δ (P-N)	63,8	63,7

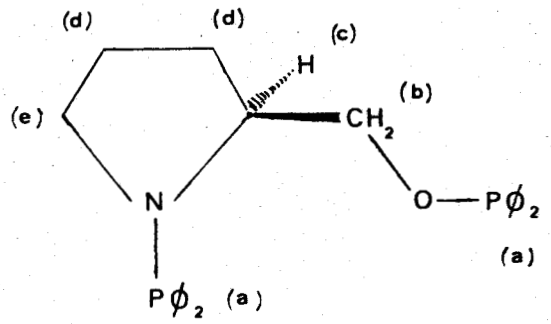
BU LILLE

De la même manière le ligand PROLIPHOS a été préparé par phosphinylation de l'amino-alcool S (+) PROLINOL. Ce dernier est obtenu par réduction de la L (-) PROLINE naturelle, de configuration S.



PROLINOL PROLIPHOS

RMN ^{1}H
======



δ (ppm/TMS)		Multiplicité
δ (a)	7,1/8	m, 20 H
δ (b)	3,3-4	m, 2 H
δ (c)	2,7	m, 1 H
δ (d)	1,5/2,1	m, 4 H
δ (e)	3,05	2 H

RMN ^{31}P
=======

δ (P-O) = 113,5 ppm

δ (P N) = 45,6 ppm

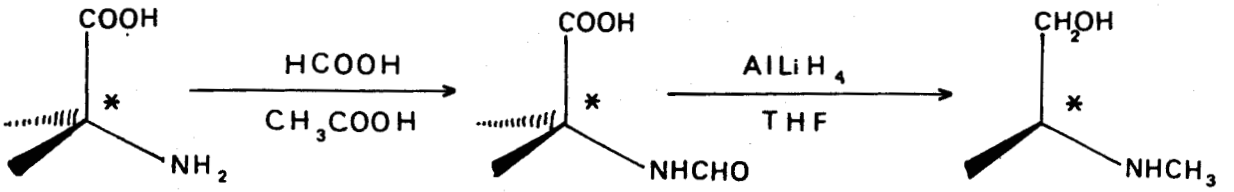
RMN ^{13}C
=======

δ (ppm/TMS)		Multiplicité
δ (a)	128-133	(m)
δ (b)	73,1	(d,d) ^2J = 17,2 Hz ^3J = 5,7 Hz
δ (c)	63,8	(d,d) ^2J = 19,3 Hz ^3J = 8,1 Hz
δ (d)	25,5	(S)
	29,6	(d) ^2J = 5,6 Hz
δ (e)	47,2	(d) ^2J = 9 Hz

Par ailleurs, la plupart des amino-alcools précurseurs potentiels des ligands aminophosphine—phosphinites ont été préparés par réduction d'amino-acides naturels. Ces derniers représentent une source abondante et importante de composés optiquement actifs.

Les réductions effectuées restituent intégralement l'asymétrie. Les études réalisées [77] ont montré que l'utilisation de réducteurs du type hydrure (BH_3, $NaBH_4$, $AlLiH_4$) ne conduit à aucune racémisation.

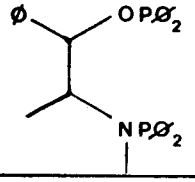
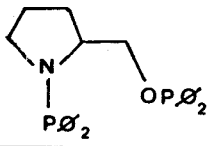
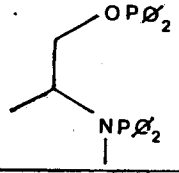
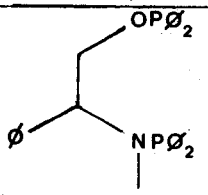
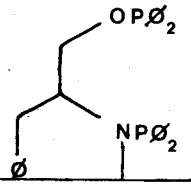
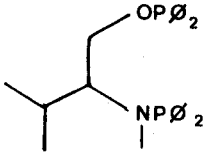
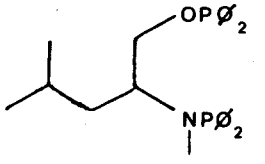
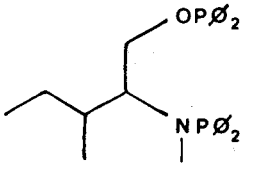
Pour les synthèses effectuées aux laboratoires les réductions ont utilisé l'hydrure double de lithium aluminium après formylation de la fonction amine de l'acide aminé. De meilleurs rendements sont obtenus à partir des dérivés formylés des esters méthyliques des acides aminés [78]:



Outre la synthèse des EPHOS et de la PROLIPHOS, toute une série d'aminophosphine—phosphinites mixtes a été obtenue selon le modèle opératoire ci-dessus.

On a ainsi obtenu, après phosphinylation de l'amino-alcool, des coordinats bidentates ou tridentates selon le nombre de fonctions amines et acides présentes sur l'amino-acide de départ. Les tableaux I et II donnent la nomenclature, la structure et le déplacement chimique du ^{31}P. Par souci de clarté les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C, en accord avec la structure, ne sont pas mentionnés.

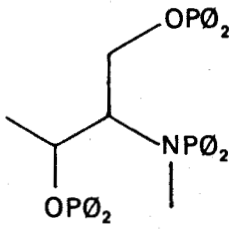
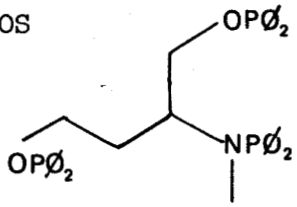
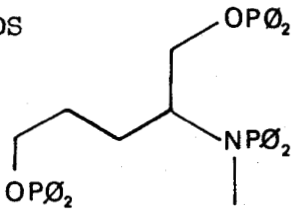
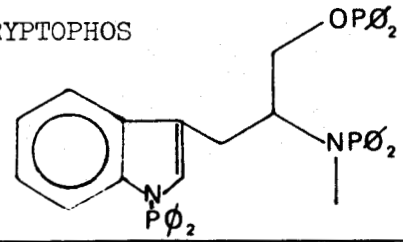
TABLEAU 1 : Coordinats aminophosphine—phosphinites mixtes bidentates.
RMN ^{31}P

AMINO-ACIDE	COORDINATS	RMN ^{31}P(*) δ (P-O)	δ (P-N)
Ephédrine	Ephos 	111,1	63,8
Proline	Proliphos 	113,5	45,6
Alanine	Alaphos 	113,2	58,1
Ø - Glycine	Ø Glyphos 	114,9	59,3
Ø - Alanine	Ø Alaphos 	114,2	60
Valine	Valiphos 	114,3	62
Leucine	Leuciphos 	113,8	59,5
Isoleucine	Isoleuciphos 	112,02	58,67

(*) RMN ^{31}P. tirés dans $CDCl_3$. référence externe H_3PO_4

BU LILLE

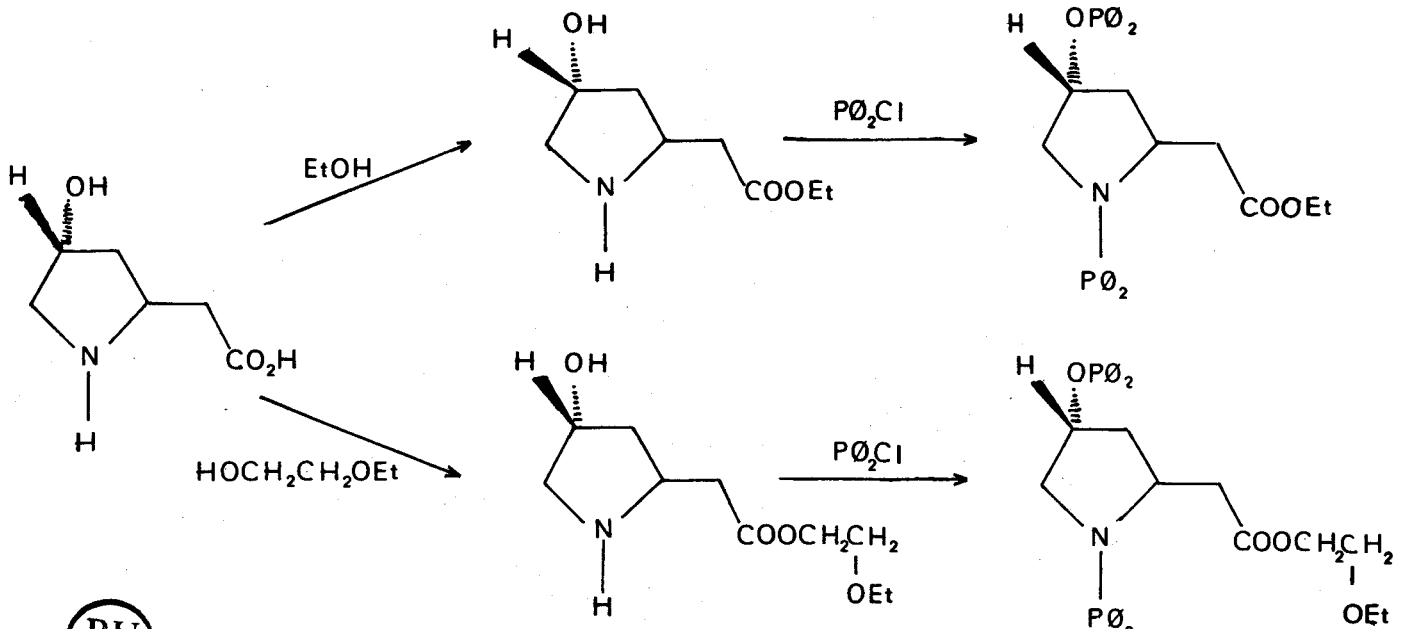
TABLEAU II : Coordinats aminophosphine—phosphinites mixtes tridentates.
RMN ^{31}P.

AMINO-ACIDE	COORDINATS	RMN ^{31}P (*) δ (P-O)	δ (P-N)
Thréonine	THREOPHOS 	114,00 111,5	64,6
Asparagine	ASPARAPHOS 	114,00 111,7	57,5
Glutamique	GLUTAPHOS 	113,8 111	58,6
Tryptophane	TRYPTOPHOS 	113,5	59,1 16,8

(*) solvant $CDCl_3$. Référence H_3PO_4

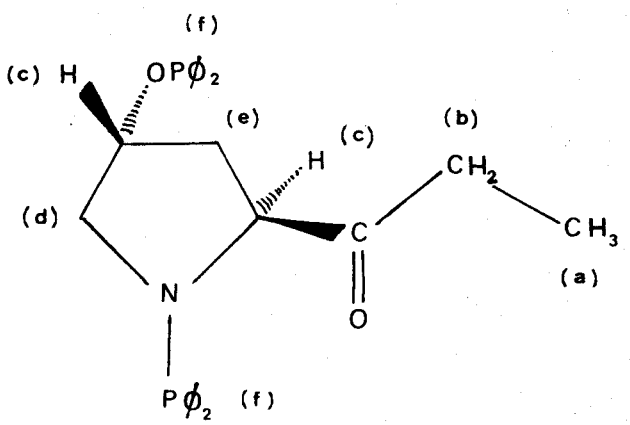
BU LILLE

De la même manière les ligands dérivant de l'HYDROXYPROLINE ont été préparés par phosphinylation de l'amino-acide après estérification de la fonction carboxylique avec l'alcool éthylique ou avec l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol.



BU LILLE

RMN ^{1}H
======



δ (ppm/TMS)		Multiplicité
δ a	0,9	t, 3 H
δ b	3,92	q, 2 H
δ c	4,48	m, 2 H
δ d	2,14	m, 2 H
δ e	2,50	m, 2 H
δ f	7,1 - 7,5	m,20 H

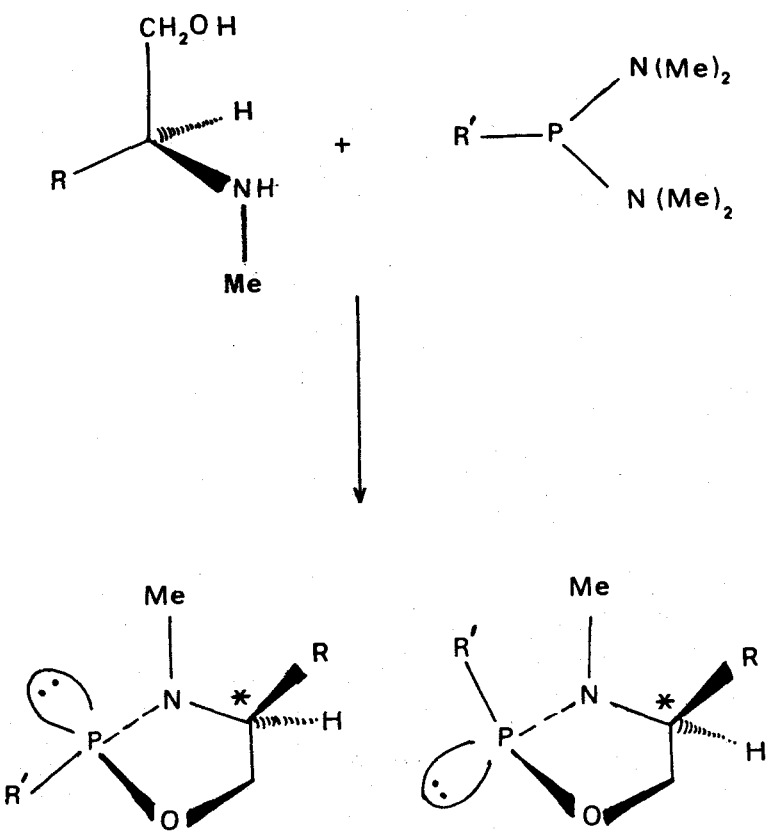
RMN ^{31}P
=======

δ (P-N) = 46,63 ppm

δ (P-O) = 108,80 ppm

Une deuxième série de ligands optiquement actifs portant le centre d'asymétrie sur l'atome de phosphore a été synthétisée (*).

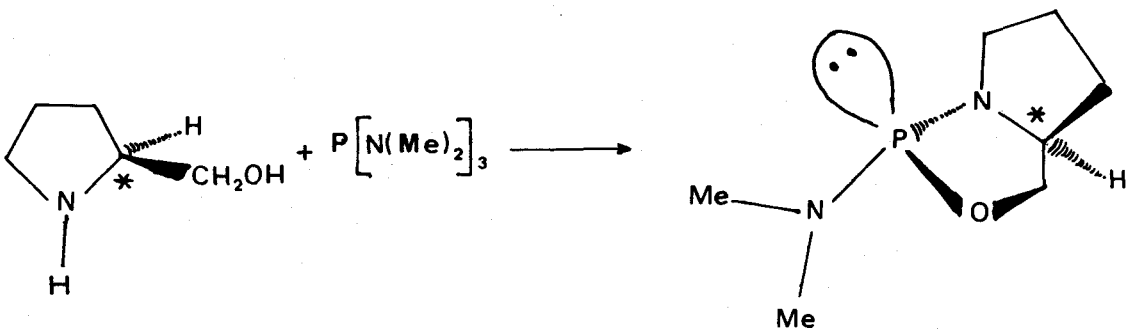
La réaction d'échange entre les amino-alcools et la trisdiméthylaminophosphine ou les R- (alkyl ou aryl) bisdiméthylaminophosphines conduit à des hétérocycles phosphorés avec de bons rendements (80-90 %). Ces réactions permettent la synthèse de deux diastéréoisomères chiraux dont les proportions dépendent de la structure des amino-alcools de départ.



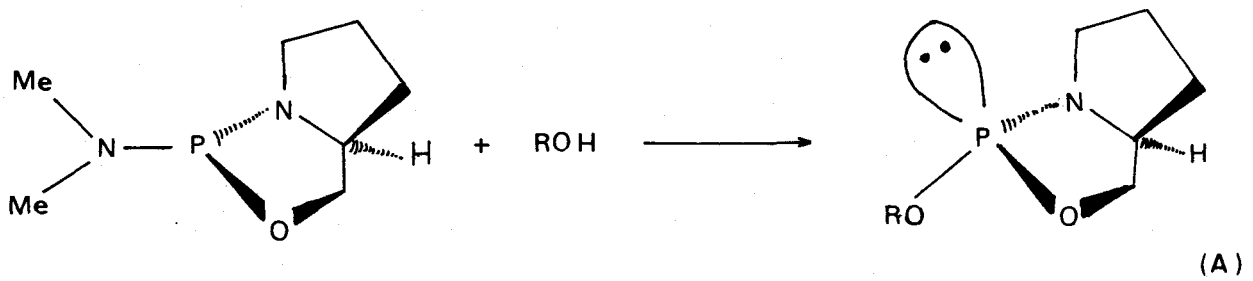
où R = CH_3 (alanine), Ø (Ø glycine), $ØCH_2$(Ø alanine), $CH_3SCH_2H_2$ (méthionine), $(CH_3)_2$ CH (valine), ...

R' = CH_3, $N(CH_3)_2$, Ø, $OØ(OCH_3)$, ...

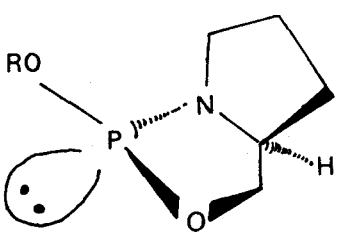
Dans le cas du prolinol, la réaction d'échange avec la trisdiméthylaminophosphine ne produit qu'un seul diastéréoisomère. Cette synthèse permet l'accès aux ligands phosphorés hétéroatomiques portant aussi la chiralité au niveau de l'atome de phosphore.



Les diméthylamino -2 oxazaphospholannes-1,3,2 sont des substrats intéressants du fait des réactions d'échange se produisant entre les alcools ou les phénols et le groupement diméthylamino extracyclique. Ces réactions se font en d'excellents rendements (85/95 %).



(A)



(B)

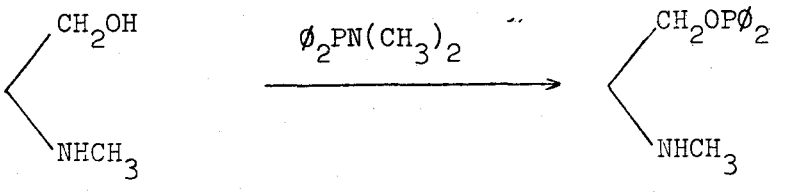
Un mélange de diastéréoisomères (A) et (B) est obtenu selon la nature des alcools ou phénols assurant l'échange. A partir de cette voie on peut introduire différents substituants volumineux présentant une énantiosélectivité plus grande en vinyl-4 cyclohexène dans la réaction de cyclodimérisation du butadiène.

(*) Ce travail a été effectué dans le laboratoire de l'Ecole de Chimie de Marseille par G. BUONO et son équipe.

b) Coordinats aminophosphinites : "ligands NH" :

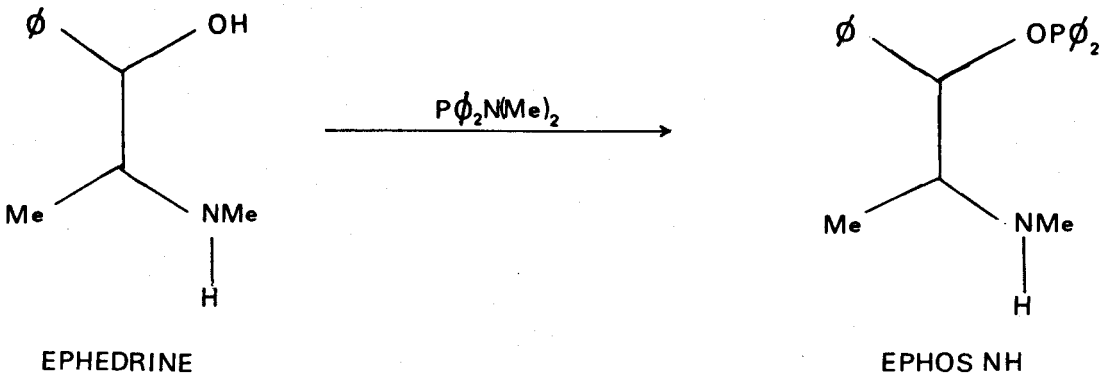
Ce nouveau type de ligand découvert lors de l'étude des coordinats mixtes et encore appelé "ligand NH" est synthétisé par action de la diméthylaminodiphénylphosphine sur un amino-alcool optiquement actif ou non.
La diméthylaminodiphénylphosphine est elle-même préparée à partir de chlorodiphénylphosphine et de diméthylamine.

$$\emptyset_2PCl + 2\ HN(CH_3)_2 \xrightarrow[-\ 10°C]{\text{éther anhydre}} \emptyset_2PN(CH_3)_2 + Cl^-H_2\overset{+}{N}(CH_3)_2$$



La plus faible réactivité de $\emptyset_2PN(CH_3)_2$ vis à vis des amino-alcools permet de conserver l'intégrité de la fonction amine II^{aire}.
L'"hydrogène proton" ainsi sauvegardé et libéré dans le milieu réactionnel lors de la catalyse de dimérisation linéaire des diènes-1,3 est à la base de la formation sélective des octatriènes.

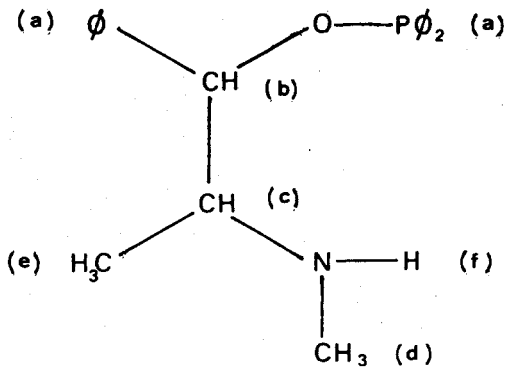
L'EPHOS NH obtenue à partir de l'EPHEDRINE a été de loin le ligand le plus étudié en catalyse. Deux autres ligands obtenus à partir du PROLINOL et du GLYCINOL ont également fait l'objet d'une attention particulière.



EPHEDRINE — EPHOS NH

BU LILLE

RMN H^1
=======



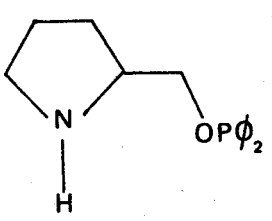
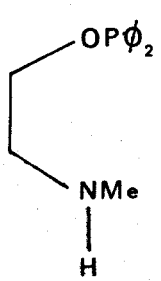
δ(ppm/TMS)		Multiplicité
δ (a)	7,27	m, 15 H
δ (b)	4,9	q, 1 H
δ (c)	2,82	m, 1 H
δ (d)	2,23	s, 3 H
δ (e)	0,98	d, 3 H
δ (f)	1,59	s, 1 H

RMN ^{31}P : δ (P-O) = 113,5 ppm / H_3PO_4
========

RMN ^{13}C
========

	δ (ppm / TMS)
(a)	127 - 132 (m)
(b)	84,08 (d) ^{2}J = 19,5 Hz
(c)	60,73 (d) ^{3}J = 6,15 Hz
(d)	33,68 (s)
(e)	15,206 (s)

BU LILLE

Coordinat	RMN ^{31}P	RMN ^{1}H
PROLIPHOS NH 	112,96	1,70 (4H) 1,70 (1H) 2,85 (1H) 3,1 (2H) 3,7 (2H) 7,4 (10H)
GLYPHOS NH 	113,147	1,31 (1H) 2,3 (3H) 2,74 (2H) 3,7 (2H) 7,3 (10H)

les spectres de RMN sont donnés par rapport à H_3PO_4 (référence externe) pour ^{31}P et par rapport au TMS (référence interne) pour ^{1}H et ^{13}C.

D'autres ligands NH ont également été synthétisés : VALIPHOS-NH à partir de VALINE et ETHANOL-AMINOPHOS-NH_2 à partir d'ETHANOL-AMINE mais ils n'ont pas fait l'objet d'études développées en catalyse organométallique.

IV - COMPLEXES CATALYTIQUES A BASE DE NICKEL

Les complexes organométalliques mis en oeuvre dans toutes les réactions catalytiques de dimérisation ou de codimérisation qu'elles soient asymétriques ou non résultent toujours de l'association d'un nickel zérovalent avec des coordinats L donneurs de 2 électrons. Ces espèces conduisent à des entités à 12 électrons ("NiL") ou à 14 électrons ("NiL_2") stabilisées transitoirement par des molécules de dioléfines-1,3. Elles sont généralement synthétisées par réduction d'un sel métallique bivalent.

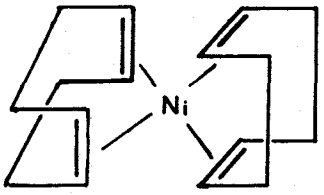
Le nickel zérovalent nécessaire au départ de la réaction catalytique peut être introduit sous cette forme ou directement généré in situ à partir du sel de nickel bivalent.

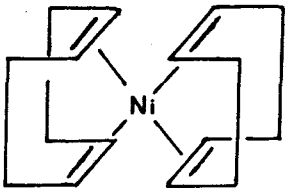
1 - Préparation du nickel zérovalent :

La principale source de nickel "zéro" utilisé provient du bis cyclooctadiène-1,5 nickel. Ce dernier est synthétisé par action de composés organoaluminiques ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$) ou métalliques (Mn) sur différents sels de nickel en présence de cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5).

$$NiBr_2 + Mn \xrightarrow[\text{Diméthoxyéthane}]{\text{COD-1,5, -5°C}} Ni(COD)_2 + MnBr_2$$

$$Ni(acac)_2 + 2\ AlEt_3 \xrightarrow[\text{toluène}]{\text{COD-1,5, -10°C}} Ni(COD)_2 + AlEt_2(acac) + (C_2H_4, C_2H_6)$$





On conçoit l'intérêt de la préparation de ce produit en tant que précurseur catalytique des réactions de dimérisation et de codimérisation : à ce stade l'action d'un coordinat L peut déplacer aisément le cycloocta-diène-1,5 pour conduire à l'espèce active désirée qui, en présence des substrats spécifiques, conduira aux dimères, cyclodimères et codimères.

2 - Génération in situ :

De la même façon, elle se fait généralement par réduction chimique du nickel acétylacétonate en milieu toluénique ou éthéré. L'action in situ de réducteurs du type $AlEt_3$, $AlLiH_4$ ou $NaBH_4$ permet au nickel zérovalent formé d'entrer directement en catalyse en présence des coordinats et des substrats spécifiques de la réaction.

$$Ni(acac)_2 \text{ anhydre} + AlEt_3 \xrightarrow{xL} \text{"}NiL_x\text{"} + AlEt_2(acac)_2$$

Il est fort probable que l'environnement autour du nickel soit sensiblement différent de par la présence des produits de décomposition du réducteur organométallique.

De ce fait, et par souci de simplicité, on recourra à cette méthode pour comparaison ou lorsque l'utilisation du $Ni(COD)_2$ peut être génante.

3 - Autre approche :

Des synthèses de précurseurs et d'espèces catalytiques ont été entreprises. Les résultats positifs obtenus ont montré qu'il est possible d'isoler des complexes précurseurs directs de la catalyse par mise en contact de nickel zérovalent, de coordinat et de dioléfines-1,3. Un développement de cette étude sera entrepris dans les chapitres suivants.

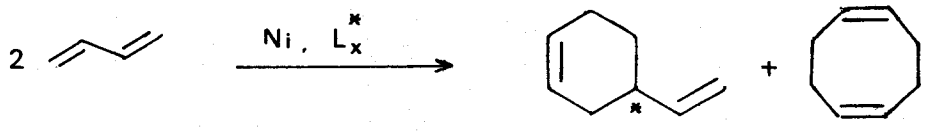
Quel que soit le mode de préparation, il faut savoir qu'à l'état libre le nickel nu précipite aussitôt sous forme de poudre métallique inactive en catalyse. Il est donc toujours préparé en présence de coordinats spécifiques ou non des réactions étudiées.

V - REACTIONS DES DIENES-1,3 ET DES OLEFINES

Sous ce vocable sont regroupées toutes les réactions mettant en jeu des oléfines et des dienes conjugués à savoir : les cyclodimérisations, dimérisations linéaires, télomérisations et codimérisations.

1 - Cyclodimérisation asymétrique du butadiène-1,3 :

Cette réaction conduit principalement à la formation de vinyl-4-cyclohexène (VCH-1,4) et de cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5) où seul le VCH-1,4 présente un centre d'asymétrie.



Les coordinats optiquement actifs bidentates ou tridentates du type aminophosphine-phosphinite mixte (APPM) sont mis en jeu dans cette catalyse.

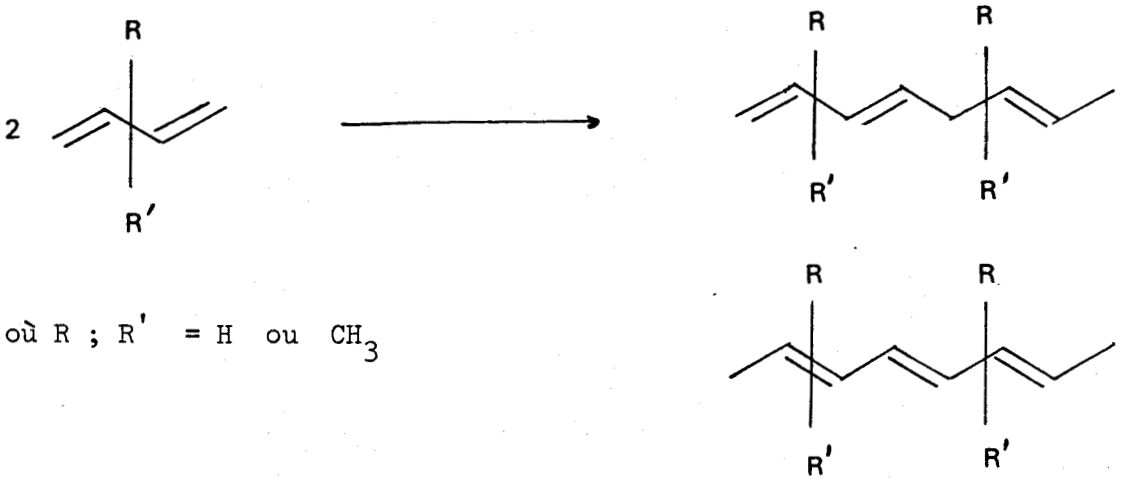
Le protocole expérimental suivant a toujours été adopté :

Dans un tube en verre équipé d'un joint torique en téflon et d'une entrée d'azote, on introduit sous flux d'atmosphère inerte le coordinat APPM et le $Ni(COD-1,5)_2$.

Après refroidissement du tube, on ajoute par l'intermédiaire d'un tube de transfert en acier inoxydable, une solution contenant l'étalon de chromatographie, le solvant et le butadiène-1,3. Le tube réactionnel fermé est alors introduit dans un bain thermostaté à 40°C et mis sous agitation magnétique. Des prises d'échantillons périodiques, effectuées après refroidissement du tube, permettent de suivre l'évolution de la réaction.

2 - Dimérisation linéaire des diènes-1,3 :

Ce nouveau type de réaction, peu développé jusqu'alors dans la chimie du nickel, a été trés étudié grâce à la découverte des ligands-NH. Cette réaction conduit essentiellement à la formation d'octatriènes linéaires.

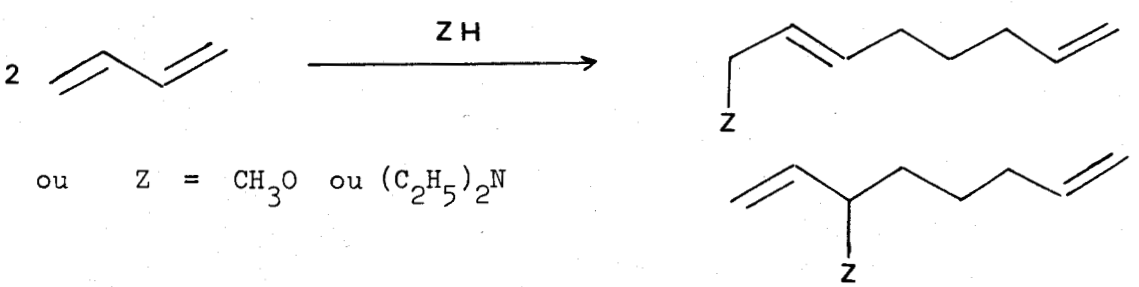


où R ; R' = H ou CH_3

Le protocole expérimental précédent a également toujours été adopté. Les températures utilisées varient toutefois entre -30°C et + 80°C.

3 - Télomérisation du butadiène-1,3 :

Cette réaction est effectuée après ajout d'un système protonique du type ZH aux réactions précédentes. On aboutit cette fois aux dimères fonctionnalisés.

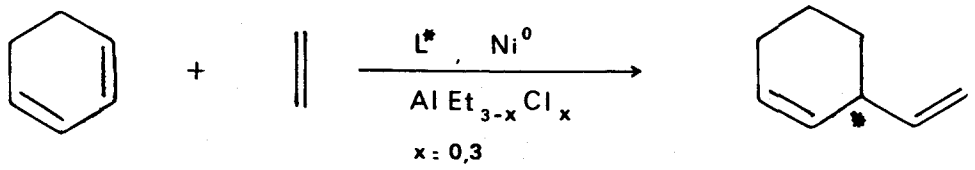


ou Z = CH_3O ou $(C_2H_5)_2N$

La température réactionnelle a toujours été de 60°C.

4 - Codimérisation asymétrique diène-oléfine :

Cette réaction, déjà étudiée au laboratoire [80], a été reprise aux fins d'améliorer les excès énantiomériques des codimères formés grâce aux nouveaux ligands chiraux du type APPM.



Tous les tests catalytiques ont été effectués selon le protocole suivant :

Dans un autoclave en acier inoxydable de 320 cm^3 de capacité on introduit successivement et sous azote :

- Une solution contenant le coordinat APPM et le $Ni(COD)_2$ dans le solvant,
- Une solution contenant le dérivé organoaluminique dans le solvant. On ajoute ensuite le diène-1,3. L'autoclave est alors fermé et chargé en oléfine à une pression correspondant à la stoechiométrie. Le bain thermostaté et l'agitation sont alors mis en route, en même temps que le chronomètre. Des prises d'échantillons passés en chromatographie phase gazeuse permettent de suivre l'évolution de la réaction au cours du temps. La réaction est également contrôlée par évolution de la pression.

5 - Analyse des produits des réactions :

a) Traitement du milieu réactionnel :

Quel que soit le type de réaction étudiée des prises d'échantillons périodiques sont effectuées et analysées par chromatographie en phase gazeuse en cours de manipulation.
En fin de réaction le tube réactionnel ou le réacteur est refroidi et son contenu est filtré sur silice. On récupère une solution limpide et incolore qui peut être distillée ou analysée directement en polarimétrie.

b) Analyse des produits de la réaction :

L'introduction d'une quantité rigoureusement connue d'étalon interne permet de chiffrer avec précision les quantités de produits formés. Les chromatographies en phase vapeur des prises d'échantillons sont effectuées sur colonne capillaire garnie de Carbowax. Les chromatogrammes obtenus, directement exploités par un intégrateur calculateur préalablement étalonné, donnent directement les compositions massiques du mélange réactionnel. On obtient ainsi, en faisant abstraction du solvant et de l'étalon, les sélectivités des différents dimères formés.

La solution obtenue après réaction est rectifiée sur colonne de distillation à bande tournante. Les dimères sont ensuite récupérés avec une très bonne pureté après séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse.

VI - STEREOCHIMIE ET ACTIVITE OPTIQUE

1 - Rappels sur l'asymétrie :

La règle de CAHN INGOLD et PRELOG permet de déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique. Les différents substituants autour du C asymétrique sont classés dans un certain ordre de priorité en fonction des critères suivants :

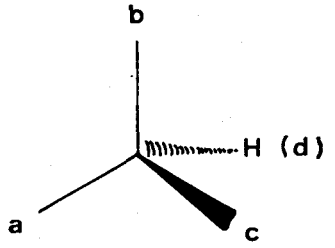
- Nature de l'atome lié au carbone asymétrique : les atomes les plus lourds ont priorité.

- Si les atomes liés au carbone sont identiques, la règle précédente s'applique aux substituants portés par ces atomes.

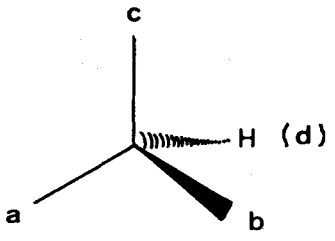
- Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples.

Si un observateur placé dans la direction et le sens C⟶d voit la séquence des substituants a, b, c classés du plus lourd au plus léger

dans le sens des aiguilles d'une montre, la molécule possède la configuration R, dans le sens contraire la configuration est S.



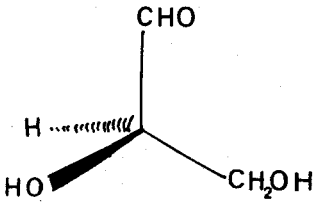
R



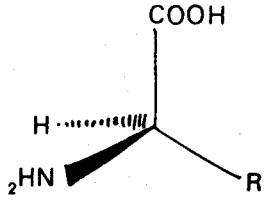
S

2 - Acides aminés et coordinats APPM :

Tous les coordinats APPM utilisés dans les réactions catalytiques asymétriques dérivent des amino-acides naturels. Ces acides aminés sont classés par convention en deux séries, une forme D et une forme L définies arbitrairement à partir de l'aldéhyde D (+) glycérique.

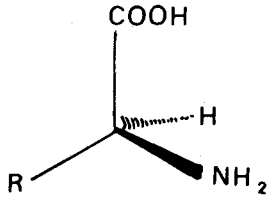


Aldéhyde D(+) Glycérique



D

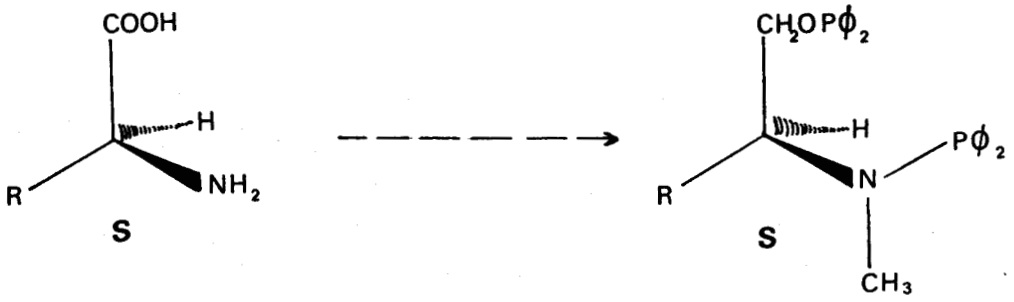
Acide aminé



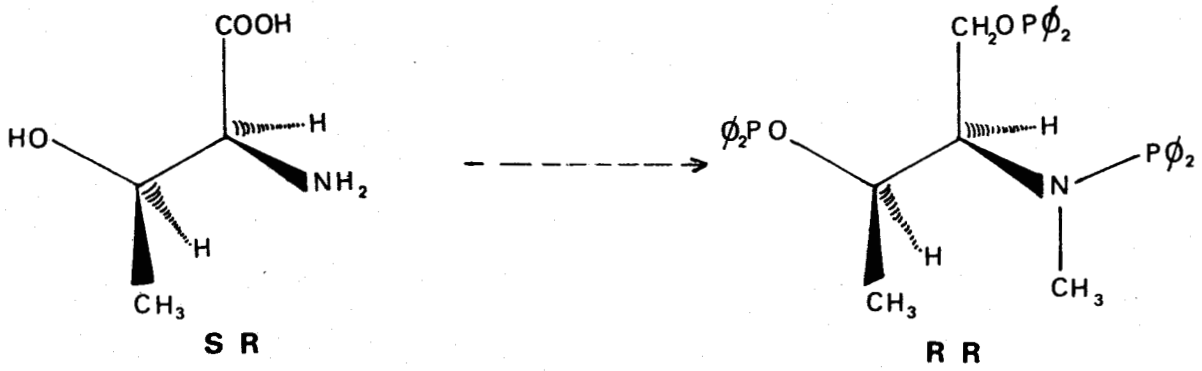
L

Les acides aminés naturels isolés à partir des protéines appartiennent tous à la série L. De plus le C asymétrique possède la configuration S, tout au moins lorsque le groupement R est du type alkyl ou aryl.

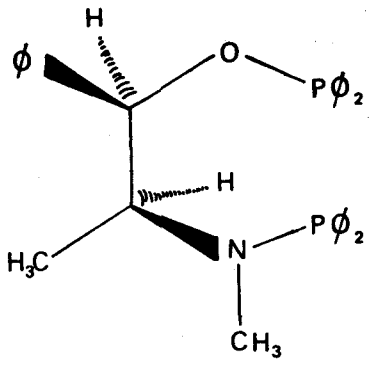
Si on applique la règle énoncée ci-dessus on remarque que tous les coordinats aminophosphine-phosphinites mixtes issus des acides aminés naturels (L) possèdent également la configuration S sur le C asymétrique en α du groupement aminophosphine,



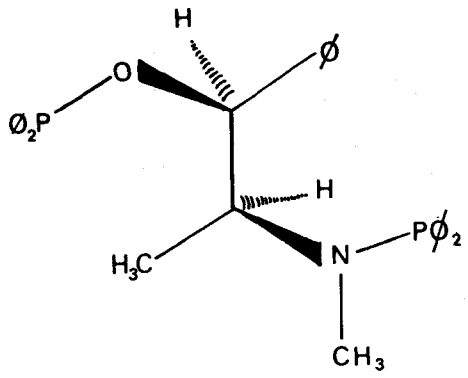
sauf dans le cas de la THREONINE, R = $CH(OH)CH_3$, ou la configuration S,R de la L-THREONINE naturelle devient R,R sur le coordinat.



Les différentes EPHOS obtenues à partir des diastéréoisomères de l'EPHEDRINE gardent la configuration de l'amino-alcool.

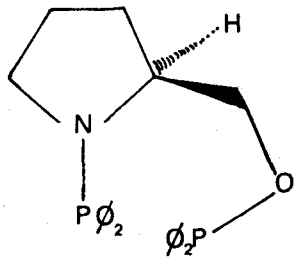


L. EPHOS (R.S)
(de même D. EPHOS S,R)



ψ (+) EPHOS (S,S)
(de même ψ (-) EPHOS R,R)

Il en va de même pour la PROLIPHOS dérivant de la L-PROLINE.



PROLIPHOS (S)

3 - Pureté optique et pouvoir rotatoire :

Toute molécule chirale traversée par un faisceau de lumière polarisée plan (raie D du sodium) provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière. Si la rotation a lieu vers la droite le composé est dit dextrogyre (+) ou (d) et lévogyre (-) ou (l) si elle s'effectue vers la gauche. C'est cette propriété qui est utilisée et qui détermine le pouvoir rotatoire d'une molécule optiquement active. Le mélange équimolaire des deux forme un racémique optiquement inactif (±) ou (d,l). La mesure du

pouvoir rotatoire α_D permet de définir la pureté optique (P.O.) ou excès énantiomérique (e.e.) du produit et ainsi de déterminer les proportions relatives de chacun des isomères optiques.

$$\alpha_D = \frac{\alpha \text{ lu (échantillon)}}{C\ (g/cm^3) \times 1\ (dm)} \quad ; \quad P.O._{(\%)} = \frac{\alpha_D}{\alpha^\circ_D} \times 100$$

où α°_D est le pouvoir rotatoire de l'isomère d ou l optiquement pur. Comme le pouvoir rotatoire dépend de la température, chaque valeur de α_D est donnée avec la température de mesure.

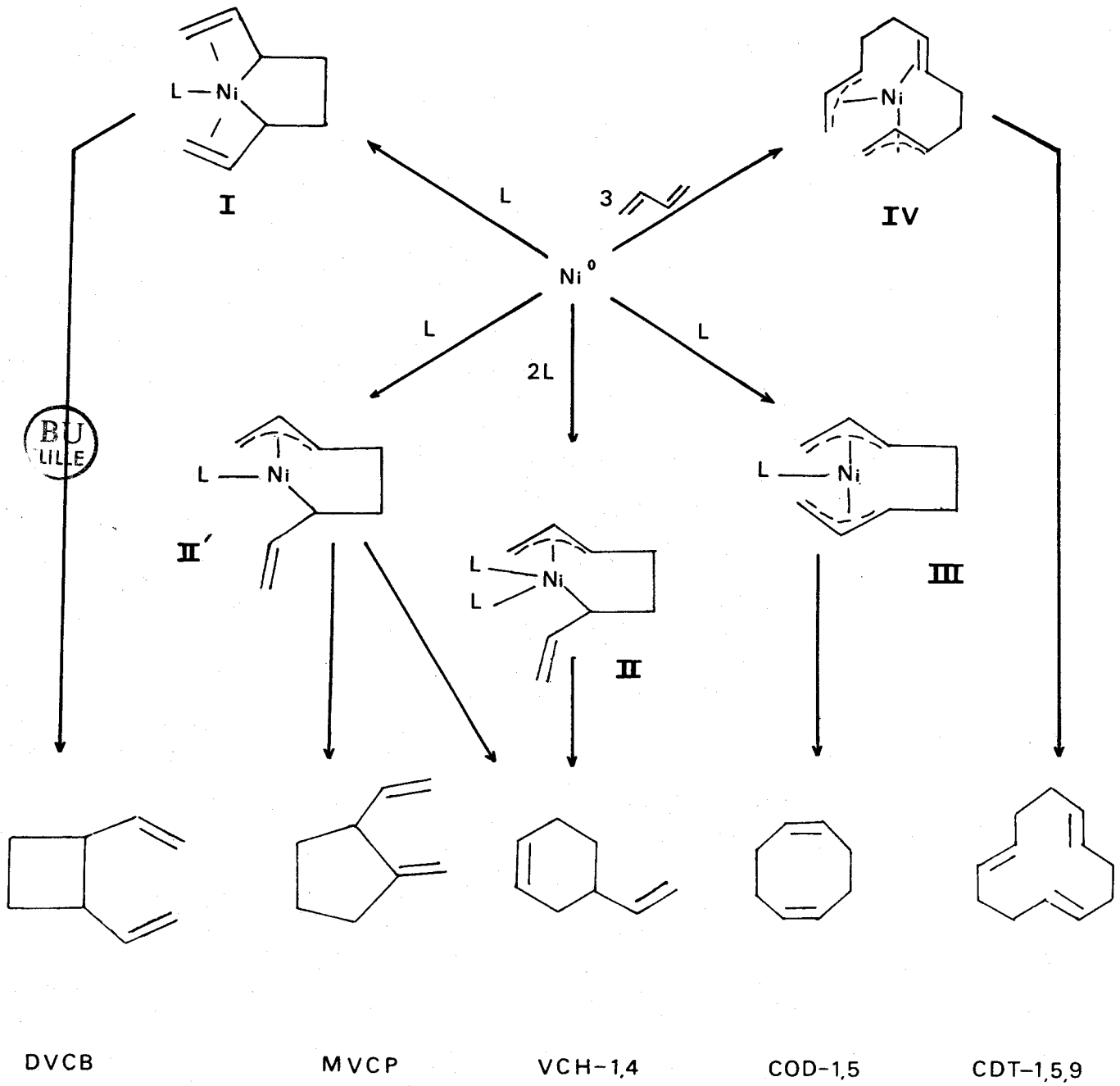
Les mesures du pouvoir rotatoire du vinyl-4 cyclohexène (VCH-1,4) dans le cadre de la cyclodimérisation du butadiène ou du vinyl-3 cyclohexène (VCH-1,3) obtenu en codimérisant le cyclohexadiène-1,3 et l'éthylène sont effectuées sur un polarimètre PERKIN-ELMER-241 dans une cuve de 10 cm de longueur, le produit étant pur ou en solution toluénique. On utilise généralement la raie D du sodium de longueur d'onde λ = 588,995 mm. Les solutions mesurées sont maintenues le plus souvent à 20 ou 21°C.

La pureté optique (P.O.) est calculée à partir du pouvoir rotatoire α°_D de l'isomère optique d ou l pur. Ces valeurs sont reportées dans la littérature (VCH-1,4) ou calculées au laboratoire (VCH-1,3).

IV

CYCLODIMERISATION ASYMETRIQUE DU BUTADIENE

Figure 3 : Cyclodimérisation du butadiène catalysée par $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ + x L - (x = 0,1,2)

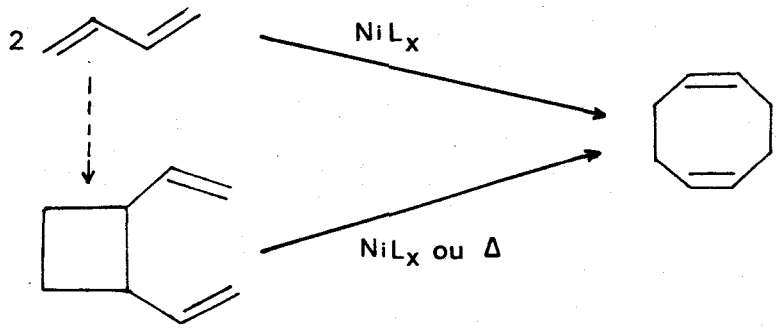


BU LILLE

I - INTRODUCTION

La réaction de cyclodimérisation du butadiène a été abondamment étudiée par nombre d'équipes depuis la découverte par WILKE [3,4,5] de l'activité catalytique particulière des complexes du nickel zérovalent. Cette réaction, en présence de coordinats phosphines ou phosphites, donne lieu en général à la formation d'un mélange de divinyl cyclobutane-1,2 (DVCB), vinyl-4 cyclohexène (VCH-1,4) et cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5). Dans certains cas, en particulier lorsque le rapport molaire entre le ligand et le nickel est inférieur à 1, la réaction donne lieu à la formation d'un cyclotrimère, le cyclododécatriène-1,5,9 (CDT-1,5,9), issu d'une catalyse par le nickel zérovalent seul (fig. 3).

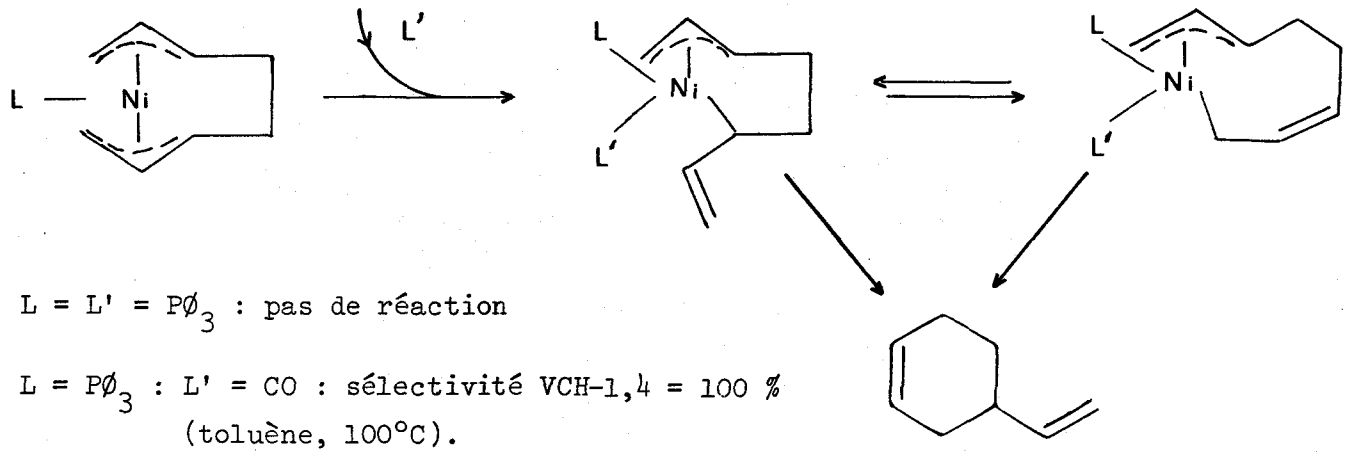
Le vinyl-4 cyclohexène et le cyclootadiène-1,5 sont formés majoritairement,mais sous certaines conditions réactionnelles le cis divinyl cyclobutane peut-être formé. Les quantités de ce produit sont très dépendantes du taux de conversion en butadiène, mais peuvent représenter jusque 40 % de la sélectivité en dimères à 85 % de conversion. Le COD-1,5 peut-être formé directement à partir du butadiène ou par réarrangement de COPE à partir du DVCB [10].



Les sélectivités en COD-1,5 et VCH-1,4 sont très dépendantes de la nature du ligand attaché sur l'atome de nickel. La figure 3 montre deux voies réactionnelles possibles. Le COD-1,5 et le DVCB sont formés à partir d'une forme bis π allyle (I-III)alors que le-VCH-1,4 est issu d'un intermédiaire σ, π allyl (II,II'). De par leur bon caractère électronique donneur les phosphines favorisent la forme σ π allyle, alors que les phosphites ayant un comportement plus acide conduisent préférentiellement à la forme bis π allyle.

Il est donc possible d'exercer un certain contrôle de la réaction par le choix du ligand. En présence de tricyclohéxyl phosphine le mélange réactionnel contient 40 % de VCH-1,4 alors que 95 % de COD-1,5 sont obtenus avec le tribiphénylyl phosphite [8].

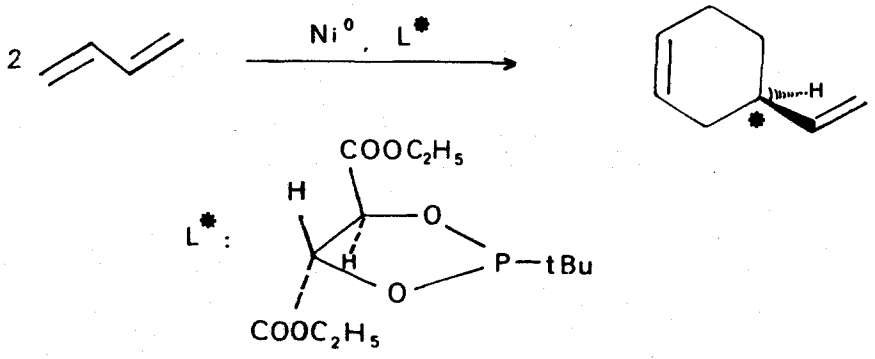
De la même manière, la formation sélective de VCH-1,4 peut être favorisée lorsque la solution est traitée en présence d'un excès de ligand ou avec un deuxième coordinat. Dans ce cas, ce ligand transforme une des liaisons π allyle en liaison σ allyle, bloquant en même temps un site de coordination. On obtient alors une entité catalytique à 18 électrons qui conduit à la formation quasi-sélective de vinyl-4 cyclohexène.



L = L' = $P\emptyset_3$: pas de réaction

L = $P\emptyset_3$: L' = CO : sélectivité VCH-1,4 = 100 %
(toluène, 100°C).

Parce que le butadiène est d'un accès facile et peu couteux la synthèse asymétrique du VCH-1,4 présente un grand intérêt comparativement à celle du VCH-1,3 qui nécessite la préparation préalable du cyclohexadiène-1,3 (Chapitre V). Récemment [26,29] des phosphines et phosphinites chirales ont été utilisées ; il a été reporté un enrichissement énantiomérique de 35 % sur le VCH-1,4 en utilisant comme ligand le t-butyl-2 dicarbéthoxy-4,5 dioxaphospholane-1,3,2:



La variation de l'induction asymétrique dépend essentiellement de la structure du ligand, de son rapport molaire avec le nickel et surtout de la température réactionnelle. Avec le système réactionnel de l'équation précédente des écarts de 16° entre 20° C et 100° C sont observés sur la valeur du pouvoir rotatoire du VCH-1,4.

Dans l'étude qui va suivre nous nous sommes principalement intéressés à la structure du coordinat optiquement actif, la variation des autres paramètres ne constituera qu'une optimisation des résultats sur le meilleur ligand obtenu dans les conditions standards.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

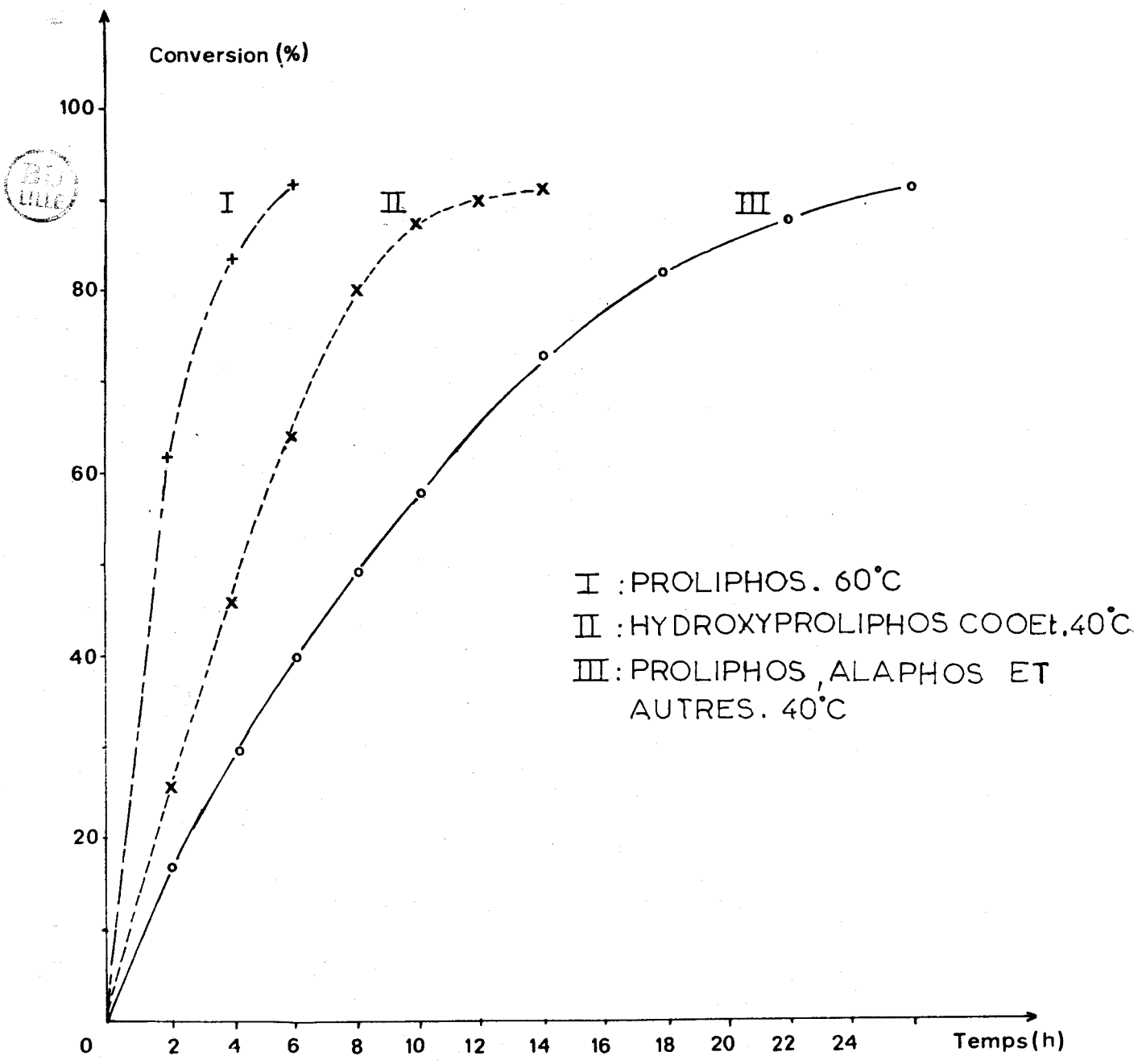
1 - Déroulement d'une cyclodimérisation :

Les réactions suivantes sont menées à 40°C ou 60°C. L'évolution de la conversion est contrôlée au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une référence interne. La conversion globale en butadiène est déterminée d'après les masses de cyclodimères et éventuellement cyclotrimères formés. Les valeurs spectroscopiques relatives à l'identification des cyclodimères sont données en ANNEXE 1.

Les produits de la réaction sont essentiellement le VCH-1,4 et le COD-1,5. Toutefois, bien que leurs sélectivités internes varient peu au cours du temps, ces valeurs peuvent être très différentes suivant le coordinat utilisé (Tableaux III, IV, V). Des rendements chimiques en VCH-1,4 inférieurs à 35 % avec les EPHOS atteignent jusque 65 % avec le ligand ISOLEUCIPHOS.

Les cinétiques peuvent également être très différentes ; des conversions de 90 % sont obtenues pour des temps réactionnels variant entre 13 heures et 25 heures à 40°C. La figure 4 montre l'allure générale de l'évolution de la conversion en butadiène pour quelques ligands types.

Figure 4 - Cyclodimérisation asymétrique.
Evolution de la conversion en butadiène
Ni/L/butadiène = 1/1/ 50 à 70 ; T° = 40°C.



Hormis les coordinats dérivant de l'HYDROXYPROLINE (II), une réaction se déroulant dans les conditions standards décrites évolue selon la courbe III. Comparativement une réaction effectuée à 60 °C dans les mêmes conditions (courbe I) montre l'effet bénéfique de l'augmentation de température puisque l'on passe d'un temps réactionnel de 24 h à 6 h de 40° C à 60° C.

D'autre part, la sélectivité en cis divinyl-1,2 cyclobutane (DVCB), très dépendante de la concentration en butadiène, peut être importante notamment dans le première phase de la réaction (conversion $<$ 50 %) mais devient généralement faible lorsque la conversion atteint 95 % et nulle à 100 %.

Ceci a également pu être montré en utilisant le ligand tris (2-biphénylyl) phosphite, où il est observé que le DVCB initialement formé évolue vers le COD-1,5 [10].

Conversion butadiène	DVCB	VCH-1,4	COD-1,5
30 %	36 %	2 %	61 %
85 %	36 %	2 %	61 %
95 %	14 %	2,2 %	83 %
100 %	0 %	2,4 %	97 %

L'isomérisation catalytique du DVCB-1,2 en COD-1,5 se déroule avec la même espèce catalytique de cyclodimérisation ; en effet RICHTER a pu former le VCH-1,4 soit à partir du butadiène soit directement au départ de DVCB-1,2 [29].

Enfin, quelques réactions poursuivies jusqu'à disparition totale du butadiène ont montré que dans cette phase très lente le cyclododécatriène-1,5,9 apparait en quantités plus importantes en même temps que des produits plus lourds non identifiés (oligomères supérieurs).

2 - Cyclodimérisation asymétrique :

Les réactions sont généralement stoppées dès qu'une conversion en butadiène de 90 % est atteinte ; au delà la réaction est très lente et les risques de racémisation sont alors accrus.

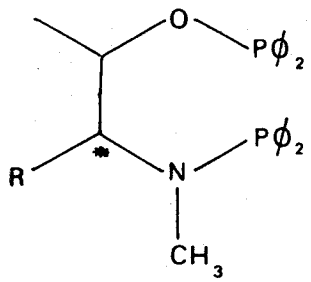
La pureté optique du vinyl-4 cyclohexène obtenu est définie soit directement en mesurant l'activité optique de la solution soit après récupération par distillation et chromatographie préparative du VCH-1,4 pur ou d'un mélange VCH-1,4 - solvant. Dans ce cas la concentration en substance optiquement active est déterminée au moyen d'une courbe d'étalonnage (concentration en VCH-1,4 (g/cm^3) = f (surface VCH-1,4 / surface solvant)).

Les résultats expérimentaux reportés dans les tableaux III,IV,V donnent le temps réactionnel au bout duquel 90 % du butadiène est transformé la sélectivité en produits ainsi que la configuration absolue et l'excès énantiomérique du VCH-1,4 obtenu. Ce dernier est calculé à partir du α_D = + 77 ° du R (+) vinyl-4 cyclohexène reporté dans la littérature (26,29).

Les coordinats optiquement actifs aminophosphines-phosphinites mixtes utilisés sont bidentates ou tridentates et peuvent présenter un ou deux centres d'asymétrie (EPHOS, ISOLEUCIPHOS, THREOPHOS).

a) Coordinats bidentates :

Tous les coordinats bidentates aminophosphines-phosphinites mixtes (APPM) dérivent du même modèle, la chiralité étant toujours portée sur le carbone en α du groupement aminophosphine :

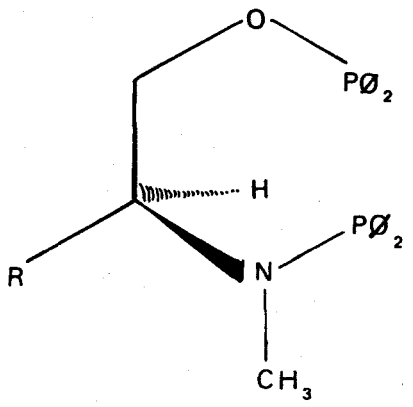


Alors que l'ISOLEUCIPHOS (R = $C_2H_5(CH_3)CH$ -) possède un deuxième centre de chiralité en β, les EPHOS présentent la particularité de posséder un carbone asymétrique à proximité de chacun des 2 groupes chelatants et qui, a priori, en font un ligand de choix dans la synthèse catalytique de composés chiraux.

D'autre part tous les ligands possèdent la configuration S, sauf la PHENYL GLYPHOS provenant de l'amino-acide non naturel R, ainsi que les EPHOS dont les diastéréoisomères étudiés sont R,S (L EPHOS) ou S,S (ψ(+) EPHOS).

Les tableaux III et IV montrent les excès énantiomériques obtenus sur le vinyl-4 cyclohexène. On peut remarquer, au premier abord, que les valeurs restent faibles et ne dépassent jamais 30 %. Mais il apparait très nettement que la configuration absolue du VCH-1,4 optiquement actif obtenu correspond TOUJOURS à celle du ligand de départ.

Le tableau III montre également l'évolution de la valeur du pouvoir rotatoire lorsque l'encombrement stérique des substituants du carbone asymétrique augmente.



R = CH_3, Ø , CH_2 Ø, $CH(CH_3)_2$,

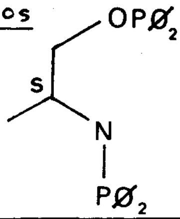
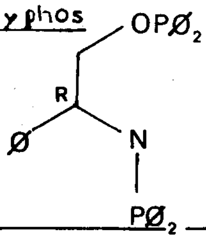
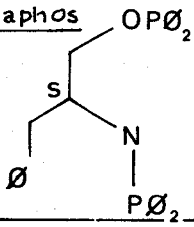
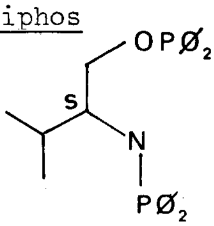
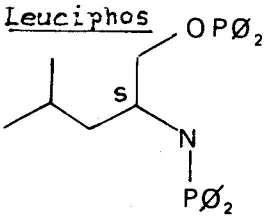
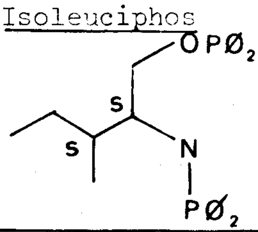
$CH_2CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)C_2H_5$

Le rendement optique augmente normalement lorsque la taille du substituant devient plus importante et passe de 9 % lorsque R = méthyl à 23 % avec le groupement isobutyl.

La LEUCIPHOS et l'ISOLEUCIPHOS apparaissent comme les APPM bidentates les plus performantes. Néanmoins le deuxième carbone asymétrique de l'ISOLEUCIPHOS, probablement trop éloigné du phosphore et donc du centre catalytique, ne semble pas venir renforcer l'induction asymétrique du centre

Tableau III : Cyclodimérisation asymétrique du butadiène.

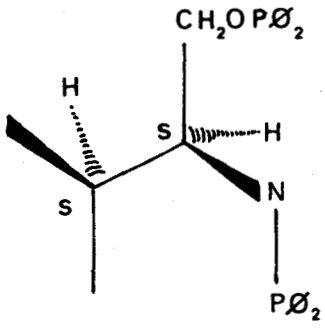
[NiCOD$_2$] / [L] = 1 , [butadiène] / [Ni] = 50 à 70 Toluène, 40°C.

Coordinat	temps* (h)	DVCB	OCT-1,3,6	VCH-1,4	COD-1,5	CDT-1,5,9	P.O VCH-1,4
Alaphos 	24	2,50	4,30	51,70	30,00	11,50	S (-) 9,00 %
Ø Glyphos 	25	1,50	12,50	47,00	29,50	9,50	R (+) 15,00 %
Ø Alaphos 	22	2,20	32,80	45,00	16,50	3,50	S (-) 15,10 %
Valiphos 	22	4,50	5,00	62,50	25,50	2,50	S (-) 12,50 %
Leuciphos 	22	1,30	15,20	52,00	22,50	9,00	S (-) 23,00 %
Isoleuciphos 	24	13,00	0,30	73,50	12,50	0,70	S (-) 22,50 %

* Conversion 90 %

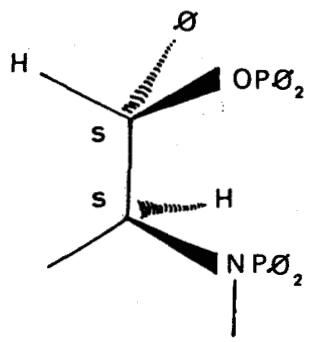
BU LILLE

chiral principal et de ce fait les rendements optiques sont identiques à ceux obtenus avec la LEUCIPHOS.

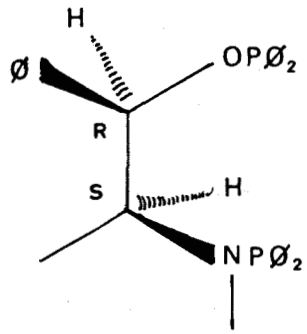


ISOLEUCIPHOS (S,S)
(venant de la L. ISOLEUCINE S,S)

Par contre les deux carbones asymétriques de la Ψ (+) EPHOS, de configuration (S,S) plus proches du centre réactionnel conduisent à une induction asymétrique plus importante (29 %) (Tableau IV).



Ψ (+) EPHOS (S,S)



L - EPHOS (R,S)

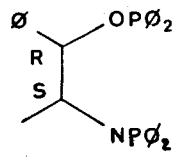
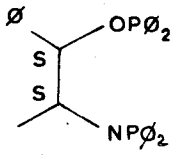
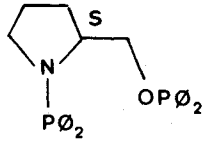
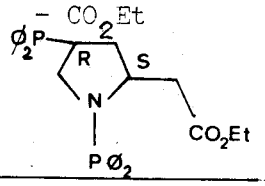
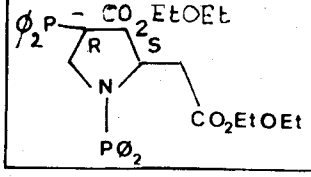
On peut alors se demander pourquoi la L EPHOS de configuration R,S ne donne pas des résultats comparables. Plusieurs explications sont possibles :

(1) le ligand L - EPHOS se comporte en monodentate et agit soit par sa fonction phosphinite soit par sa fonction aminophosphine : le caractère R du premier carbone asymétrique s'oppose au caractère S du deuxième, le produit formé, constitué d'isomères dextrogyre et levogyre, a alors tendance à se racémiser et le pouvoir rotatoire obtenu reste très faible.

TABLEAU IV : Cyclodimérisation asymétrique du butadiène

$[NiCOD_2]$ / $[L]$ = 1 , $[\diagup\!\!\diagup\!\!\diagup]$/ $[Ni]$ = 50 à 70

Toluène, 40°C.

Coordinat	temps* (h)	DVCB	OCT-1,3,6	VCH-1,4	COD-1,5	CDT-1,5,9	P.O VCH-1,4
L. Ephos 	25	10,20	32,45	37,10	10,60	9,70	R (+) 2,00%
ψ + Ephos 	19	2,00	1,50	38,50	52,50	5,50	S (-) 29,00%
Proliphos 	24	3,25	14,80	40,25	25,70	16,00	S (-) 10,50%
Hydroxyproliphos 	13	16,00	14,50	40,00	28,00	1,50	S (-) 8,50%
Hydroxyproliphos 	14	16,50	10,50	43,50	28,75	0,75	S (-) 10,50%

* - Conversion 90 %

BU LILLE

(2) le ligand L EPHOS se comporte en bidentate et conduit de la même façon, de par la présence de ses 2 C asymétriques de configurations différentes, à une compensation statistique des isomères D et L formés.

(3) la mauvaise pureté chimique de la L EPHOS, due à une plus faible réactivité de $P\emptyset_2Cl$ sur la fonction amine conduit à la formation de ligand NH (présence d'octatriène-1,3,6) et explique la configuration R (+) du VCH-1,4 obtenu par coordination de la fonction phosphinite seule, portée par le C asymétrique de configuration R.

Il va de soi que les considérations énoncées ci-dessus ne sont qu'hypothétiques et demanderaient a être confirmées par d'autres expérimentations, notamment à partir des D et ψ(-) EPHOS.

L'augmentation de l'encombrement stérique et la présence d'un deuxième centre d'asymétrie sur les coordinats dérivant de la L.HYDROXYPROLINE ne semblent pas modifier le pouvoir rotatoire obtenu avec la PROLIPHOS. (Tableau IV). La configuration absolue R du 2ème C asymétrique n'affecte pas le pouvoir optique, ce qui tendrait à penser que les tensions du cycle aidant, seul le ligand aminophosphine coordine l'espèce métallique.
Il serait intéressant de vérifier si tel est le cas en inversant la configuration de ce 2ème carbone.
On peut également supposer que l'induction asymétrique créée par le 2ème C * de configuration R s'oppose à un pouvoir rotatoire important obtenu avec le 1er (S).

b) Coordinats tridentates :

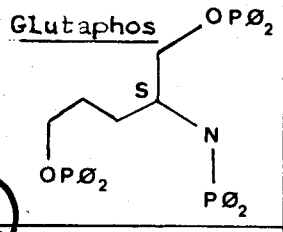
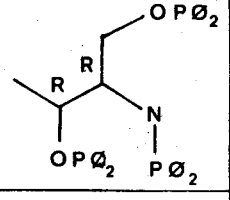
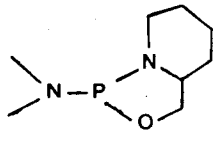
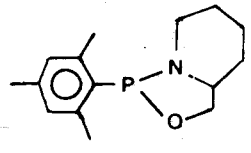
Dans le prolongement de nos études sur les réactions catalytiques asymétriques nous avons synthétisé une nouvelle génération de coordinats optiquement actifs présentant 3 sites de chelation possibles. Ces produits dérivent du modèle retenu pour les bidentates puisque les fonctions coordinantes sont du type aminophosphine et phosphinite et que généralement le C asymétrique se situe en α du groupement aminophosphine.

Lorsque nous avons abordé l'étude de la réaction de cyclodimérisation asymétrique du butadiène deux ligands APPM tridentates étaient disponibles :

TABLEAU V : Cyclodimérisation asymétrique du butadiène
=========

$\left[NiCOD_2\right]$ / $\left[L\right]$ = 1 , $\left[\diagup\!\!\diagup\right]$ / $\left[Ni\right]$ = 50 à 70

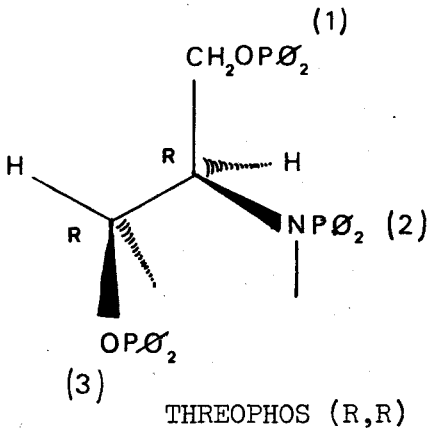
Toluène, 40°C

Coordinat	¥ temps (h)	DVCB	OCT-1,3,6	VCH-1,4	COD-1,5	CDT-1,5,9	P.O VCH-1,4
Glutaphos 	26	17,85	9,40	52,75	18,00	2,00	S (-) 10,00%
Thréophos 	28	17,00	-	41,00	38,00	4,00	R (+) 36,50%
Oxazaphospholanne -1,3,2 	52	21,30	4,20	31,00	24,50	19,00	S (-) 12,00%
Oxazaphospholanne -1,3,2 	40	9,00	3,00	15,00	16,00	57,00	S (-) 9,00%

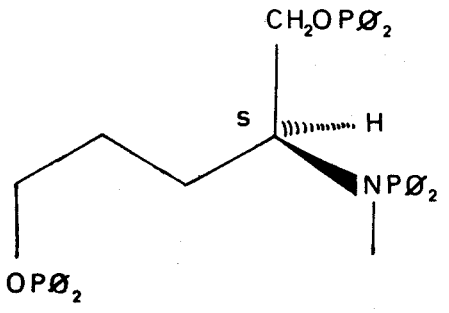
¥ Conversion : 90 %

BU LILLE

la GLUTAPHOS, de configuration S, dérivant de l'acide L-GLUTAMIQUE (S) et la THREOPHOS (R,R), avec ses 2 C asymétriques, obtenue à partir de la L-THREONINE naturelle de configuration (S,R). Il faut noter à ce propos, la particularité de la THREOPHOS qui, contrairement aux autres APPM bidentates ou tridentates, observe une inversion de configuration avec l'amino-acide de départ (sur le C ∝ de l'aminophosphine).



THREOPHOS (R,R)



GLUTAPHOS (S)

La THREOPHOS conduit au meilleur pouvoir rotatoire enregistré pour cette réaction avec un rendement optique de 36 %. Par contre la GLUTAPHOS conduit à des rendements assez faibles (Tableau V) et semble se comporter comme les ligands bidentates du tableau III et à ce titre le bras trop long et trop souple du substituant du carbone asymétrique ne constitue pas une gêne stérique suffisante.

Le très bon résultat obtenu avec la THREOPHOS, supérieur à ceux énoncés par RICHTER [26,29], montre une participation effective des 2 centres asymétriques ; on peut d'ailleurs penser que ce ligand agit en bidentate par ses fonctions (2) et (3) ce qui justifie d'autant plus la valeur obtenue en comparaison avec celle observée avec l'ISOLEUCIPHOS (tableau III).

On note, de même, la formation d'un VCH-1,4 de configuration absolue identique à celle du ligand de départ (R pour la THREOPHOS et S dans le cas de la GLUTAPHOS).

Les ligands du type oxazaphospholanne (tableau V) restent peu actifs tant en induction asymétrique qu'en réactivité chimique.

3 - Discussion des résultats :

Nous pouvons conclure des résultats énoncés ci-dessus que, quelque soit le coordinat de départ utilisé, la configuration absolue du VCH-1,4 obtenu correspond toujours à celle du carbone asymétrique porté par le groupement aminophosphine.

Le pouvoir optique du produit obtenu augmente sensiblement lorsque l'encombrement stérique autour du C asymétrique devient plus important ; que le ligand APPM soit bidentate ou tridentate. De plus on remarque que, dans le cas de la THREOPHOS (R,R) et de la ψ (+) EPHOS (S,S), la présence de 2 C asymétriques à proximité des 2 sites coordinants améliore les résultats à condition toutefois que les effets ne se compensent pas comme on peut le penser dans le cas de la L EPHOS R,S qui ne conduit qu'à des rendements optiques de 2 %.

Il serait intéressant, dans le cas des ligands ISOLEUCIPHOS, HYDROXYPROLIPHOS et THREOPHOS, d'inverser la configuration du 2ème C asymétrique afin de voir quelle est la participation effective de ce deuxième centre chiral dans l'induction asymétrique de la réaction de cyclodimérisation du butadiène. On pourrait également vérifier que l'on obtient bien l'autre isomère optique du VCH-1,4 en inversant les configurations des ligands ; surtout au niveau des différentes EPHOS.

4 - Conclusion :

La cyclodimérisation asymétrique du butadiène a montré que les nouveaux ligands chiraux APPM sont capables d'induire une asymétrie certes améliorable mais qui se révèle être la meilleure enregistrée actuellement sur le VCH-1,4 dans ce type de réaction, ce qui permettrait de l'utiliser comme synthon présentant un site d'asymétrie sur un cycle en C_6.

Dans ce contexte, le vinyl-3 cyclohexène optiquement actif peut être obtenu avec d'excellents rendements optiques par catalyse organométallique de la réaction de codimérisation cyclohexadiène-éthylène sur des systèmes à base de nickel modifié - les APPM étudiées dans ce chapitre serviront de coordinats optiquement actifs dans l'étude de cette réaction que nous allons développer dans le chapitre suivant.

V

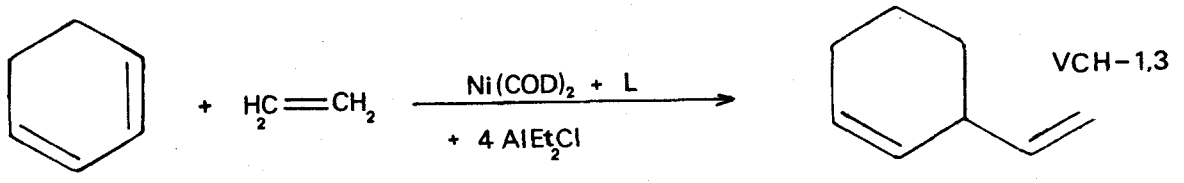
CODIMERISATION ASYMETRIQUE

CYCLOHEXADIENE-1,3-ETHYLENE

I - INTRODUCTION

1 - Rappels :

Depuis la découverte par MILLER en 1965 [37,38] du couple catalytique "NiL_2X_2 + acide de Lewis" activant la réaction de codimérisation diène-éthylène peu de travaux ont été effectués dans ce domaine. Cette étude a été reprise dans notre laboratoire [39] et a permis d'étudier en détail les paramètres d'influence de cette réaction. En dehors des systèmes dérivant de ceux de MILLER qui ne sont actifs qu'avec des partenaires à la fois acides et réducteurs,cette méthode a permis de tester des composés du nickel zérovalent et a montré que parmi les ligands testés,les aminophosphines conduisent aux meilleures activités codimérisantes lorsque la réaction de condensation cyclohexadiène-éthylène est catalysée par le système suivant:



Avec le vinyl-3 cyclohexène (VCH-1,3) et selon les conditions expérimentales on forme également un produit d'isomérisation,l'éthylidène-3 cyclohexène:

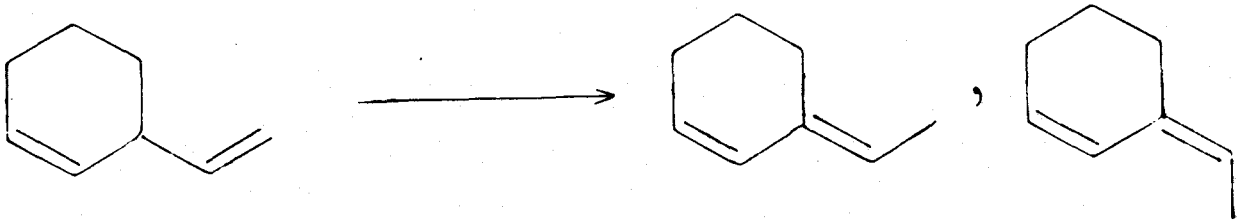
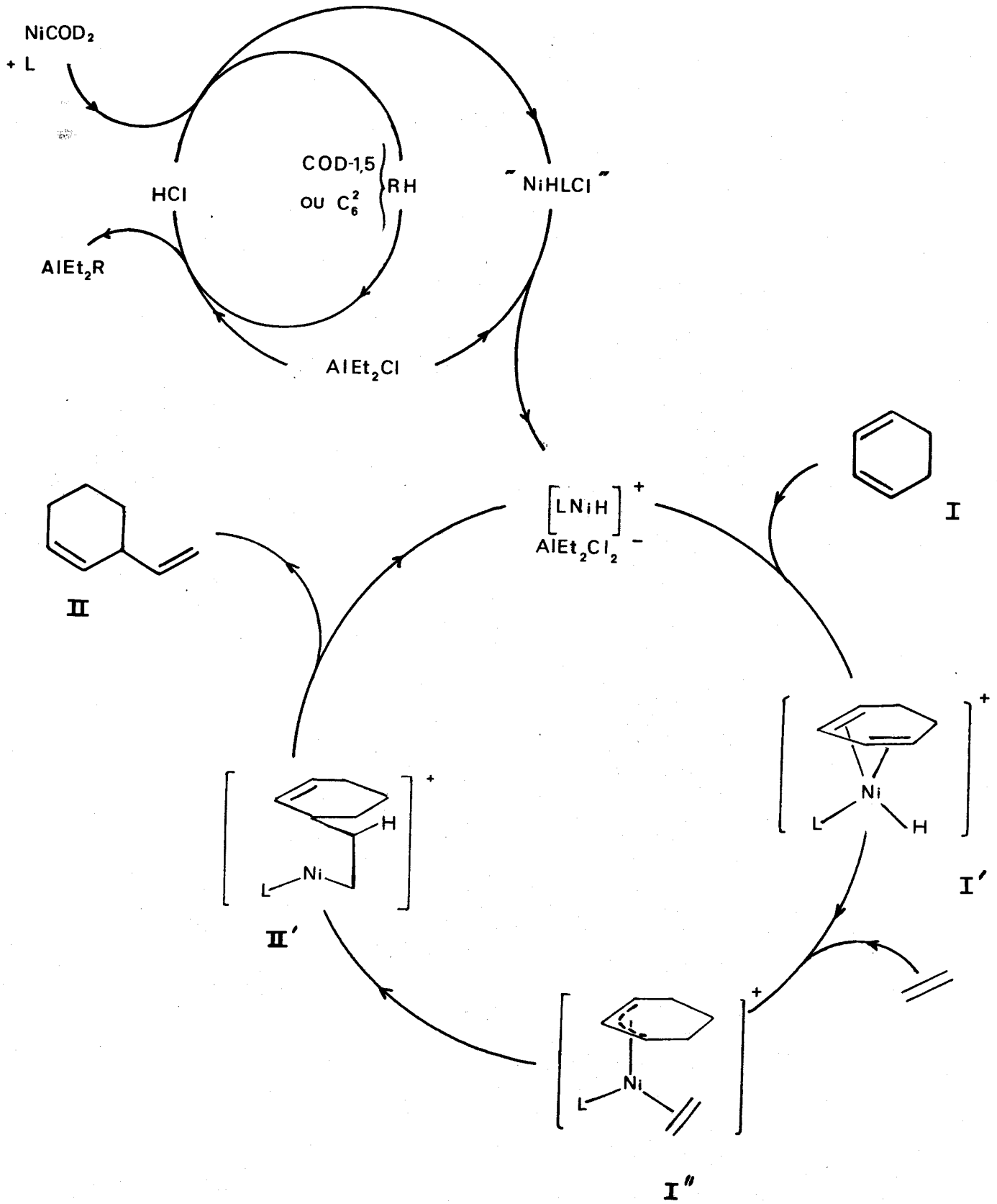


Figure 5 : Codimérisation diène-1,3-éthylène
$Ni(COD)_2$, L , $AlEt_2Cl$. Proposition de mécanisme.

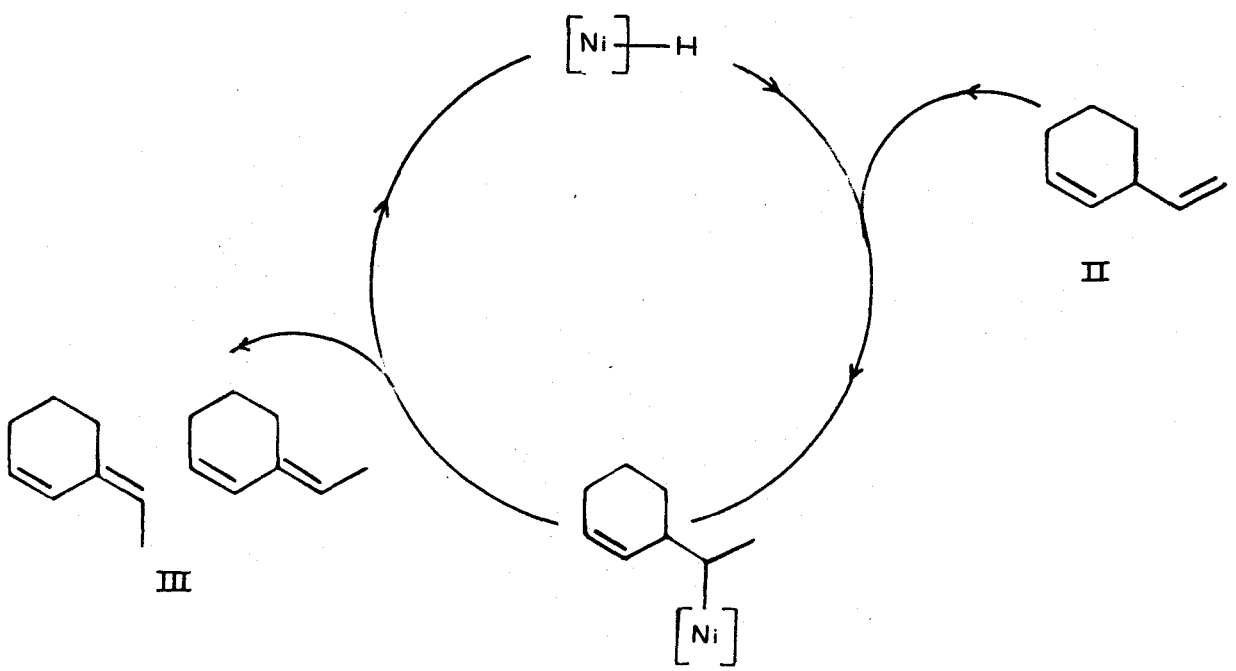


2 - Mécanisme :

Quoique toutes les tentatives relatives à son isolement aient échouées,toutes les constations observées portent à croire que l'entité catalytique active vis à vis de la réaction de codimérisation serait du type $(NiHL)^+$. Sa formation à partir du système "$Ni(COD)_2$-acide de Lewis" s'effectuerait probablement selon le mécanisme réactionnel schématisé figure 5.

L'action du diène conjugué sur l'espèce catalytique $(NiHL)^+$ conduit à la formation du composé d'addition I' lié au nickel par 2 liaisons π. Celui-ci évolue immédiatement vers le complexe I'' qui coordine facilement une molécule d'éthylène dont l'insertion conduit à la formation de l'intermédiaire $\sigma - \pi$ chargé positivement (II'). Après transfert de l'ion hydrogène,l'entité $(NiHL)^+$ est régénérée et le vinyl-3 cyclohexène est formé (II).

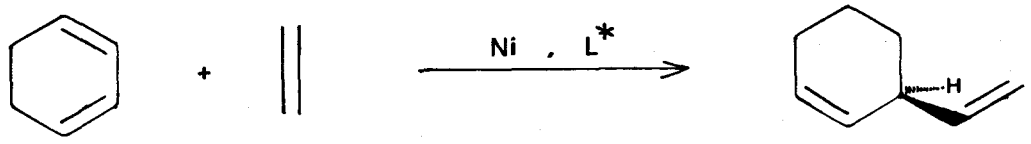
Une réaction d'addition-élimination consécutive permet en outre d'expliquer la réaction d'isomérisation du VCH-1,3 (II) en éthylidène-3 cyclohexène (III).

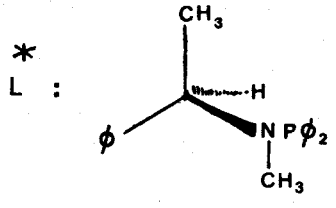


Les systèmes catalytiques précités permettent donc d'accéder au VCH-1,3 avec une bonne sélectivité et une bonne activité même à très basse température.

II - CODIMERISATION ASYMETRIQUE

L'approche asymétrique de la réaction de codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène a déjà été effectuée dans notre laboratoire à l'aide de ligands aminophosphines asymétriques [79]:





L'effet de la température et du rapport L/Ni ont été étudiés et il a été observé le meilleur pouvoir rotatoire α_D = 99° à -70°C pour L/Ni = 10 [43,80].

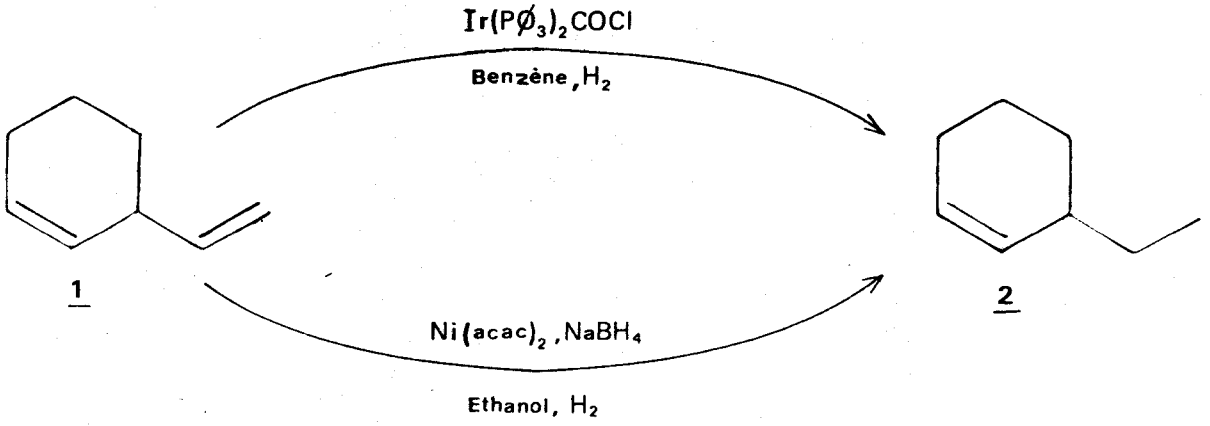
Dans le prolongement de nos études dans ce domaine, il nous a paru intéressant de tester les nouveaux coordinats chiraux aminophosphines phosphinites mixtes dans la réaction de codimérisation, d'autant que leur structure particulière par la présence de deux sites de coordinations différents et parfois d'un deuxième carbone asymétrique se révèle avoir donné déjà des résultats intéressants [81].

III - A PROPOS DU VCH-1,3 OBTENU (*)

1 - Pouvoir rotatoire spécifique

La difficulté consiste à obtenir la valeur du pouvoir rotatoire du vinyl-3 cyclohexène optiquement actif pur qui en dehors d'une étude approchée effectuée au laboratoire [43] n'a jamais été déterminée avec certitude [44]; la valeur estimée alors était α_D = + 170° pour le S(+)VCH-1,3.

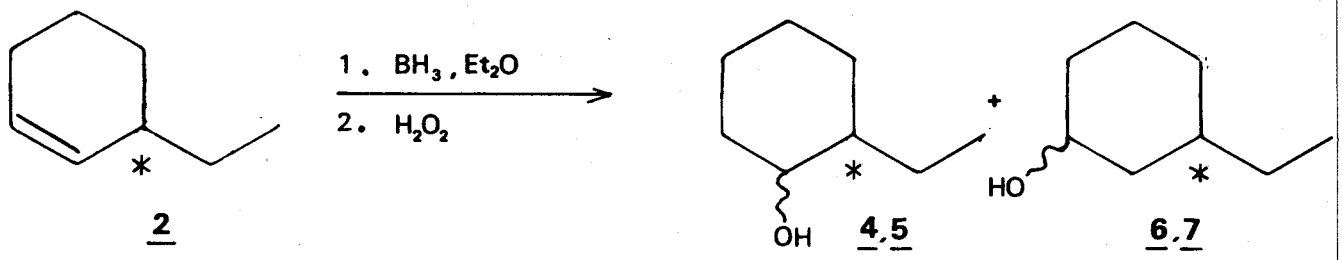
Une codimérisation effectuée à l'aide d'un coordinat aminophosphine phosphinite optiquement actif issu de la L-THREONINE a en effet donné après traitement habituel,un VCH-1,3 optiquement actif (α_D = + 227,5°), présentant une valeur numérique supérieure à celle préconisée pour l'énantiomère pur. Celui-ci a ensuite été réduit sélectivement [82] par hydrogénation en phase homogène à l'aide du catalyseur de VASKA [83], ou par la méthode de BROWN [84] qui utilise un catalyseur d'hydrogénation au nickel préalablement préparé à partir de nickel bivalent et de borohydrure de sodium.



On obtient après rectification un éthyl-3 cyclohexène (2) optiquement actif dextrogyre (α_D +).

(*) Etude effectuée au laboratoire de Chimie des Organophosphorés du Professeur G. [illegible] à Marseille.

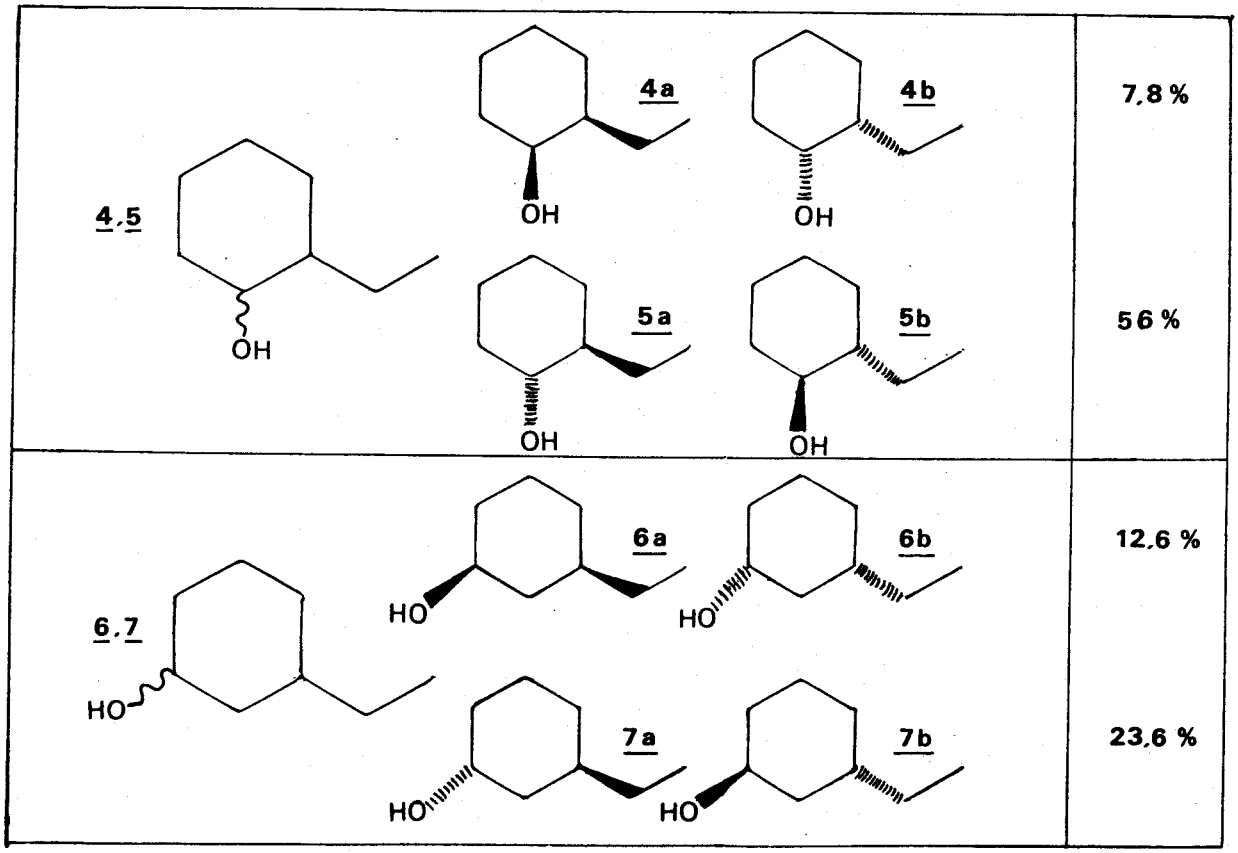
Le composé 2 est ensuite converti en éthyl-cyclohexanols par hydroboration suivie d'une oxydation par H_2O_2 .



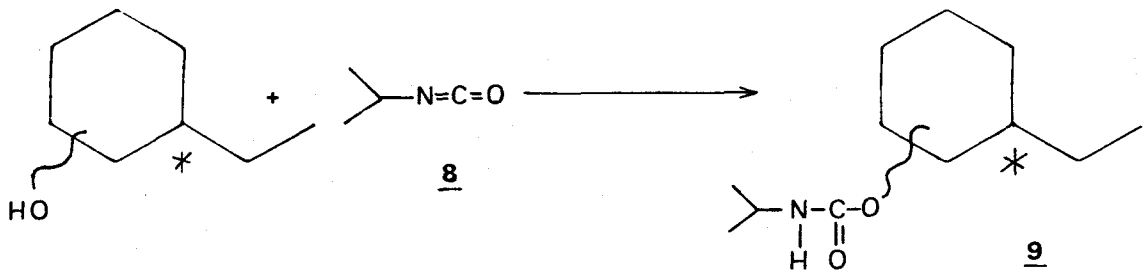
2 — 4,5 — 6,7

On obtient ainsi 4 alcools diastéréoisomères (4,5,6,7) dosables en chromatographie phase gazeuse. Chacun est d'eux est constitué d'un couple d,l d'isomères optiques non séparés résultant des deux énantiomères du VCH-1,3. D'après les résultats décrits dans la littérature essentiellement les composés 5 et 7 doivent être obtenus en quantité prépondérante (85).

BU



Ces alcools sont ensuite transformés en uréthanes 9 par action de l'isocyanate d'isopropyle 8



Les énantiomères correspondants sont finalement séparés par chromatographie phase gazeuse sur une colonne capillaire constituée d'une phase stationnaire chirale XE.60 S-Valine S-α phényl éthylamide. L'ensemble de cette méthode de dosage a été mis au point récemment par W.A. KONIG (86). Les dérivés des isopropyl uréthanes présentant des interactions fortes avec la phase chirale auront des temps de rétention différents (colonne capillaire en silice fondue,50 m,isotherme 75°C).

On obtient alors pour chacun des alcools diastéréoisomères de l'éthyl-cyclohexanol un couple d'uréthanes (D,L) isomères optiques. Ces quatre mélanges possèdent la même composition massique d,l qui correspond à celle des isomères optiques de l'échantillon de vinyl-3 cyclohexène de départ.

La connaissance du α_D du produit de départ et des compositions chromatographiques d(%) et l(%) des deux énantiomères correspondants permet d'accéder à la valeur du pouvoir rotatoire α_o du VCH-1,3 optiquement pur.

La pureté P.O. de chaque couple d'énantiomères des uréthanes s'exprime de la façon suivante :

$$(P.O.) = \frac{d - l}{d + l} \quad d,l \text{ en } (\%) \text{ et } d + l = 100$$

En supposant que la suite des transformations chimiques n'a pas modifié la structure du C asymétrique,la pureté optique de l'échantillon de VCH-1,3 correspond donc à cette valeur P.O. ; son pouvoir rotatoire étant α_D, on trouve finalement :

$$\alpha^\circ = \frac{\alpha_D}{(P.O.)} \times 100$$

Puisque l'échantillon possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 227,5°$ et que le mélange d,l d'uréthanes possède la composition (92,45 % ; 7,55 %). On obtient $\alpha_o = + 268°$.
Compte-tenu que les erreurs expérimentales sont estimées à + 0,5 % , la valeur définitive retenue d'un isomère optique pur du vinyl-3 cyclohexène est :

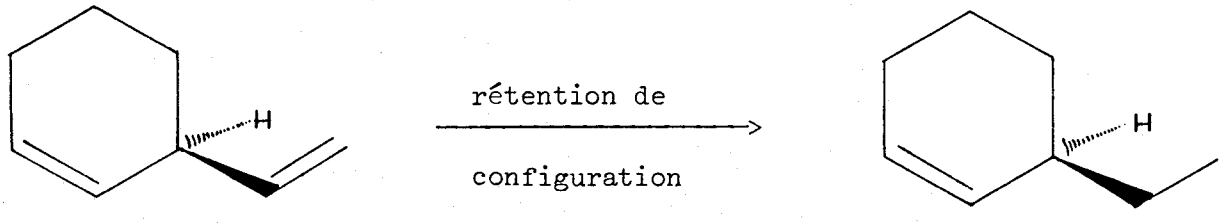
$$\alpha^\circ \text{ (VCH-1,3)} = 268 \pm 1,5 °$$

2 - Configuration absolue :

La configuration absolue du VCH-1,3 a pu être établie sans ambiguité de plusieurs façons. L'isomère dextrogyre possède la configuration S.

(1) La stéréochimie du C asymétrique n'est pas modifiée lorsque l'on passe du VCH-1,3 à l'éthyl-3 cyclohexène dont la configuration R (+) est connue [87].

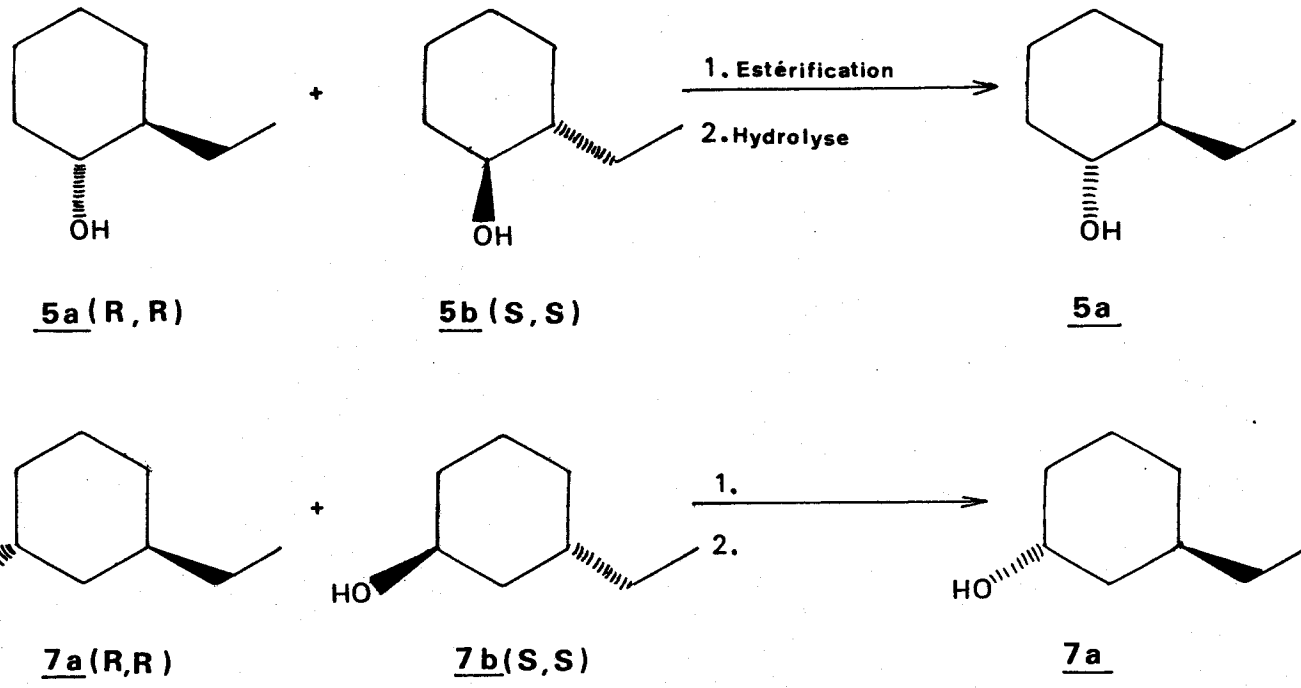
Un éthyl-3 cyclohexène dextrogyre (configuration R) provient donc du VCH-1,3 dextrogyre de configuration S.



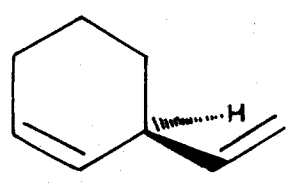
S(+) vinyl-3 cyclohexène — R(+) éthyl-3 cyclohexène

(2) La configuration absolue est déterminée par comparaison du chromatogramme obtenu dans l'étude précédente avec le résultat de l'estérification enzymatique des éthylcyclohexanols-1,2 et -1,3 à l'aide d'une lipase (Candida cylindracea)[88].

Dans un mélange racémique de trans-1,2 cyclohexanol et trans-1,3 cyclohexanol seuls les alcools de configuration R sont estérifiés.



L'hydrolyse de l'ester formé régénère 5a et 7a optiquement purs. L'action de l'isocyanate d'isopropyle sur 5a et 7a conduit aux uréthanes optiquement purs correspondants dont on peut situer ainsi le temps de rétention chromatographique. La comparaison avec les produits obtenus dans la première partie de l'étude permet de confirmer la configuration absolue de l'échantillon de départ.



S(+) VCH-1,3

α_D^o = + 268° ± 1,5°

3 - Effet de la dilution sur le α_D

A propos de la réaction d'hydroformylation asymétrique des réévaluations de rendements optiques effectuées récemment [89] ont permis de montrer que des erreurs importantes peuvent être commises si l'on ne prend pas en compte la variation du α_D avec le solvant, mais surtout avec la concentration. Aussi il nous a paru nécessaire de vérifier si la variation de concentration de l'échantillon a une incidence importante sur la valeur du α_D. (Tableau VI)

TABLEAU VI : α_D VCH-1,3 = f (c g/cm^3)

c VCH-1,3 g/cm^3 *	α_D VCH-1,3	P.O. %
0,0338	212,50	79,30
0,0804	213,20	79,55
0,1140	212,00	79,10
0,1486	211,00	78,75
0,1763	210,00	78,40
0,2127	211,10	78,80
0,2437	210,75	78,70
0,2997	209,00	78,00

* échantillon obtenu avec THREOPHOS, dilutions dans toluène.

On peut noter que la dilution a relativement peu d'influence, en tous cas dans la région où l'on se place. D'autre part les mesures des α_D pour les réactions décrites se font à c = 0,2 g/cm^3 alors que la détermination du α_D = + 268° du VCH-1,3 s'est faite à c = 0,01 g/cm^3. On peut donc considérer que les résultats figurant dans les tableaux sont erronés à 0,5 % par défaut.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les réactions de codimérisation asymétrique ont été effectuées en autoclave selon le protocole déjà décrit. Outre certaines manipulations particulières,on a utilisé les préparations suivantes:

$Ni(COD)_2$ = APPM = 0,4 mmole $ALEt_2Cl$ = 1,6 mmole
CYCLOHEXADIENE-1,3 = 87,5 mmoles
SOLVANT : toluène ; ETALON : heptane
$P_{C_2H_4}$ correspond à la stoechiométrie.

En fin de manipulation,le VCH-1,3 purifié par distillation est récupéré pur ou en solution toluénique. Une courbe d'étalonnage permet en outre de déterminer directement la concentration de l'échantillon en VCH-1,3, la mesure de son pouvoir rotatoire donne alors le α_D et le rendement optique.

On trouvera en ANNEXE II les données spectroscopiques relatives à l'identification des produits de la codimérisation.

1 - Etude comparative des ligands APPM :

Comme cela a déjà été détaillé dans le chapitre "Cyclodimérisation asymétrique" les coordinats APPM peuvent être subdivisés en deux catégories : ligands bidentates et tridentates; bien qu'au niveau de l'espèce catalytique le ligand agit probablement en monodentate ($NiLH^+$).

a) Coordinats bidentates :

Tous les coordinats possèdent la configuration S sur le carbone asymétrique en α du groupement aminophosphine sauf la PHENYLGLYPHOS. Les pouvoirs rotatoires et les rendements optiques du Tableau VII montrent que l'induction reste faible et que l'activité catalytique du système $Ni(COD)_2$-APPM-$AlEt_2Cl$ est maximale à 40°C lorsque le coordinat est la PHENYLALAPHOS.

Codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3-éthylène;
$Ni(COD)_2$: APPM : $AlEt_2Cl$ = 1 : 4 : 1 - T° = 40°C.

TABLEAU VII : Coordinats APPM bidentates.

Coordinat APPM		Temps mn	Conv. %	VCH-1,3 %	α_D	PO %
D EPHOS	S,R	40	98,6	96,3	+ 22	8,2
L EPHOS	R,S	10	95	99,5	- 1	0,4
L EPHOS NH	R,S	11	98,1	94,5	≃ 0	0
ψ_+EPHOS NMe_2	S,S	25	100	80	≃ 0	0
L ALAPHOS	S	10	99,1	98,3	- 41	15,3
Ø ALAPHOS	S	12	99,5	98,5	- 51,5	19,2
Ø GLYPHOS	R	21	100	89	≃ 0	0
L VALIPHOS	S	14	97,8	96,4	- 15,5	5,8
L PROLIPHOS	S	7	100	75	≃ 0	0

BU LILLE

TABLEAU VIII : Coordinats APPM tridentates

Coordinat APPM		Temps mn	Conv. %	VCH-1,3 %	α_D	PO %
L THREOPHOS	2R,3R	12	95,5	98,5	+227,5	84,9
L GLUTAPHOS	S	17	99,6	93,5	- 45	16,8
L ASPARAPHOS	S	14	99,3	94,4	- 70	26,1
L TRYPTOPHOS	S	15	99,5	94,5	+ 57,5	21,45

On observe systématiquement une configuration absolue INVERSE entre le VCH-1,3 obtenu et le carbone asymétrique en α de l'aminophosphine du ligand de départ. Tous les coordinats APPM de configuration S fournissent le R(-) VCH-1,3. Cette constatation semble se confirmer pour l'obtention du S(+) VCH-1,3 avec le ligand D EPHOS S,R de configuration R sur le carbone asymétrique de référence.

D'autre part il n'y a,à priori,aucune cohérence entre l'augmentation de l'encombrement stérique et la variation du pouvoir rotatoire. Toutefois le meilleur rendement optique est obtenu avec la PHENYLALAPHOS dont l'encombrement est maximal. Néanmoins il est surprenant qu'un coordinat sensiblement identique,la PHENYLGLYPHOS,n'induise aucune asymétrie à 40°C.

b) Coordinats tridentates

Cette nouvelle génération de ligands,de par la présence d'un troisième site de coordination aminophosphine ou phosphinite,offre un encombrement stérique plus important à proximité du (ou des) carbone (s) asymétrique (s).

Cette propriété physique est utilisée avantageusement dans l'induction asymétrique de la réaction de codimérisation comme le montre les résultats du Tableau VIII. Les excès énantiomériques observés sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec les APPM bidentates et parmi ces nouveaux chelates la THREOPHOS conduit à des résultats encore JAMAIS observés dans ce type de réaction avec des rendements optiques de 85 % à 40°C et près de 90 % à température ambiante.

La modification de l'environnement stérique semble être le facteur principal de l'augmentation de l'induction puisque ces ligands ne diffèrent des bidentates que par la présence d'un " $OP\emptyset_2$" supplémentaire présentant un encombrement stérique assez important.

Le très bon excès énantiomérique obtenu avec le coordinat THREOPHOS est vraisemblablement du à l'addition des effets inducteurs des deux carbones asymétriques de configuration R.

Codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3-éthylène.
Effet de la température.

TABLEAU IX : APPM . Effet de la température.

APPM	T °C	Temps	Conv. %	VCH-1,3 %	α_D	PO %
Ø GLYPHOS	40	21'	100	89	≃ 0	0
	- 10	5h20'	80	100	+ 8	3
VALIPHOS	40	14'	97,8	96,4	-15,5	5,8
	- 10	4h30'	70	100	-25	9,3

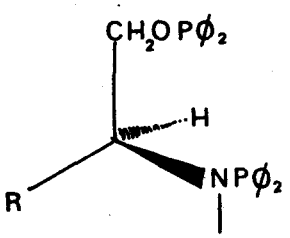
TABLEAU X : Ø ALAPHOS . Effet de la température.

BU LILLE

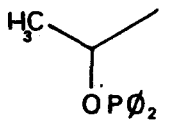
T °C	Temps	Conv. %	VCH-1,3 %	α_D	PO %
40	12'	99,5	98,5	- 51,5	19,2
- 10	1h55'	95,7	100	-109	40,7
- 25	5h00'	88	100	-134	50

TABLEAU XI : THREOPHOS . Effet de la température.

T °C	Temps	Conv. %	VCH-1,3 %	α_D	PO %
40	12'	95,5	98,5	+227,5	84,9
10	28'	92	99,5	+238,5	89,0
0	32'	92	99,5	+243,5	90,9
- 15	1h15'	90,5	100	+244,5	91,25
- 25	5h30'	89	100	+248	92,55
- 30	4h00'	70	100	+256	95,5

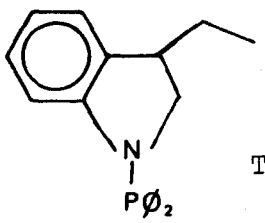


R =



THREOPHOS

ASPARAPHOS



TRYPTOPHOS

GLUTAPHOS

De même,on observe TOUJOURS une inversion de configuration entre le C asymétrique du ligand et celui du VCH-1,3 sauf dans le cas du S.TRYPTOPHOS où le produit obtenu possède également la configuration S.

c) Discussion des résultats :

Il faut d'abord noter que,si la sélectivité en VCH-1,3 n'est pas toujours totale,cela est du à une isomérisation rapide du produit en éthylidène-3 cyclohexène si la réaction n'est pas stoppée immédiatement en fin de codimérisation.

Les coordinats APPM se comportent de façon totalement différente par rapport à la cyclodimérisation asymétrique du butadiène bien que la THREOPHOS reste le meilleur ligand optiquement actif. Ce fait n'est pas surprenant et d'autres types de réactions asymétriques ont montré que l'on ne peut pas préjuger à priori du comportement d'un ligand d'après les résultats qu'il a donné dans une réaction spécifique telle l'hydrogénation asymétrique où la THREOPHOS donne des valeurs faibles alors que la PROLIPHOS conduit à des excès énantiomériques beaucoup plus élevés (70 %)[81a].

Parmi tous les APPM étudiés,les coordinats tridentates se révèlent donner de meilleurs rendements optiques et parmi eux la THREOPHOS R,R conduit pratiquement à la formation exclusive du S(+) VCH-1,3.

Les EPHOS ont un comportement tout à fait particulier; alors que les effets des deux carbones asymétriques de la L EPHOS (R,S) semblent se

compenser pour donner un rendement optique presque nul,la D.EPHOS (S,R) bien que conduisant à l'autre isomère optique du VCH-1,3 ne donne pas les mêmes résultats.

Si l'on suppose que l'espèce catalytique est du type "$(NiHL)^+$" seul un des sites de coordination des APPM participe effectivement dans la réaction ce qui explique peut-être les médiocres résultats obtenus avec certains coordinats bidentates où l'action préférentielle du groupement phosphinite est peu affectée par la position plus éloignée de C asymétrique. Par contre,la présence de carbones asymétriques à proximité immédiate de deux des trois sites de coordination de la THREOPHOS confirme les résultats obtenus.

Il serait intéressant d'étudier le rôle exact joué par le deuxième carbone asymétrique de la THREOPHOS notamment,dans un premier temps, en inversant la configuration absolue,puis en supprimant le site de coordination correspondant.

2 - Effet de la température :

Ayant constaté que les coordinats PHENYLALAPHOS et THREOPHOS conduisent aux meilleurs résultats parmi les bidentates et tridentates respectivement,il a paru intéressant de reprendre ces produits dans une étude plus développée montrant l'effet de l'abaissement de la température sur les rendements optiques.

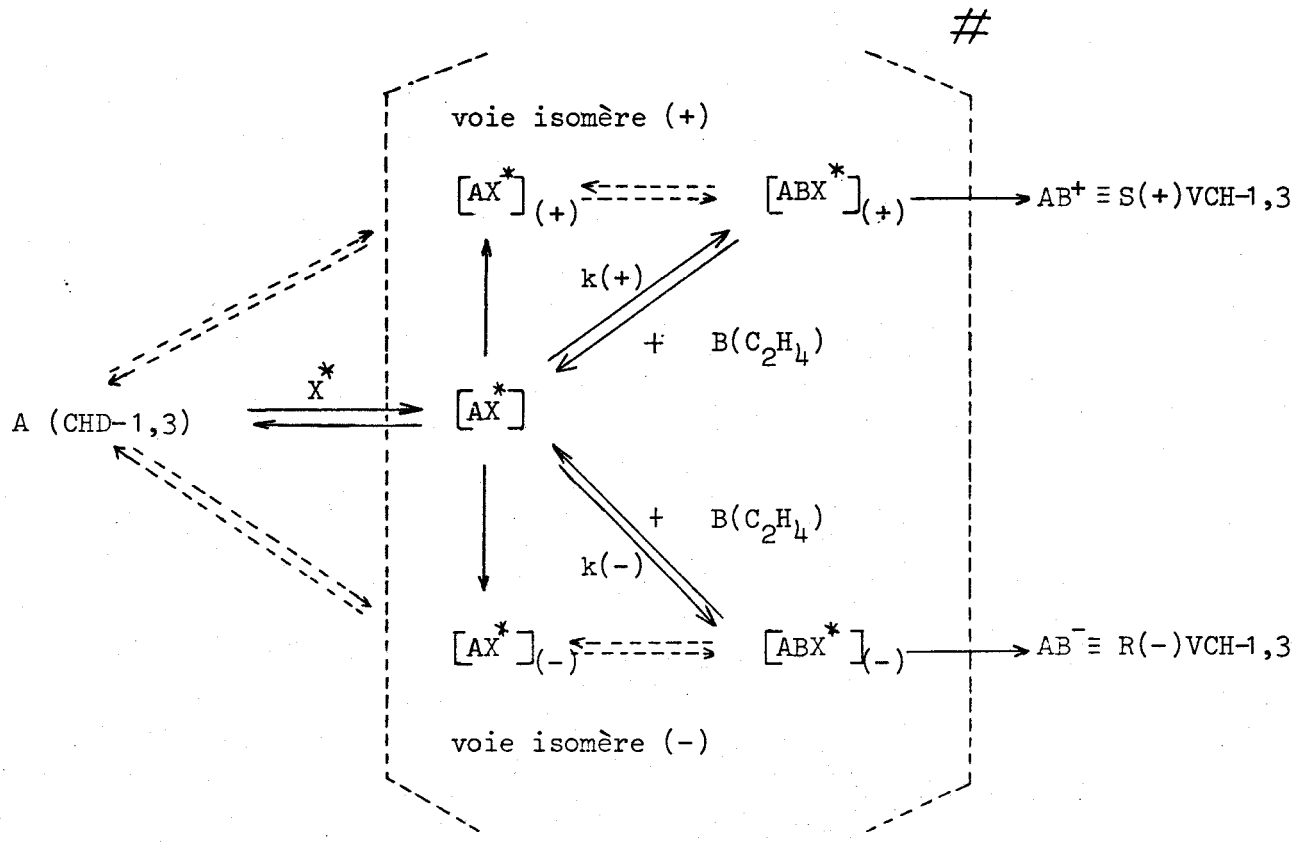
Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux ligands PHENYLGLYPHOS et VALIPHOS dont l'induction asymétrique est nulle ou très faible à 40°C.

Les excès énantiomériques restent faibles à -10°C ainsi que le montre le Tableau IX.

Par contre,l'abaissement de la température a un effet très sensible sur la valeur du pouvoir rotatoire obtenu avec le coordinat PHENYLALAPHOS; des rendements optiques de 19 % à 40°C atteignent 50 % à -25°C (Tableau X).

La THREOPHOS,quant à elle,présentant déjà des pouvoirs optiques de 85 % à 40°C n'enregistre pas de variations aussi sensibles bien que l'on atteigne tout de même des excès optiques de 95 % à -30°C. On peut d'ailleurs penser que,si les manipulations avaient été menées à plus basse température avec un coordinat énantiomériquement pur,des inductions asymétriques de 100 % auraient été atteintes.

La variation du pouvoir rotatoire en fonction de la température nous permet,d'autre part,d'accéder aux différences d'énergie libre de formation des diastéréoisomères intermédiaires ainsi qu'aux différences d'enthalpie et d'entropie des réactions conduisant respectivement aux isomères optiques S(+) et R(-) VCH-1,3.



où $X^{*} = (NiHL^{*})^{+}$

Les différentes équations conduisant aux valeurs recherchées peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$\Delta G^{\#}_{(+)} = - RT \text{ Log } k_{(+)}$$

$$\Delta G^{\#}_{(-)} = - RT \text{ Log } k_{(-)}$$

$$\text{et } \Delta(\Delta G^{\#}) = - RT \text{ Log } \frac{k_{(+)}}{k_{(-)}}$$

où $k_{(+)} = \dfrac{[ABX^*]^{\#}_{(+)}}{[AX^*]^{\#}_{(+)}}$ et $k_{(-)} = \dfrac{[ABX^*]^{\#}_{(-)}}{[AX^*]^{\#}_{(-)}}$

Comme $[ABX]^{\#}_{(+)}$ et $[ABX]^{\#}_{(-)}$ reflètent les concentrations des deux énantiomères optiques du VCH-1,3 on peut respectivement leur attribuer les pourcentages d et l

où $d + l = 100$ et $PO = \dfrac{d - l}{d + l}$

$$\frac{k_{(+)}}{k_{(-)}} = \frac{d}{l} = \frac{100 + PO}{100 - PO} \quad \text{d'où } \Delta(\Delta G^{\#}) = -RT \text{ Log } \frac{100 + PO}{100 - PO}$$

On peut ainsi,à partir des rendements optiques (PO) et pour chacune des températures réactionnelles (T°) accéder à la variation de la différence d'énergie libre de formation des isomères optiques intermédiaires précurseurs des énantiomères du VCH-1,3 (Tableau XII).

Une différence de 0,5 kcal/mole est observée pour la PHENYLALAPHOS à -20°C pour un rapport VCH-1,3 (+) / VCH-1,3 (-) = 75 / 25.

La valeur de la différence d'énergie libre est beaucoup moins précise avec la THREOPHOS,les variations de PO étant trop faibles; néanmoins une valeur de 1,8 à 2 kcal/mole peut être estimée à -30°C, les pourcentages d : l sont alors respectivement 98 : 2.

TABLEAU XII : Codimérisation CHD-1,3-éthylène.
Variation de la différence d'énergie libre de formation des isomères optiques du VCH-1,3.

Coordinat	T° (K)	$\Delta(\Delta G^{\#})_{kcal.mole^{-1}.°K^{-1}}$
Ø-ALAPHOS	313	- 0,242
	263	- 0,451
	248	- 0,541
THREOPHOS	313	- 1,557
	283	- 1,598
	273	- 1,650
	258	- 1,580
	248	- 1,600
	243	- 1,820

BU LILLE

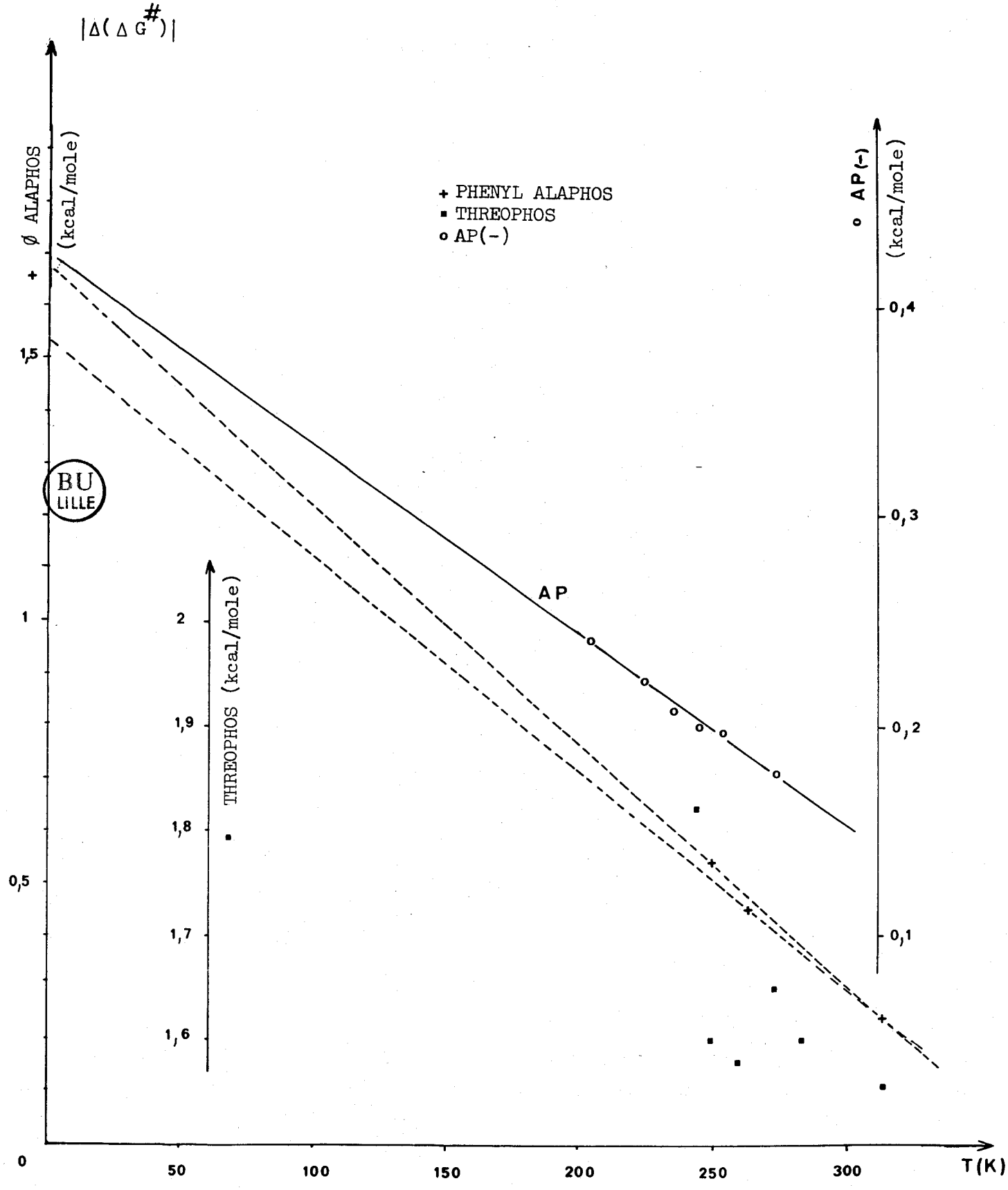
D'autre part,le tracé des courbes $\Delta(\Delta G^{\#})$ en fonction de la température permet d'accéder aux différences d'enthalpie $\Delta(\Delta H^{\#})$ et d'entropie $\Delta(\Delta S^{\#})$ de formation des isomères intermédiaires (Figure 6).

$$\Delta(\Delta G^{\#}) = \Delta(\Delta H^{\#}) - T\,\Delta(\Delta S^{\#})$$

Une valeur moyenne de 1,6 kcal/mole.°K est observée pour la différence d'enthalpie de formation des isomères optiques avec le coordinat PHENYLALAPHOS.

La détermination du $\Delta(\Delta H^{\#})$ est plus délicate avec le coordinat THREOPHOS . La dispersion trop importante des points ne permet pas le tracé d'une droite moyenne.

Figure 6 : Codimérisation CHD-1,3-ETHYLENE.
Variation de la différence d'énergie libre de formation des énantiomères en fonction de la température.



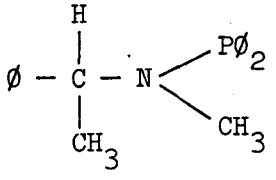
Cela est du à une valeur trop importante du pouvoir rotatoire qui n'entraine que de faibles modifications avec la température. Une faible erreur sur le calcul du α_D se traduit par une valeur très différente du $\Delta(\Delta G^{\neq})$. Des variations de 0,26 kcal/mole.°K peuvent être observées pour une modificationdu pouvoir optique de 85 % à 90 % (T = 20°C).

Néanmoins,en se basant sur les premiers points (T = 40°C, 10°C, 0°C),une valeur de 2,15 kcal/mole.°K peut être estimée.

Cela conduit à des différences d'entropie $\Delta(\Delta S^{\neq})$ variant de 0,5 à 3 cal/mole.

On peut également à titre de comparaison calculer les variations d'énergie résultant d'une étude effectuée précédemment au laboratoire (80) à partir de coordinats aminophosphines (AP) présentant une activité optique beaucoup plus faible que celle obtenue avec les APPM (90).

AP (-) :



T (K)	273	253	243	233	223	203
PO (%)	16,4	19,4	20,6	22,1	24,6	29,1
$\lvert\Delta(\Delta G^{\neq})\rvert$ kcal/mole.K	0,179	0,197	0,200	0,208	0,222	0,241

La plus faible valeur obtenue pour le coordinat AP (-), $\Delta(\Delta H^{\neq})$ = 0,420 kcal/mole.K, T correspond à une induction asymétrique beaucoup plus faible,même à -70°C (203 K).

La pente de la courbe obtenue Figure 6 nous donne la valeur $\Delta(\Delta S^{\neq})$ = - 0,9 cal/mole.

La valeur plus élevée de la différence d'enthalpie libre de formation des isomères optiques intermédiaires dans le cas de la THREOPHOS, 2,15 kcal/mole.K en moyenne,traduit bien la meilleure tendance qu'à ce ligand à induire une asymétrie par rapport à la PHENYLALAPHOS dont l'énergie moyenne est de 1,6 kcal/mole.K, ou à l'aminophosphine AP(-) où elle n'est que de 0,4 kcal/mole.K.

3 - Conclusion

La synthèse asymétrique du VCH-1,3 a permis de mettre en évidence le caractère chiral des aminophosphine—phosphinites mixtes (APPM). Jusqu'à ce jour les meilleurs rendements optiques ne dépassaient guère 45 % à -70 % et 18 % à 0°C (valeurs corrigées) avec des aminophosphines optiquement actives [43,80].

Les coordinats tridentates s'avèrent donner les meilleurs excès énantiomériques et parmi eux la THREOPHOS conduit à la formation quasi-exclusive du S(+) VCH-1,3 et cela pratiquement à température ambiante. Une diminution plus importante de la température (-70°C),voire une purification rigoureuse du coordinat,permettrait probablement d'atteindre des rendements optiques de 100 %.

Avec le VCH-1,4 obtenu dans la réaction de cyclodimérisation asymétrique du butadiène et le VCH-1,3 dont on vient de détailler son processus de formation,on dispose de deux sources différentes de vinyl-cyclohexène optiquement actif. Ces produits peuvent être le point de départ ou des intermédiaires réactionnels de synthèses organiques nécessitant la présence d'un centre d'asymétrie sur un cycle en C_6; réactions qui conduisent souvent à des molécules très spécifiques.

VI

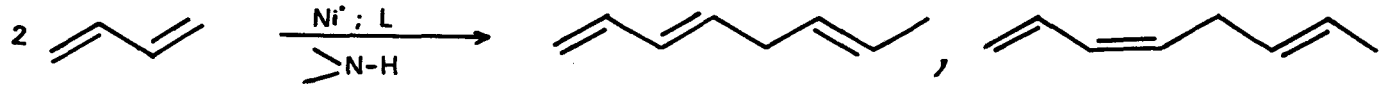
DIMERISATION LINERAIRE DES DIENES-1,3

I - DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE-1,3

1 - Introduction

(a) Rappels bibliographiques

La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par des composés organométalliques à base de nickel zérovalent donne lieu, en présence de morpholine, à la formation d'un mélange d'octatriènes-1,3,6 cis-trans et trans-trans[50].



Catalysée par l'espèce réduite résultante de la combinaison $Ni(P\emptyset_3)$-$NaBH_4$, la réaction conduit sélectivement à l'octatriène-1,3,6 trans-trans si elle est effectuée dans un mélange THF-éthanol[56].

En présence de composés alcooliques, tels que méthanol ou phénol, certains complexes du nickel orientent la réaction vers la formation d'un mélange de dimères linéaires : octatriènes-1,3,6 ; -1,3,7 et -2,4,6 et de télomères. Suivant les conditions réactionnelles la solution peut également contenir des produits cycliques (VCH-1,4 ; COD-1,5 ; MVCP-1,2)[49].

L'inconvénient majeur de toutes ces réactions d'oligomérisations linéaires est qu'elles sont lentes, pas toujours sélectives et nécessitent généralement un apport énergétique important (températures de 60° à 120°C).

La réaction de PITTMAN[49] dure, par exemple, 24 h à 100°C lorsque les rapports molaires utilisés sont butadiène/nickel = 365.

(b) Les coordinats-NH :

Le recours aux cocatalyseurs de type amine ou alcool apparait nécessaire si l'on souhaite effectuer la dimérisation linéaire du butadiène.

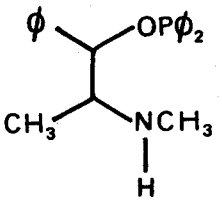
Dans ce contexte, il semble que la présence et la labilité d'un hydrogène à proximité de l'espèce catalytique joue un rôle important.

Aussi, en prenant en compte les résultats obtenus par HEIMBACH[50] qui dimérise linéairement le butadiène en présence de nickel, de phosphite et de morpholine (1 : 1 : 50) on remarque qu'un ligand de type phosphite et qu'un système amine secondaire donneur de protons sont nécessaires pour induire la forma-

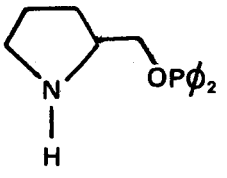
tion d'une espèce catalytique responsable de la dimérisation linéaire.

Nous avons donc synthétisé une série de coordinats aminophosphinites qui combinent les deux caractéristiques désirées mentionnées ci-dessus à savoir : (1) la présence d'une espèce phosphorée susceptible de coordiner le nickel en tant que ligand du type L selon la classification de M.H. GREEN et (2) à l'autre bout de la chaîne une fonction amine secondaire se comportant comme donneur potentiel d'hydrogène ; la stéréochimie de ces ligands favorise de ce fait l'approche du "proton" à proximité du centre catalytique.

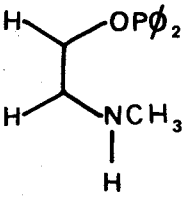
Ces coordinats, appelés ligands N-H, sont synthétisés en une étape à partir des aminoalcools correspondants, respectivement l'éphédrine (EPHOS-NH), le prolinol (PROLIPHOS-NH) et la N- méthyléthanolamine (GLYPHOS-NH)



EPHOS-NH



PROLIPHOS-NH



GLYPHOS-NH

2 - Déroulement d'une réaction

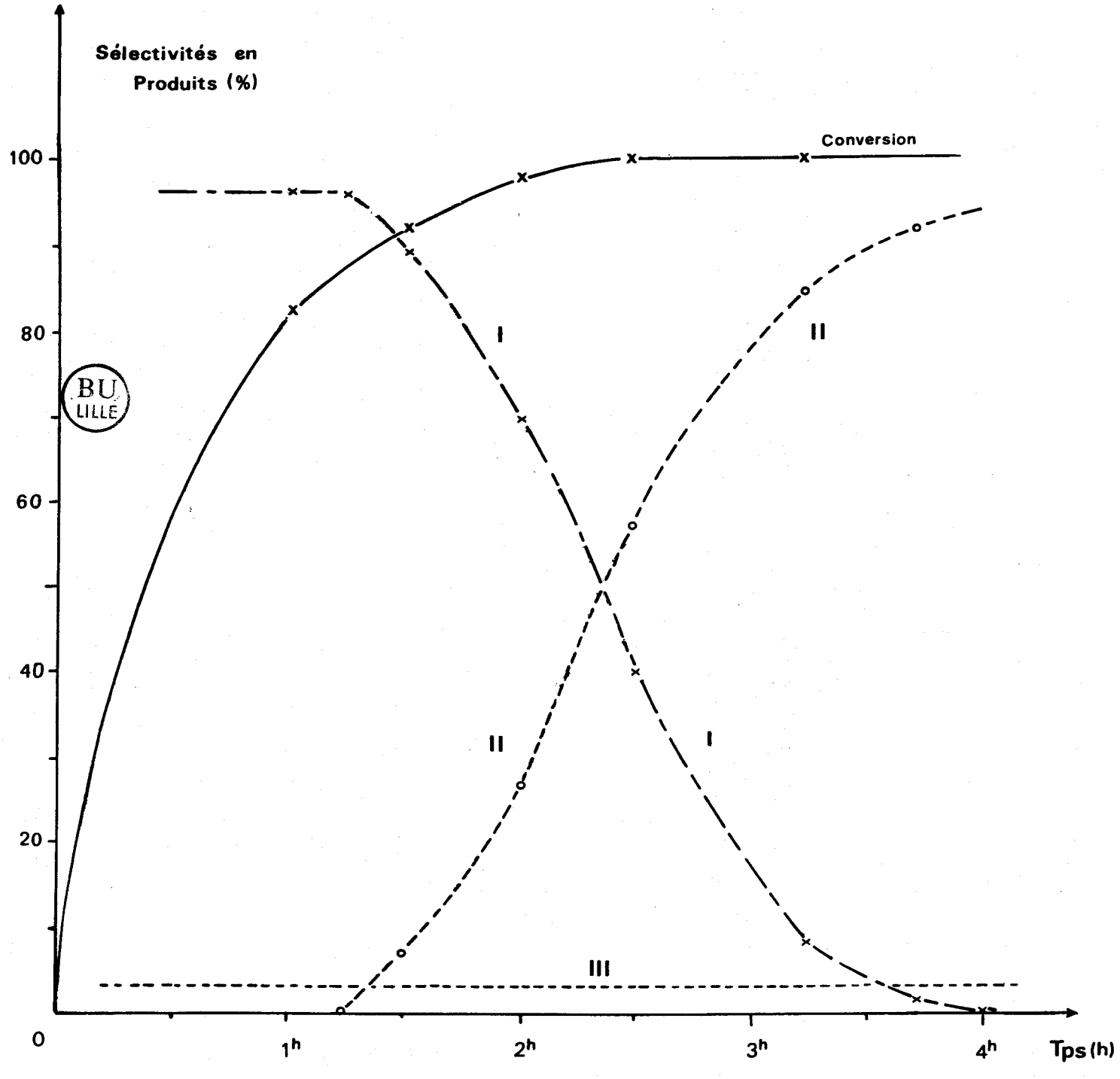
Toutes les réactions de dimérisation du butadiène-1,3 ont été effectuées en présence de dicyclooctadiène-1,5 nickel ou d'un nickel bivalent réduit in situ et d'une quantité équivalente de coordinat NH.

Le protocole opératoire est identique à celui adopté pour la cyclodimérisation asymétrique du butadiène. Des prises d'échantillons régulières permettent de suivre l'évolution de la réaction et la conversion en butadiène.

(a) Evolution d'une réaction de dimérisation

On constate que la réaction possède une vitesse particulièrement RAPIDE, encore jamais observée dans ce type de réaction. Une molécule de nickel transforme 500 molécules de butadiène en 1h30 à 40°C alors que

Figure 7 : Dimérisation du butadiène - EPHOS NH
Butadiène : Ni : L = 600 : 1 : 1 ; T° = 40°C.



BU LILLE

le système catalytique de la cyclodimérisation n'en transforme que 45 en 24 h dans les mêmes conditions réactionnelles.

La figure 7 montre l'évolution de la conversion en butadiène et des sélectivités en produits formés. La courbe III est relative à la formation du VCH-1,4 et COD-1,5 représentant respectivement 2,4 % et 0,6 %.

On observe la formation exclusive en début de réaction d'un seul produit I qui semble disparaître au profit d'un produit II lorsque la concentration en butadiène devient faible (au delà de 90% de conversion).

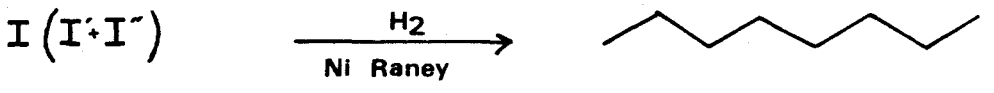
De plus en fin de réaction, lorsque la conversion en butadiène atteint 100 % on observe la formation d'une faible quantité d'oligomères supérieurs dont la concentration varie suivant les conditions réactionnelles (ici 4 % fig. 7).

(b) Identification des produits

En fin de réaction, la solution est filtrée et distillée sur colonne Vigreux, les produits I et II sont ensuite obtenus purs après traitement par chromatographie préparative.

Le spectre RMN ^{13}C du produit I révèle la présence anormale de 14 pics qui nous incite à penser que nous sommes probablement en présence de 2 molécules peu différentes dont les spectres se superposent partiellement.

La réaction d'hydrogénation du produit I effectuée alors sur nickel de RANEY consomme l'équivalent de 3 molécules d'hydrogène et donne un produit unique dont le temps de rétention correspond à celui du n octane :



On peut déjà conclure que nous sommes en présence de 2 octatriènes linéaires.

Toutes les analyses chromatographiques effectuées alors sur différentes colonnes capillaires (carbowax 20 M, PPG, Squalane...) n'ont pas

conduit à la séparation des produits I' et I". Par contre le recours à une phase stationnaire fortement polaire ($\beta\beta'$ oxodipropionitrile) a permis de les séparer. Ce type de colonne fut également utilisé en chromatographie préparative pour isoler le composé majoritaire I'.

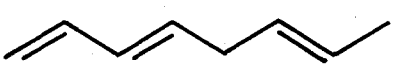
D'autre part, si l'on pose l'hypothèse de la présence de 2 octatriènes linéaires, et d'après ce que nous fournit la littérature il est raisonnable de penser que l'on dispose de diènes conjugués et dans ce sens nous avons pensé faire réagir le produit I avec l'anhydride maléique dans une réaction de DIELS et ALDER.

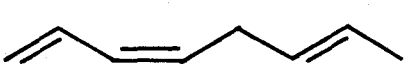
En effet seul le produit majoritaire I' réagit avec AM formant un adduct et laissant le minoritaire I" seul.

Cette réaction permet ainsi d'une part de récupérer I" pur par chromatographie préparative et d'autre part d'analyser l'adduct formé et donc I'.

D'autre part il semble que le produit II soit un isomère de I, la simplicité des spectres RMN ^{1}H et ^{13}C indique une structure très symétrique.

Nous sommes arrivés à identifier la structure octatriène-1,3,6 du produit I composé d'un mélange d'octatriène-1,3 trans, 6 trans(I') et octatriène-1,3 cis, 6 trans (I") de composition approximative : 60%, 40% .

I' : 

I" : 

En fin de réaction l'octatriène-1,3,6 évolue vers l'isomère entièrement conjugué octatriène-2,4,6 (II) principalement constitué du composé trans, trans, trans :

TABLEAU XIII : Dimérisation linéaire du butadiène.$Ni(COD)_2$: Ligand NH : =
1 : 1 : 60, T° = 40°C, toluène (10 cm^3)

BU LILLE

Coordinat	Conversion %	Temps	OCT -1,3,6 %	OCT -2,4,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %	+ lourds %
EPHOS NH	90	10'	94,45	-	3,25	1,00	1,30	-
	95	12'	89,40	5,20	3,10	1,15	-	-
	100	20'	-	87,75	3,80	0,80	-	7,6
PROLIPHOS NH	90	10'	98,40	-	0,6	0,6	0,4	-
	95	15'	98,50	-	0,6	0,9	-	-
	100	30'	90,50	6,5	0,7	0,85	-	1,45
GLYPHOS NH	90	40'	94,70	-	2,7	1,00	1,6	-
	100	1h10	89,5	2,5	2,85	2,45	-	2,7

II :

Toutes les données spectroscopiques relatives à l'identification de I', I" et II figurent en ANNEXE III.

3 - Résulats expérimentaux

Toutes les réactions de dimérisation linéaire du butadiène et des autres dioléfines-1,3 ont été effectuées dans un réacteur en verre selon un protocole déjà décrit.

Pour les réactions réalisées dans les conditions standards les préparations suivantes ont été respectées :

- $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ = LIGAND NH = 2,5 mmoles
- SOLVANT = toluène (10 cm^3) ; ETALON = heptane (2 g)
- DIENE-1,3 = 150 mmoles (diène/nickel = 60)
- TEMPERATURE = 40°C

Pour des réactions effectuées dans d'autres conditions une valeur est toujours gardée identique aux conditions standards (diène lors de l'étude DIENE/Ni ou Ni lors de l'étude L/Ni) sauf si les autres quantités deviennent beaucoup trop faibles.

(a) Etude comparative des ligands NH

Comme le montrent les résultats du tableau XIII, les réactions de dimérisation linéaire catalysées par le système "Ni°-LIGAND-NH" ont une cinétique très rapide comparativement aux réactions mettant en jeu un cocatalyseur alcool ou amine[47, 48, 49].

Seule l'EPHOS NH isomérise totalement et très rapidement l'octatriène-1,3,6 en -2,4,6 si l'on ne stoppe pas la réaction après consommation du butadiène. Cela est très intéressant car à partir d'une même réaction on peut obtenir l'un ou l'autre des octatriènes.

TABLEAU XIV : Dimérisation linéaire du butadiène. Effet de la température

Ni° : EPHOS NH = 1 : 1 ; conversion 90 %

/Ni	T°C	Temps	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %
60	40	10'	94,50	3,25	1,00	1,30
	20	25'	98,00	1,10	0,50	0,40
	0	4h30	99,10	0,50	0,40	-
	- 20	24h (*)	99,30	0,40	0,30	-
300	60	10'	91,90	2,85	2,50	2,75
	40	35'	95,20	3,10	0,65	1,05
	20	2h45	98,75	0,75	0,30	0,20

BU LILLE

(*) Conversion 70 %

TABLEAU XV : Dimérisation linéaire du butadiène. Effet du rapport EPHOS NH/Ni

Ni° : /Ni = 1 : 300 ; T° = 40°C ; conversion 90 %

L/Ni	Temps	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %	Temps d'isomérisation en -2,4,6
0.5	1h30	96,40	1,60	1,00	1,05	2h45
1.	35'	95,30	3,10	0,60	1,10	1h45
2.	45'	96,25	1,50	1,20	1,05	4h30
4.	55'	96,30	1,65	1,1	0,95	isomérisation très faible
2 (*)	10'	95,30	2,60	0,90	1,20	1h20
1 (*)	10'	94,45	3,25	1,00	1,3	20'

* /Ni = 60

La PROLIPHOS NH donne la meilleure sélectivité en dimère linéaire (99 %) et par là même le meilleur rendement réactionnel.

La présence d'oligomères supérieurs non identifiés est due à une compétitivité plus grande des dimères formés vis à vis du butadiène en fin de réaction.

(b) Etude particulière de l'EPHOS NH

Le coordinat EPHOS NH possède une réactivité nettement différente vis à vis des autres coordinats. De plus, les résultats observés n'ont plus rien de comparable avec ceux obtenus dans la littérature pour ce type de réaction. Aussi il nous a paru intéressant de faire une étude plus développée des paramètres d'influence de la dimérisation linéaire du butadiène avec ce ligand.

(1) EFFET DE LA TEMPERATURE : TABLEAU XIV

La cinétique de la réaction est très nettement influencée par les variations de température. Le couple catalytique $Ni(COD)_2$-EPHOS NH reste encore suffisament actif à -20°C et conduit à la formation quasi-exclusive de l'octatriène-1,3,6 avec un rendement de près de 70 % en 24 h. Dans ce sens on constate qu'une diminution de la température favorise nettement l'augmentation de la sélectivité en dimère linéaire (près de 100 % à -20°C contre 94,50 % à 40°C).

D'autre part l'isomérisation de l'octatriène-1,3,6 et octatriène-2,4,6 est fortement ralentie par la diminution de la température ; très rapide à 40°C (20 mn) elle devient lente à 0°C (5h30 mn) voire inexistante à 0°C (voir tableau XVII)

(2) EFFET DU RAPPORT EPHOS NH/NICKEL : TABLEAU XV

Cette petite étude a essentiellement été effectuée afin de voir si l'influence de la concentration en coordinat NH modifie l'activité catalytique.

Il apparait que la variation de la quantité d'EPHOS NH, si elle ne bloque pas le système catalytique initial, joue un rôle essentiel sur la

TABLEAU XVI : Dimérisation linéaire du butadiène.Effet du rapport /Ni

N° : EPHOS NH = 1 : 1

BU LILLE

Ni	T°	Conversion %	Temps	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %	Temps * isomérisation
60	20°C	90	25'	98,00	1,10	0,5	0,4	
300		85	2h30	98,85	0,7	0,3	0,15	
60	40°C	90	8'	94,70	3,10	1,00	1,20	20'
300		95	35'	95,30	3,00	0,6	1,10	1h45
600		85	1h30	96,15	2,15	0,60	1,10	3h45
950		85	4h30	92,85	2,75	0,90	1,00	Lent
300	60°C	90	10'	91,90	2,85	2,50	2,75	20'
600		90	15'	96,50	1,35	1,05	1,05	50'
950		90	30'	92,80	2,65	2,10	2,45	1h30
1500		90	45'	94,75	2,10	1,5	1,65	3h00
2000		85	1h20	92,70	2,60	2,40	2,30	3h30
5000		60	6h00	92,80	2,75	2,50	1,95	-

* temps au bout duquel tout le -1,3,6 est isomérisé (conversion 100 %)
formation de l'octatriène 2,4,6 et d'oligomères supérieurs (2 à 5 %)

vitesse d'isomérisation en l'octatriène-2,4,6.

En dehors du rapport 0,5 où la concentration en espèce active semble être considérablement réduite, la variation de EPHOS NH/Ni semble peu affecter la formation initiale de l'octatriène-1,3,6. Par contre l'isomérisation est considérablement ralentie lorsque le rapport augmente. Au delà de 4 l'isomérisation disparait complètement.

Ces modifications s'expliquent par une compétition entre le diène-1,3 et le ligand autour du nickel. L'augmentation des coordinats (L) favorise aussi la formation d'espèces organométalliques plus stables (NiL_2, NiL_4) qui sont néanmoins facilement déplacées par le butadiène-1,3 vers la formation de l'espèce catalytique. Pour des raisons stériques, l'attaque de l'octatriène-1,3,6 est fortement réduite par l'augmentation de L.

Le résultat observé pour le rapport 0,5 est tout à fait différent puisqu'il s'agit là d'un défaut de stoechiométrie de l'espèce NH, la vitesse est simplement réduite de moitié (voir ⩫ / Ni = 600, tableau XVI).

(3) EFFET DU RAPPORT BUTADIENE/Ni : Tableau XVI

Il ressort que l'activité catalytique du système $Ni(COD)_2$-EPHOS NH reste encore élevée lorsque la concentration en espèce active devient plus faible.

Des nombres de rotations de 4 700 (⩫ / Ni = 5 000) ont pu être atteints à 60°C. Il ne serait pas surprenant que des rapports supérieurs à 20 000 soient obtenus à 80°C ou à plus haute température.

D'un autre côté, la diminution de la concentration en catalyseur mais surtout l'augmentation de la température favorisent les réactions parasites de cyclodimérisation (VCH-1,4, COD-1,5).

Au delà de 90 % de conversion, la cinétique devient très faible et la formation d'oligomères supérieurs apparait (non mentionnés sur le tableau) dus probablement à une codimérisation entre les dimères initiale-

ment formés et le butadiène restant.

(4) EVOLUTION DE L'ISOMERISATION EN OCTATRIENES-2,4,6 : TABLEAU XVII

Les octatriènes-1,3 cis, 6 trans et 1,3 trans, 6 trans s'isomérisent essentiellement en octatriène-2,4,6 t, t, t. Cette isomérisation s'effectue généralement lorsque tout le butadiène a été dimérisé, (conversion généralement supérieure à 90 %).

Les produits plus lourds obtenus lors de l'isomérisation sont vraisemblablement constitués de trimères et d'oligomères supérieurs obtenus à partir des octatriènes initialement formés.

Comme on a déjà pu le voir précédemment la vitesse d'isomérisation est très liée à la température, à la concentration en espèce catalytique et aussi au rapport EPHOS NH/Ni.

TABLEAU XVII : Dimérisation linéaire du butadiène L : Ni = 1:1
EPHOS NH - Formation des octatriènes-2,4,6

Ni	T°C	(a) Temps	OCT -2,4,6 %	OCT (b) -2,4,6 t.t.t. %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	+ lourds %
60	0°	5h30	98,90	62,50	0,60	0,50	-
	40	20'	88,75	55,35	3,80	0,80	6,65
	(c)	1h20	89,75	48,75	2,70	0,95	6,60
300	40	1h45	92,15	58,95	3,40	0,65	3,80
	60	20'	88,15	54,20	3,00	2,30	6,55
600	40	3h40	91,95	58,90	2,40	0,60	5,05
	60	45'	90,30	54,75	2,30	1,00	6,40

(a) correspond à une isomérisation totale de l'octatriène-1,3,6(conversion 100%)

(b) il n'a pas été possible de déterminer précisement le sens de la substitution des autres isomères 2,4,6

(c) L/Ni = 2

Le tableau XVII n'est pas exhaustif, il se contente de montrer la distribution des produits correspondant à la deuxième phase de la dimérisation linéaire. On peut également voir (tableau XVI) que l'isomérisation devient très lente au delà du rapport butadiène/nickel = 2000 à 60°C et du rapport 1000 à 40°C. De plus l'isomérisation est fortement ralentie lorsque le rapport EPHOS NH/NICKEL augmente, au-dessus de 4 elle devient nulle.

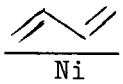
(c) Coordinat PROLIPHOS NH

TABLEAU XVIII : Dimérisation linéaire du butadiène-PROLIPHOS NH
L : Ni = 1 : 1

T°	Ni	Conversion %	Temps	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	MVCP ou DVCB %	OCT-2,4,6 %
40°C	60	95	15'	98,5	0,6	0,9	-	-
		100	30'	90,5	0,7	0,85	0,3	6,5
	300	75	1h	98,5	0,7	0,4	0,4	-
		95	2h	95,4	0,9	0,5	0,5	-
	600	50	4h	99,00	0,85	0,10	-	-
	950	40	3h	98,60	1,00	0,40	-	-
		70	14h	97,40	1,50	0,55	0,55	-
60°C	300	80	30'	90,70	3,2	1,85	3,2	-
		90	45'	82,85	4,45	2,25	3,35	0,3
	600	40	30'	91,00	3,80	1,75	3,45	-
		80	5h	61,35	11,75	11,6	11,40	-
	950	35	1h	90,40	4,20	1,90	3,45	-
		75	10h	58,65	13,60	12,85	11,95	-

(d) Coordinat GLYPHOS NH

TABLEAU XIX : Dimérisation linéaire du butadiène GLYPHOS NH
L : Ni = 1 : 1 ; T° = 40°C

 Ni	Conv. %	Temps	OCT -1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %	OCT -2,4,6 %	+lourds %
60	90	40'	94,70	2,70	1,00	1,60	-	-
	100	1h10	89,50	2,85	2,45	-	2,5	2,7
300	75	3h30	94,25	2,60	1,05	2,10	-	-
600	50	10h	93,80	2,70	1,30	2,15	-	-

La PROLIPHOS NH et surtout la GLYPHOS NH restent beaucoup moins performants que le coordinat EPHOS NH. Cela peut être du au fait que le ligand GLYPHOS NH ne possédant pas de contraintes stériques n'oriente pas préférentiellement sa fonction amine vers le centre métallique et inversement la tension particulière de la PROLIPHOS NH peut ralentir la réactivité.

De plus,comme on a déjà pu le voir précédemment (tableau XIII) l'isomérisation en octatriène-2,4,6 est pratiquement inexistante avec ces ligands.

(e) Système Ni^{II} + réducteur

Le biscyclooctadiène-1,5 nickel, précurseur direct de l'espèce active est obtenu par réduction de sels de nickel et nécessite une purification préalable ainsi que des manipulations très soignées. Il nous a paru intéressant de générer "in situ" la formation du "Ni°".

Le tableau XX donne les résultats obtenus avec deux types de réducteurs différents. La mise en oeuvre du triéthylaluminium ne pose pas de

problèmes particuliers, hormis le fait que le ligand NH est partiellement dégradé en présence d'un excès de réducteur, par contre l'emploi des hydrures doubles ($AlLiH_4$, $NaBH_4$) a nécessité l'utilisation de solvants plus polaires (THF) pour des raisons de solubilité.

TABLEAU XX : Dimérisation linéaire du butadiène - EPHOS NH.
$Ni(acac)_2$ + réducteur. Ni : Al : L : ⌇⌇ = 1 : 2 : 1 : 250
T° = 40°C

Réducteur	Conv. %	Temps	OCT 1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %	OCT 2,4,6 %
(a) $AlEt_3$	90	30'	96,35	1,60	0,9	1,10	-
	100	45'	89,40	1,40	1,3	0,90	6,90
(b) $AlLiH_4$	80	1h	95,00	1,80	1,3	1,10	0,80
	100	2h30	88,50	1,90	2,50	0,90	4,50

(a) isomérisation totale en -2,4,6 : 2h30'

(b) réaction beaucoup plus lente :réduction non totale, isomérisation en -2,4,6 : 4h00

La dimérisation linéaire du butadiène où l'espèce "nickel zérovalent" est générée "in situ" conduit aux octatriènes avec des sélectivités comparables.

(f) Coordinat bidenté - Amine secondaire

Connaissant la réactivité particulière des ligands NH, il nous a paru intéressant de les comparer avec un système analogue se rapprochant des

réactions de dimérisations linéaires plus classiques.

Au lieu de la PROLIPHOS NH nous avons utilisé la PROLIPHOS et la diéthylamine (rapport 25).

Les résultats sont surprenants et parlent d'eux mêmes : deux réactions menées dans les mêmes conditions montrent une réactivité très différente. Une réaction durant 15 mn à 40°C avec la PROLIPHOS NH (Tabl.XVIII) se termine au bout de 5 h à 60°C avec le système PROLIPHOS amine secondaire (Tabl. XXI). Un rapport amine sur nickel plus élevé améliore la sélectivité en -1,3,6 mais ne réduit pas le temps réactionnel.

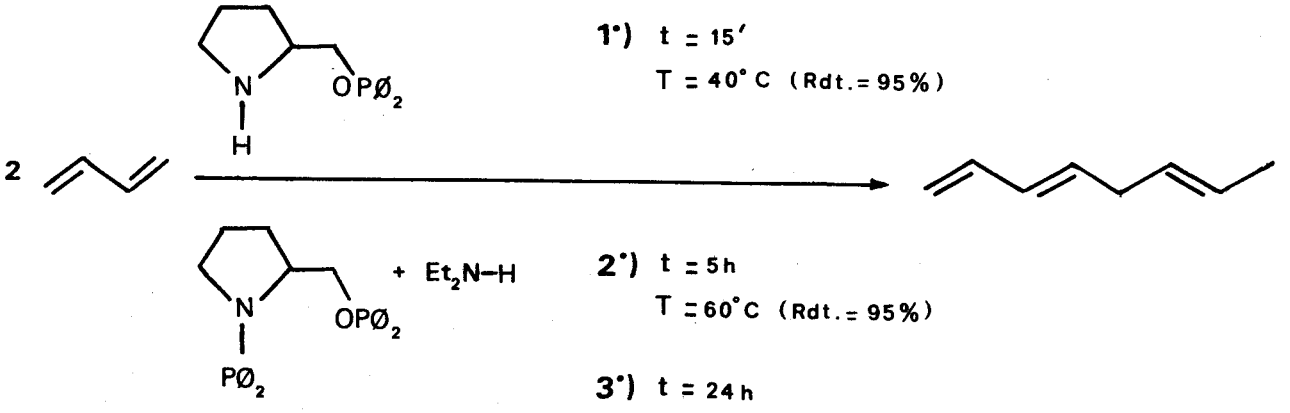


TABLEAU XXI : Dimérisation linéaire du butadiène PROLIPHOS-DIETHYLAMINE
Ni : L : Et_2NH : butadiène = 1 : 1 : 25 : 75
T° = 60°C, toluène

Conversion %	Temps	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	DVCB %
35 %	1 h	57,9	29,1	5,5	7,5
85 %	3 h	64,8	22,3	6,00	6,9
98 %	5 h	66,7	23,1	7,70	2,5

(g) Catalyse au Palladium

La dimérisation linéaire du butadiène effectuée sur des catalyseurs modifiés à base de palladium conduit essentiellement, à l'aide de cocatalyseurs à la synthèse d'octatriènes-1,3,7. Nous allons vérifier si l'activité particulière de l'EPHOS NH vis à vis du nickel peut encore être mise en valeur avec le palladium.

Un test est effectué à partir d'acétylacétonate de palladium réduit "in situ" par le triéthylaluminium auquel on ajoute le coordinat NH et le butadiène :

$Pd(acac)_2$: $AlEt_3$: EPHOS NH : Butadiène = 1 : 2 : 1 : 100
T° = 60°C, toluène.
Temps : 3h30 (conversion 30 %).

OCT-1,3,6	OCT-1,3,7	VCH-1,4
93,90 %	2,20 %	3,90 %

Là encore, le coordinat NH montre sa spécifité puisque l'octatriène-1,3,6 y est obtenu très sélectivement. La cinétique est certes faible mais cela est partiellement du à une mauvaise réduction du Pd^{II} suite à une solubilité médiocre dans le toluène.

(h) Conclusion

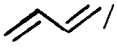
La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par les combinaisons chimiques "nickel zérovalent-ligand NH" ou "nickel bivalent + réducteur - ligand NH" permettent d'accéder aisément dans des conditions douces et avec une rapidité encore inconnue jusqu'alors aux octatriènes linéaires de façon hautement sélective. Cela est d'autant plus intéressant que les systè-

mes existants nécessitent obligatoirement le recours à un cocatalyseur disposant d'hydrogène labile.

La caractéristique particulière des coordinats NH est qu'en chélatant le métal ils introduisent l'hydrogène à proximité immédiate du nickel formant ainsi probablement une nouvelle espèce organométallique hautement réactive.

Le tableau XXII permet de faire la comparaison entre notre système catalytique et celui développé par PITTMAN[56]. Les conditions catalytiques sont identiques, seule la température est augmentée.

TABLEAU XXII : Comparaison Ni°-ligand NH avec le système de PITTMAN

 /Ni = 600[a], 670[b]

Catalyseur	T°C	Temps	Conversion	OCT-1,3,6*
$Ni(COD)_2$-EPHOS NH[a] toluène	40°	1h30	85 %	96,15 %
	60°	15'	90 %	96,50 %
$Ni(P\phi_3)_2Br_2$-$NaBH_4$[b] THF/EtOH (PITTMAN)	80°	7h	65 %	95,90 %
		23h	80 %	95,55 %

* également VCH-1,4 ; COD-1,5 ; DVCB[a] ou OCT-1,3,7[b]

Des réactions durant d'une part 15 mn à 60°C et plus de 23 h à 80°C n'ont absolument plus rien de comparable.

Notre système permet en outre d'orienter sélectivement la réaction vers l'un ou l'autre des octatriènes. L'utilisation de l'EPHOS NH permettra d'accéder à l'octatriène-2,4,6 ou -1,3,6 suivant les conditions opératoires tandis que la PROLIPHOS NH permet la production quasi-exclusive de l'octatriène-1,3,6.

En outre, il a été relevé dans la littérature que l'octatriène-2,4,6 peut être obtenu par "autométathèse de l'hexadiène-2,4, produit

relativement peu accessible[91].
Inversement la métathèse croisée de l'octatriène-2,4,6 et du butène-2 pourrait peut être conduire à l'hexadiène-2,4, la réaction étant équilibrée.

Finalement, il a été observé que l'octatriène-2,4,6 et ses stéréoisomères jouent entre autres, le rôle de phéromones sexuelles chez une variété d'algue marine[92].

Puisque ce système catalytique est très actif vis à vis du butadiène, il nous a paru intéressant d'essayer d'effectuer la dimérisation linéaire à partir de diènes-1,3 substitués. S'il s'avère que les résultats sont positifs l'utilisation de systèmes fonctionnalisés pourrait alors conduire à des molécules insaturées asymétriques très intéressantes.

II. DIMERISATION LINEAIRE DES AUTRES DIENES-1,3

1°) Introduction

La dimérisation linéaire ou cyclique des diènes-1,3 substitués ou fonctionnalisés constitue une réaction très intéressante puisqu'elle débouche sur une classe de composés parmi les plus importants en chimie organique. Citons par exemple la synthèse des terpènes à partir de l'isoprène.

Le problème essentiel posé lors de ces synthèses est que les diènes-1,3 substitués sont des molécules dissymétriques qui conduisent généralement à des mélanges de dimères linéaires et cyclodimères.

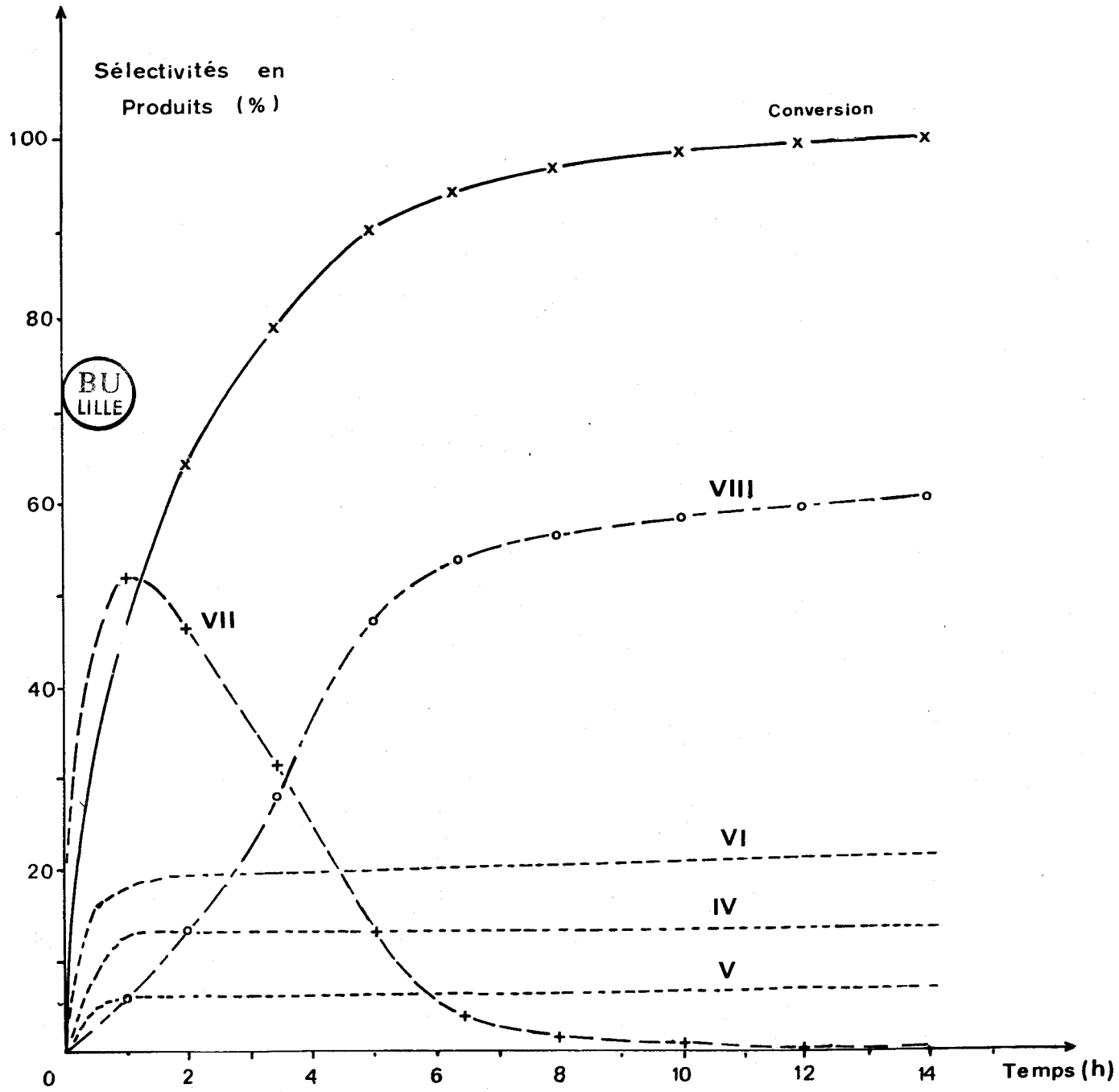
Certains complexes organométalliques,notamment ceux à base de palladium, catalysent la dimérisation linéaire des diènes-1,3 substitués et particulièrement celle de l'isoprène. On aboutit alors, dans des conditions souvent très sévères (T° élevées) aux enchainements queue-queue, tête-tête et queue-tête. Malheureusement le mode d'association tête-queue rencontré dans la nature n'a jamais pu être reproduit avec ce type de réactions.

Comparativement à la dimérisation du butadiène-1,3, ces réactions nécessitent obligatoirement le recours à un cocatalyseur disposant d'hydrogènes labiles, et sont généralement catalysées par des complexes organométalliques à base de palladium.

Ayant mis en valeur la réactivité particulière de nos coordinats aminophosphinites -NH lors de la synthèse des octatriènes linéaires, il nous a paru intéressant de tester le couple catalytique "nickel zérovalent-EPHOS NH" dans la dimérisation linéaire de diènes-1,3 substitués.

Nous nous attacherons tout d'abord à la dimérisation de l'isoprène et du pentadiène-1,3 cis, trans catalysée par le système $Ni(COD)_2$-EPHOS NH.

Figure 8 : Dimérisation de l'isoprène - EPHOS NH
Isoprène : Ni : L = 60 : 1 : 1 ; T° = 60°C.



BU
LILLE

2°) Dimérisation de l'isoprène

(a) déroulement d'une réaction type

Les réactions sont effectuées dans des réacteurs en verre selon les conditions standards définies ci-dessous.

$Ni(COD)_2$ = EPHOS NH = 2,5 millimoles
ISOPRENE = 125 millimoles
SOLVANT = toluène (10 cm^3) ; ETALON = décane (2 g)
T° = 60°C

La réaction de dimérisation de l'isoprène possède une cinétique beaucoup plus lente que lors des réactions précédemment étudiées avec le butadiène. On atteint 90 % de conversion en diènes-1,3 au bout de 5 h à une température de 60°C (fig.8). Rappelons que dans les mêmes conditions le butadiène était transformé en 10 mn à 40°C.

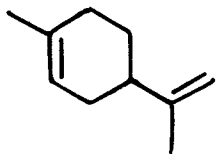
D'autre part, on aboutit à la formation de quatre produits principaux IV, V, VI, VII dont un nettement majoritaire (VII) qui semble s'isomériser totalement en VIII dès que la conversion en isoprène dépasse 50 %.

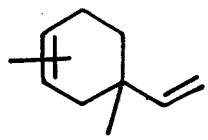
On peut de ce fait supposer la formation éventuelle d'un octatriène disubstitué VII qui évoluerait vers son homologue entièrement conjugué VIII comme dans le cas des dimères linéaires du butadiène.

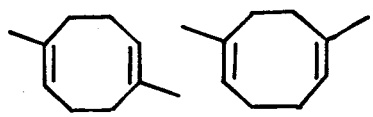
(b) identification des produits

En fin de réaction,la solution filtrée sur silice est concentrée par distillation sur colonne à bande tournante. Les produits sont récupérés avec une bonne pureté après une chromatographie préparative effectuée en deux temps : une première séparation sur colonne Carbowax 20 M (3/8", 3 m, 120°C) permet de fractionner la solution, la récupération des produits purs est ensuite obtenue après injection des différentes fractions sur une colonne plus polaire (β β′ oxodipropionitrile, 3/8", 3 m, 50°C)

Les produits IV, V, VI dérivent de la cyclodimérisation de l'isoprène. Ces cyclodimères obtenus sont des dérivés méthylés du VCH-1,4 (IV, V) ou du COD-1,5 (VI)

IV :  : Méthyl-1 isopropényl-4 cyclohexène (LIMONENE)

V :  : Diméthyl-1,4 ou/et -2,4 vinyl-4 cyclohexène (DiMe-x,4 VCH-1,4)

VI :  : Diméthyl-1,5 et -1,6 cyclooctadiène-1,5 (DiMe-1,x COD-1,5)

Il n'a pas été possible de déterminer avec certitude la position du méthyl sur le cycle du produit IV. De fait il se peut que les 2 produits résultants soient présents.

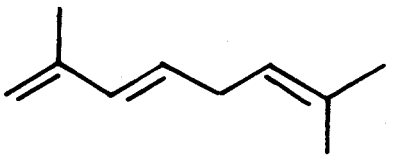
Le limonène V a été déterminé avec certitude. De plus il présente une déviation négative en polarimétrie conduisant à des rendements optiques de 10 %. Ces résultats ont été obtenus avec le coordinat EPHOS NH de configuration (S, R).

Par chromatographie gazeuse analytique sur colonne capillaire on peut différencier les 2 produits issus de VI (mélange 75/25),mais il n'a pas été possible de les isoler séparément.

Le produit intermédiaire VII, disparaissant en cours de réaction est le résultat d'une dimérisation linéaire de l'isoprène.

Il s'agit du diméthyl-2,7 octatriène-1,3,6 (DiMe -2,7 OCT-1,3,6).

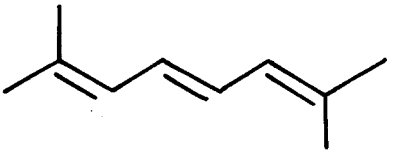
VII :



La mauvaise résolution du spectre RMN ^{13}C n'a pa pu mettre en évidence la présence de 2 produits. Néanmoins si on compare avec l'octatriène-1,3,6 précédemment obtenu on peut supposer la présence d'un mélange cis/trans.

L'isomérisation en cours de réaction du diméthyl-2,7 octatriène-1,3,6 conduit au produit VIII le diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6.

VIII :



Le chromatogramme analytique révèle la présence des deux produits dans les proportions 80/20 non séparables par la suite en chromatographie préparative. D'après les spectres ^{1}H et ^{13}C de solutions plus ou moins enrichies il s'agit probablement d'un mélange cis (20 %) trans (80 %).

Toutes les données spectroscopiques relatives aux produits IV, V, VI, VII, VIII figurent en ANNEXE IV.

(c) résultats expérimentaux

L'étude effectuée a permis de mettre en évidence l'effet de la température et du rapport isoprène/nickel.

La dimérisation linéaire de l'isoprène conduit au diméthyl-2,7 octatriène-1,3,6 avec une sélectivité ne dépassant jamais 60 % (tableau XXIII). Elle est en moyenne de 50 % jusqu'à 60 % de conversion avant qu'

TABLEAU XXIII : Dimérisation linéaire de l'isoprène $NiCOD_2$-EPHOS NH
Ni :L = 1 :1 , isoprène = 125 mmoles
T° = 60°C, toluène (10 cm^3)

Ni	Temps	C %	DiMe-2,7 OCT-1,3,6 %	DiMe-2,7 OCT-2,4,6 %	Limonène %	DiMe-x,4 VCH-1,4 %	DiMe-1,x COD-1,5 %
50 (a)	20'	25	56.	-	6,5	13,5	19,5
	1h30	55	49.	10,	5,5	13.	19,5
	6h	95	3,50	58,00	5,5	12,5	20,5
50 (b)	2h30	35	58,70	-	4,5	13,1	22,5
	19h00	90	41,40	10.	5,5	17,7	21,8
100	1h30	30	59,10	-	6.	13,90	20,50
	3h45	60	48,50	10.	5,5	12,50	20.
	10h00	85	23,50	34,90	5,5	13,30	21,80
200	1h30	30	55,50	-	5,5	12,90	21,50
	17h00	75	40,90	15,50	5,9	12,50	22,50
	36h00	95	11,50	47,00	5,6	11,90	22,80

BU LILLE

(a) $Ni(acac)_2$-$AlEt_3$ donne des résultats comparables
(b) T° = 40°C
(c) C :conversion

Les autres produits formés (0 à 5 %) sont des oligomères supérieurs non identifiés.

il ne s'isomérise.

La température joue un rôle important à la fois sur la cinétique mais aussi sur l'évolution du produit initialement formé. L'abaissement de la température à 40°C ralentit considérablement la réaction (19 h au lieu de 6 h à 60°C) mais permet d'obtenir des rendements en DiMe-2,7 OCT-1,3,6 proches de 40 % (42 % de sélectivité à 90 % de conversion).

L'augmentation du rapport isoprène/nickel réduit la vitesse de formation des produits mais favorise également l'apparition d'oligomères supérieurs (0 à 5 %).

L'inconvénient majeur reste l'isomérisation relativement rapide du dimère initialement formé. Néanmoins le diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6 conduit à des sélectivités supérieures à 50 % en fin de réaction (conversion $>$ 95 %).

Par ailleurs, la sélectivité en cyclodimères est peu affectée par les variations de température et de concentration en catalyseur. Malheureusement celle du (-) limonène reste très faible (6 %) à côté du diméthyl-x,4 vinyl-4 cyclohexène (13 %) et du diméthyl-1,x cyclooctadiène-1,5 (20 %)

Une optimisation de la réaction pourrait être envisagée notamment en augmentant le rapport ligand NH/nickel afin de limiter l'isomérisation.

3° Dimérisation du pentadiène-1,3

(a) déroulement d'une réaction type

Les pentadiènes-1,3 cis et trans purs et le mélange cis-trans (28 %, 72 %) ont été dimérisés selon le protocole opératoire habituel :

$Ni(COD)_2$ = EPHOS NH = 2,5 mmoles
PENTADIENE-1,3 = 125 mmoles
SOLANT =toluène (10 cm^3), ETALON = décane (2g)
T^o = 40°C

Le couple catalytique $Ni(COD)_2$-EPHOS NH conduit cette fois sélectivement (90 %) et rapidement (2h, 40°C) à la formation de 2 produits principaux IX et X dans les proportions 75/25 (a) ou 60/40 (b) suivant les conditions réactionnelles.

Les dimères IX et X formés ne s'isomérisent pas ultérieurement en fin de catalyse.

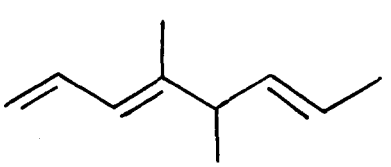
(b) Identification des produits

Après concentration de la solution catalytique selon les conditions habituelles, les produits purs sont assez difficilement obtenus par chromatographie préparative (colonne REOPLEX 400, 3m de longueur, 60°C, 100 cm^3 H_2/mn).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C des produits IX et X sont identiques, à certains déplacements chimiques près.

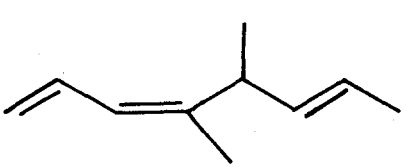
Il apparait, lors de l'étude spectroscopique, que les composés IX et X sont issus d'une dimérisation linéaire du pentadiène-1,3 et constituent les isomères cis-trans du diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 dont l'isomère majoritaire IX est représenté par la forme trans-trans :

IX :



: Diméthyl-4,5 octatriène-1,3 t, 6 t
(DiMe-4,5 OCT-1,3,6 t.t)

X :



: Diméthyl-4,5 octatriène-1,3 c, 6 t
(DiMe-4,5 OCT-1,3,6 c.t)

Les données spectroscopiques relatives à IX et X apparaissent en ANNEXE V.

(c) résultats expérimentaux

Les pipérylènes cis et trans purs et le mélange cis-trans ont donné la même distribution en dimères. La formation d'un mélange cis-trans de diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 n'est donc pas due à la distribution initiale en dienes-1,3.

Le tableau XXIV montre que la dimérisation linéaire du pentadiène-1,3 est très rapide comparativement à celle de l'isoprène. On obtient de manière très sélective l'octatriène-1,3,6 diméthylé (supérieure à 90%). Dans les mêmes conditions la réaction avec le butadiène dure 10 mn à 40°C alors que celle avec l'isoprène dure 6 h à 60°C.

TABLEAU XXIV : Dimérisation linéaire du pentadiène-1,3 - EPHOS NH. T = 40°C

a) $NiCOD_2$:EPHOS NH ; PENTADIENE = 1 : 1 : 125

Temps	Conversion %	DiMe-4,5 OCT-1,3,6 cis-trans %	DiMe-4,5 OCT-1,3,6 trans-trans %	Autres dimères (non identifiés) %
45'	75	21	70	9
1h30	95	20,5	66	13,5
1h50	98	18,5	60	21,5

b) $Ni(acac)_2$:$AlEt_3$; EPHOS NH ; PENTADIENE = 1 : 2 : 1 : 250

1h30	40	34	55,5	10,5
2h30	60	34	55,5	10,5
4h00	85	35	50,5	14,5
6h00	95	32	45,5	22,5

Contrairement aux dimères linéaires du butadiène ou ceux de l'isoprène, le diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 initialement formé ne s'isomérise pas en dimère totalement conjugué. Cela peut s'expliquer par la très faible labilité de l'hydrogène en position 5.

On peut remarquer que le dimère formé présente un centre d'asymétrie. Le coordinat chiral EPHOS-NH a fourni un diméthyl-4,5 octatriène optiquement actif $\alpha_D = 25°$ (mélange cis-trans).

Les autres produits (10 à 20 %) synthétisés lors de la réaction sont probablement des cyclodimères dont la structure de base est celle du VCH-1,4 ou du COD-1,5.

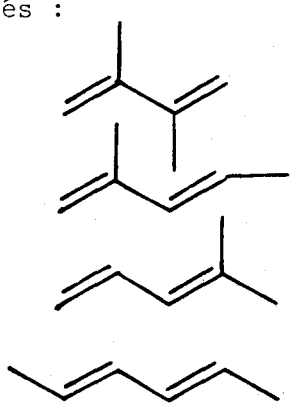
Il est assez surprenant de constater que la distribution des isomères trans-cis est différente avec le $Ni(COD)_2$ [a] (80 %, 20 %) et avec le système $Ni(acac)_2$-$AlEt_3$ [b] (60 %, 40 %). L'association de molécules organoaluminiques provenant de la dégradation de $AlEt_3$, autour du centre métallique peut être à l'origine de cette modification des sélectivités.

4°. Autres diènes-1,3

Tous les tests effectués sur les autres diènes-1,3 à l'aide du système catalytique nickel zérovalent-EPHOS NH (diène-1,3/$Ni(COD)_2$= 50, T = 60° à 80°C) n'ont pas donné de résultats positifs.
Pour chacun des butadiènes méthylés ci-dessous on observe toutefois une conversion de quelques pourcents (toujours < 5 %) en un produit non identifié.

Les DIENES-1,3 suivants ont été testés :

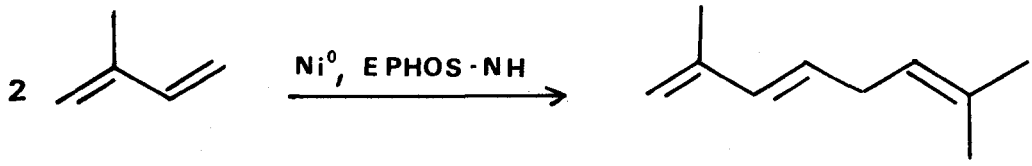
- DIMETHYL-2,3 BUTADIENE :
- Me-2 PENTADIENE-1,3 :
- Me-4 PENDATIENE-1,3 :
- HEXADIENE-2,4 :



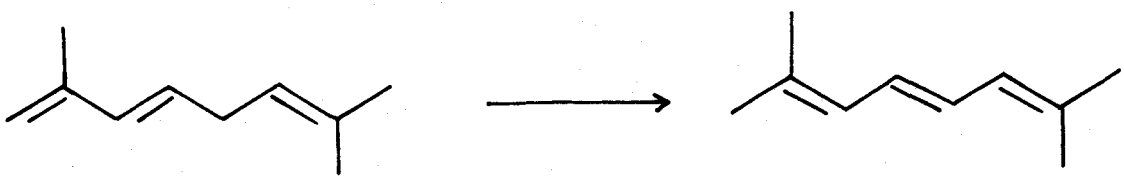
5° Conclusion

Comme dans le cas de la dimérisation linéaire du butadiène le système catalytique "nickel zérovalent- EPHOS NH" s'est avéré très performant en dimérisation linéaire des diènes substitués en l'absence de cocatalyseur alcool ou amine. Les sélectivités restent élevées dans le cas des pipérylènes (pentadiène-1,3) mais sont toutefois moindres avec l'isoprène (60 % linéaires, 40 % cycliques).

Une différence importante vis à vis des résultats antécédants est observée au niveau de la distribution des produits. Alors que la littérature décrit la formation du diméthyl-2,7 octatriène-1,3,7 à partir de complexes du palladium et du diméthyl-2,6 octatriène-1,3,6 sur catalyseur au nickel, notre nouveau système catalytique donne exclusivement le diméthyl-2,7 octatriène-1,3,6 (DiMe-2,7 OCT-1,3,6) en tant que dimère linéaire issu d'un enchaînement queue à queue.

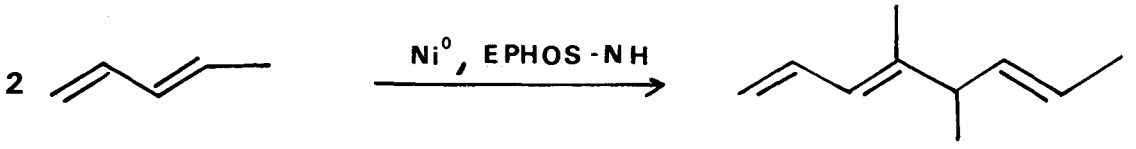


Ce système catalytique présente en outre la possibilité d'isomériser le dimère formé en octatriène entièrement conjugué : le diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6 (DiMe-2,7 OCT-2,4,6).



En ce qui concerne les dimères du pentadiène, il est décrit dans la littérature la formation du méthyl-6 nonatriène-1,3,8 résultant d'une addition queue à queue du palladium.

Notre système catalytique oriente de manière hautement sélective la dimérisation linéaire du pentadiène-1,3 vers le diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 (DiMe-4,5 OCT-1,3,6) issu d'un couplage tête à tête et ne donnant pas lieu à isomérisation ultérieure.



Il est tout de même très intéressant d'observer que l'on obtient toujours des dimères à structure triénique-1,3,6. D'autre part la spécificité des réactions à former l'enchainement queue-queue avec l'isoprène et tête-tête avec le pentadiène-1,3 nous permettra peut être d'apporter des précisions dans l'étude du mécanisme catalytique déjà entreprise.

Si la réactivité trop importante du butadiène ne permet pas d'isoler des espèces catalytiques le recours à l'isoprène ou au pentadiène-1,3 à suffisamment basse température peut faciliter la formation d'une telle espèce.

Parallèlement l'utilisation de molécules deutériées permettra de définir le rôle exact joué par le proton issu du NH. Des études effectuées avec le coordinat EPHOS ND ont déjà permis de mettre en évidence la formation de dimère deutérié ; nos efforts sont portés actuellement sur la détermination de la position du deutérium dans la molécule.

III - DIMERISATION DU BUTADIENE - EFFET DU METHANOL

Il nous a paru intéressant d'étudier l'évolution de la réaction de dimérisation du butadiène-1,3 lorsque le catalyseur $Ni(COD)_2$-Ligand NH ou $Ni(COD)_2$-APPM est modifié par l'ajout d'un cocatalyseur. Mais l'essentiel de ces recherches est avant tout guidé par la possibilité de former sélectivement des télomères asymétriques à partir de nos ligands chiraux.

1° Introduction

(a) Rappels bibliographiques

Les réactions de dimérisation linéaire du butadiène en présence de cocatalyseur amine ou alcool conduisent généralement aux octatriènes linéaires. Ainsi les complexes du palladium conduisent à l'octatriène-1,3,7[54, 55, 70] et ceux dérivant du nickel donnent souvent un mélange d'octatriènes-1,3,6 ; -1,3,7 et -2,4,6[49]. Toutefois dans certaines conditions on forme également des télomères, produits d'addition d'espèces nucléophiles sur le dimère. En présence d'alcool, le palladium catalyse ainsi la formation des alkoxyoctadiènes[70, 71].

Les espèces organométalliques à base de nickel conduisent à un mélange de dimères linéaires et de télomères ; mais il arrive que l'on accède à la synthèse d'un cyclodimère particulier le méthylènevinylcyclopentane en présence de quantités controlées d'alcool[73].

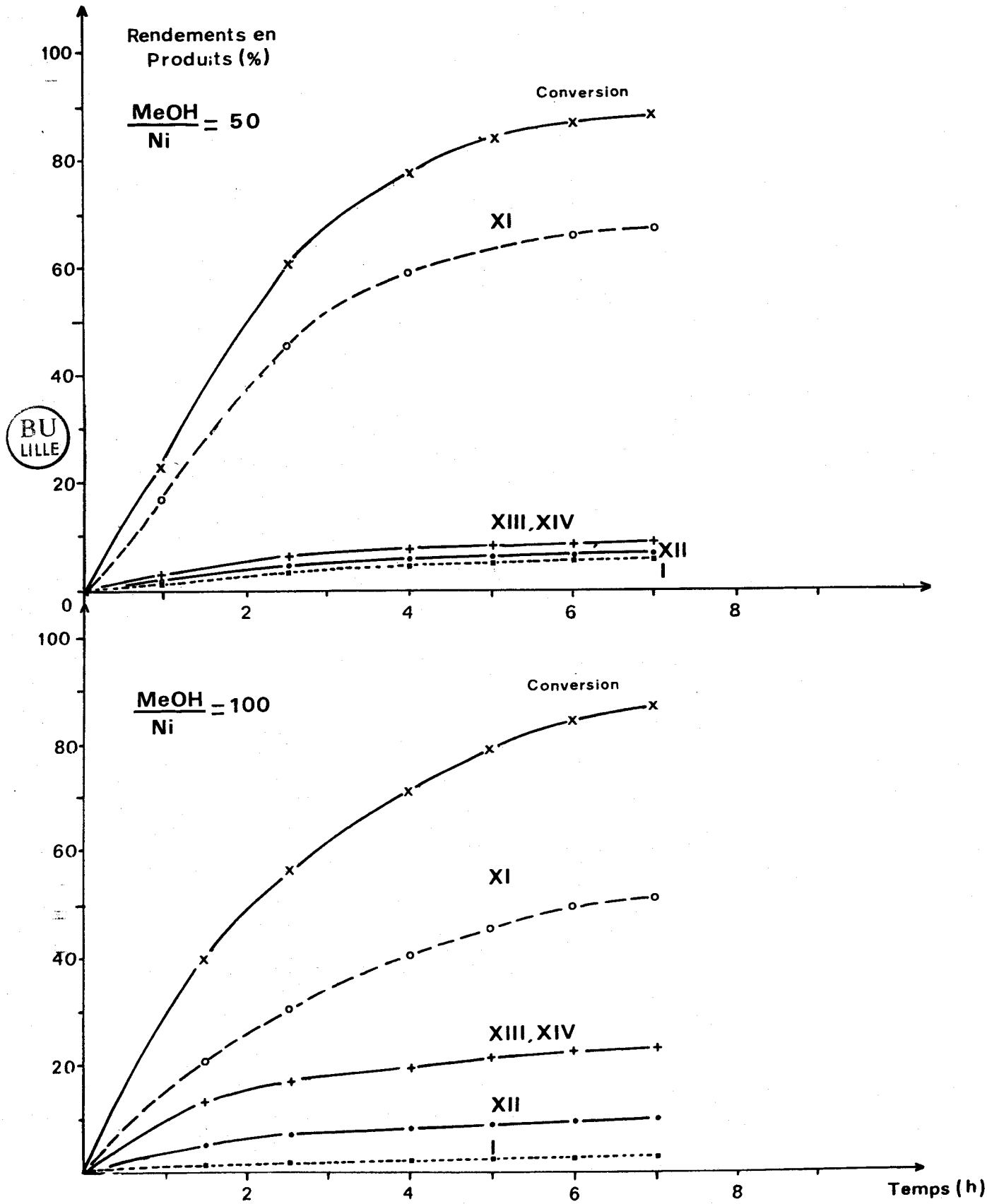
(b) Systèmes catalytiques employés

Les réactions catalytiques effectuées en présence de méthanol ont apporté des éléments nouveaux dans la dimérisation du butadiène. Il convient néanmoins de classer les catalyseurs en deux catégories :

(1) $Ni(COD)_2$-ligand bidenté/NH - CH_3OH : en présence de méthanol les coordinats bidentés APPM (sauf l'EPHOS) et les coordinats NH se comportent de façons analogues

(2) $Ni(COD)_2$-EPHOS : le coordinat APPM EPHOS possède un comportement tout à fait particulier dans la dimérisation du butadiène en présence de

Figure 9 : Dimérisation du butadiène. Influence du méthanol.
Butadiène : $Ni(COD)_2$: APPM/NH = 75 : 1 : 1 ; T = 60°C.



BU LILLE

méthanol.

2° Système catalytique $Ni(COD)_2$-APPM/LIGAND NH-CH_3OH

(a) déroulement d'une réaction type

Les réactions catalytiques se déroulent selon le protocole habituel dans des réacteurs en verre. Des prises d'échantillons périodiques permettent de suivre l'évolution des réactions.

$Ni(COD)_2$ = L = 2,5 millimoles

BUTADIENE = 175 millimoles

CH_3OH = 62,5 à 375 millimoles (x cm^3)

SOLVANT : toluène (10 - x) cm^3, ETALON : heptane (2 g)

T° = 60°C

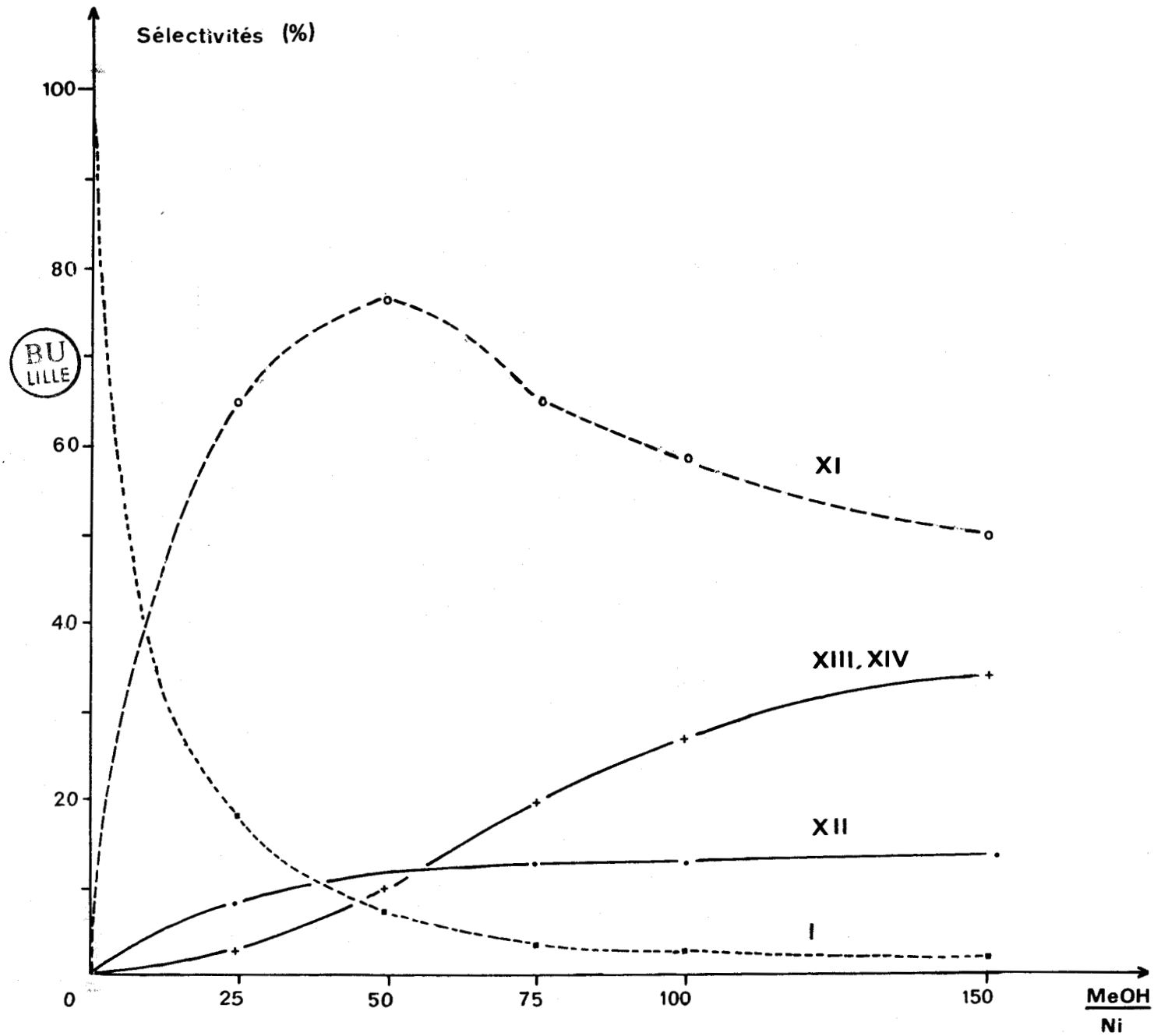
La figure 9 représente la formation des différents produits (rendements). On observe l'apparition de 4 nouveaux produits XI, XII, XIII, XIV et la formation de l'octatriène-1,3,6 (I) en quantité très faibles. Le composé XI est très nettement majoritaire et ne s'isomérise pas en cours de réaction. Par contre, il se forme en quantités plus faibles lorsque le rapport CH_3OH/Ni diminue pendant que les produits XIII, XIV augmentent sensiblement (fig. 9a MeOH/Ni = 50 et 9b MeOH/Ni = 100).

(b) Identification des produits

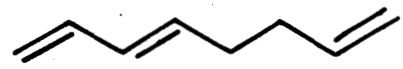
Les composés XI et XII ont été récupérés purs après passage sur colonne de chromatographie préparative (Réoplex 400, 3/8", 3 m de longueur, 90°C). Les composés XIII et XIV ont été identifiés par comparaison des temps de rétention avec ceux de composés connus ou d'après les renseignements bibliographiques.

Le produit XI est issu de la dimérisation linéaire du butadiène. Il s'agit de l'octatriène-1,3,7.

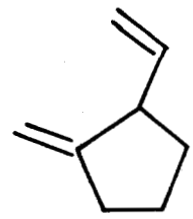
Figure 10 : Dimérisation du butadiène. Influence du méthanol.
Evolution des sélectivités en produits en fonction de MeOH/Ni



BU LILLE

XI : 

Le composé XII provient d'une cyclodimérisation particulière du butadiène et se nomme le méthylène-2 vinyl-1 cyclopentane (2-MVCP).

XII : 

Les produits XIII et XIV sont quant à eux obtenus lors de la télomérisation du butadiène avec le méthanol et sont probablement composés d'un mélange de méthoxybutène XIII et de méthoxyoctadiène XIV.

XIII :

XIV :

TABLEAU XXV : Dimérisation du butadiène. Effet du méthanol.EPHOS NH

Ni : L : butadiène = 1 : 1 : 76

T° = 60°C, toluène

MeOH / Ni	C %	temps	2MVCP %	OCT-1,3,7 %	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	télomères 1	télomères 2 %
25	75	4h	9,2	65,50	17,50	4	1,10	1,4	1,3
	90	6h	8,00	64,10	19,00	4	1,40	1,6	1,9
50	75	4h	7	76,8	6,5	-	-	4,2	5,5
		5h	6,90	76,40	7,0	-	-	4,4	5,3
75	75	5h	13	64,5	3,4	-	-	7,8	11,3
	85	6h30	12,20	64,3	3,5	-	-	8,5	11,5
100	70	4h	12	58,60	3	-	-	12	14,4
	90	6h30	11,80	57,90	3,30	-	-	12,2	14,8
150	70	6h	13,2	49,80	2	-	-	14,1	19,1
	75	8h	13	48,70	2,1	-	-	14,5	19,7

BU LILLE

TABLEAU XXVI : Dimérisation du butadiène. Effet du méthanol.PROLIPHOS NH

Ni : L : butadiène = 1 : 1 : 76

CH_3OH : Ni = 50 , T° = 60°C, toluène

C %	temps	2 MVCP %	OCT 1,3,7 %	OCT-1,3,6 %	télomères 1	télomères 2 %
60	4h30	8	74,5	12,4	2,1	2,2
85	6h30	7	74,2	13,4	2,2	3,2
95	7h30	7	72,5	11,60	3,5	4,5

Il est à noter d'autre part que le MVCP et deux des quatre télomères possibles disposent d'un carbone asymétrique.

Le méthylène-2 vinylcyclopentane a donné lieu à une rotation très faible (α_D = 0,4°) avec le coordinat EPHOS ; par contre les télomères n'ont pas été isolés.

Les différentes valeurs spectroscopiques des produits ci-dessus sont résumées en ANNEXE VI.

(c) Résultats expérimentaux

L'ensemble des coordinats APPM (PROLIPHOS, Ø ALAPHOS, CARBETHOXYPROLIPHOS) et des ligands NH (PROLIPHOS NH, EPHOS NH) orientent la réaction de dimérisation linéaire du butadiène en présence de quantités variables de méthanol vers la formation sélective de l'octatriène-1,3,7.

Les réactions, menées à 60°C, durent en moyenne 6 h pour atteindre une conversion en butadiène de l'ordre de 85 % à 90 % quel que soit le coordinat utilisé. Ces temps réactionnels correspondent à ceux observés lors de la cyclodimérisation du butadiène avec le système catalytique $Ni(COD)_2$- APPM.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la présence de méthanol et de sa concentration par rapport au nickel dans le cas des ligands NH. Le tableau XXV (EPHOS NH) montre l'évolution des sélectivités en produits lorsque le rapport CH_3OH/Ni augmente. La figure 10 reprend ces résultats sur une courbe.

On constate que la formation de l'octatriène-1,3,7 passe par un maximum lorsque le rapport CH_3OH/Ni = 50. Au delà on observe une diminution sensible de sa sélectivité (de 76,5 % à 49 % lorsque CH_3OH/Ni passe de 50 à 150) pendant que la formation des télomères XIII, XIV devient plus importante (jusque 35 % pour le rapport 150).

D'autre part, bien que l'on soit en présence de coordinats NH la formation de l'octatriène-1,3,6 devient rapidement très faible dès le rapport 50, ce qui montre que la structure particulière de ce coordinat ne joue plus aucun rôle et que l'octatriène-1,3,6 provient probablement de

TABLEAU XXVII : Dimérisation du butadiène.Effet du méthanol.PROLIPHOS

Ni : L : butadiène = 1 : 1 : 76

T° = 60°C, toluène

MeOH / Ni	C%	temps	2 MVCP %	OCT 1,3,7 %	OCT 1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	télomères 1	télomères 2 %
0	60	3h	14	-	0,4	52,70	22	-	-
	90	6h	7	-	0,4	47,90	30	-	-
25	60	5h	7,5	56,70	24,90	6,8o	1,90	0,8	1,40
	85	7h	7,2	54,50	25	6,40	3,50	0,9	2,50
50	60	4h	9,5	70,90	6	-	-	5	8,6
	85	6h	9,5	68,50	6	-	-	6	10
75	60	4h	11	64	3,5	-	-	8	13,5
	85	6h	12,8	61,50	5,3	-	-	8	12,4

BU LILLE

TABLEAU XXVIII : Dimérisation du butadiène -Effet du méthanol

PHENYLALAPHOS - CARBETHOXYPROLIPHOS

Ni : L : butadiène : CH_3OH = 1 : 1 : 76 : 50 ; T° = 60°C

Coordinat	Conv. %	Temps	MVCP %	OCT-1,3,7 %	OCT-1,3,6 %	télomères 1	télomères 2 %
PHENYL ALAPHOS	85	6h30	19,50	47,50	13,0	7,20	12,80
CARBETHOXY PROLIPHOS	85	2h30	3,6	73,45	4,1	7,6	11,2

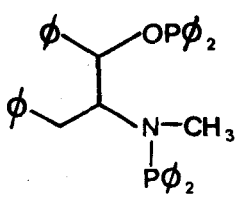
l'effet du méthanol. Cela pourra surement être confirmé lors de l'utilisation des coordinats bidentés.

Dans le tableau XXVI nous avons considéré le coordinat PROLIPHOS NH et utilisé un rapport méthanol/nickel de 50. De même on observe une bonne sélectivité en octatriène-1,3,7 (75 %).

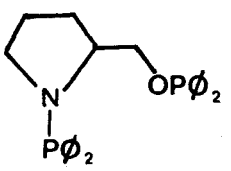
Nous avons ensuite repris l'étude précédente avec les coordinats bidentés APPM afin d'observer des modifications éventuelles entre les 2 types de ligands.

La PROLIPHOS (tableau XXVII) conduit également à l'octatriène-1,3,7 avec une sélectivité maximale (70 %) lorsque le rapport $CH_3OH/Ni = 50$. La distribution en télomères est identique à celle observée pour le coordinat EPHOS NH. De même la sélectivité en MVCP ne dépasse guère 13 %.

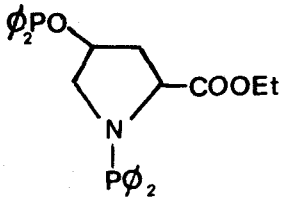
D'autres coordinats bidentés ont également été testés à titre de comparaison en considérant un rapport $CH_3OH/Ni = 50$ et à une température de 60°C. La PHENYLALAPHOS tout comme la CARBETHOXYPROLIPHOS conduisent à des sélectivités élévées en octatriène-1,3,7 (tableau XXVIII).



PHENYL ALAPHOS



PROLIPHOS

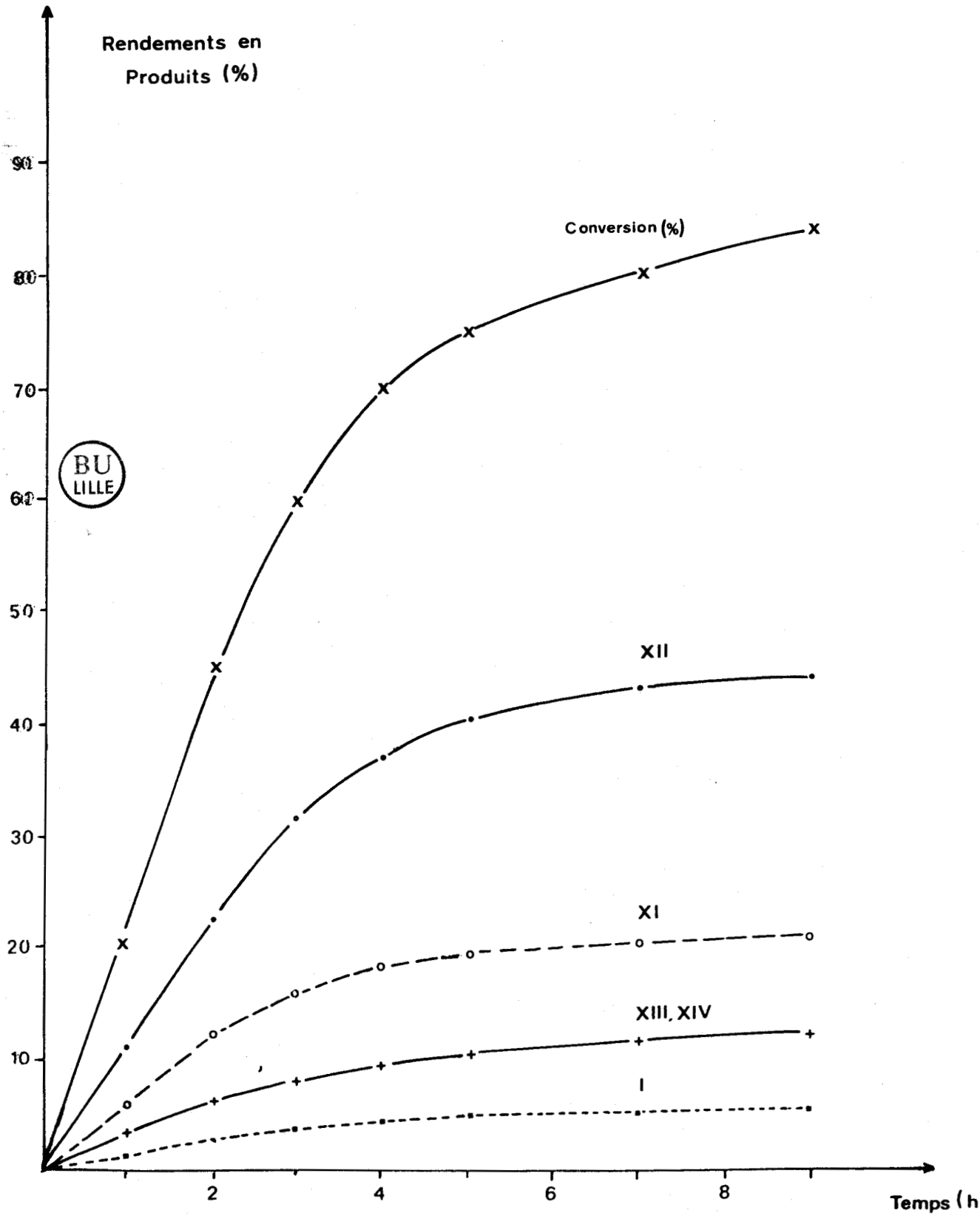


CARBETHOXYPROLIPHOS

(d) Discussion

L'utilisation du couple catalytique $Ni(COD)_2$-APPM/NH $-CH_3OH$ a permis, dans des conditions relativement douces (T° = 60°C), de dimériser sé-

Figure 11 : Dimérisation du butadiène - EPHOS - METHANOL.
Ni° : L : MeOH : Butadiène = 1 : 1 : 75 : 50 ; T° = 60°C.



BU LILLE

lectivement le butadiène-1,3 en octatriène-1,3,7 en des rendements atteignants 70 %. Le caractère particulier du coordinat NH n'a cette fois plus aucun rôle dans l'orientation de la réaction.

On a pu observer dans le chapitre précédent que l'utilisation du système $Ni(COD)_2$-PROLIPHOS-DIETHYLAMINE dans des conditions similaires à celles observées ici conduit sélectivement à la synthèse de l'octatriène-1,3,6 avec une cinétique comparable (Tableau XXI).

Cela est très intéressant puisqu'à partir d'un même système catalytique et d'un même ligand on peut orienter la réaction vers les produits désirés ; à savoir le vinyl-4 cyclohexène optiquement actif (PROLIPHOS),l'octatriène-1,3,6 (PROLIPHOS-AMINE ou PROLIPHOS NH) ou l'octatriène-1,3,7 (PROLIPHOS-ALCOOL).

3°. Système catalytique $Ni(COD)_2$-EPHOS - CH_3OH

(a) déroulement d'une réaction type

Les réactions catalytiques ont été effectuées dans des conditions identiques à celles de la réaction précédente (III, 2°).

La formation des différents produits issus de cette catalyse est représentée sur la figure 11. Bien que les produits soient les mêmes que dans le cas précédent leur distribution est tout à fait différente. Le produit XII, le méthylène-2 vinylcyclopentane devient nettement majoritaire par rapport à l'octatriène-1,3,7. On observe également la formation de télomères XIII, XIV.

(b) résultats expérimentaux

Le coordinat EPHOS bidentée présente un comportement tout à fait particulier en présence de méthanol. Alors que les autres coordinats de cette même famille, qu'ils soient bidentés ou phosphinites orientent la réaction de dimérisation linéaire du butadiène vers l'octatriène-1,3,7 on forme ici avec des sélectivités proches de 60 % le méthylène-2 vinylcyclopentane dont la synthèse catalytique à partir du butadiène est très

peu répandue et s'effectue habituellement dans des conditions assez dures.

Le tableau XXIX résume la distribution des produits et l'évolution de leurs sélectivités suivant le rapport méthanol/nickel.

Les réactions sont toutefois plus lentes qu'avec les autres coordinats et les sélectivités restent plus faibles. Néanmoins si l'on considère globalement les produits formés par l'action du méthanol, soit l'octatriène-1,3,7 et le MVCP, ils représentent tout de même 80 % de l'ensemble des produits de réaction (rapport 50).

Lorsque le rapport CH_3OH/Ni augmente on observe également l'apparition de télomères (13 % avec un rapport 50).

Enfin l'abaissement de la température (40°C) semble favoriser la formation du MVCP (60 % avec le rapport 35).

TABLEAU XXIX : Dimérisation du butadiène. Effet du méthanol-EPHOS
Ni : L : butadiène = 1 : 1 : 76
T° = 60°C, toluène

MeOH/Ni	C %	temps	2 MVCP %	OCT-1,3,7 %	OCT-1,3,6 %	VCH-1,4 %	COD-1,5 %	Télomères 1	Télomères 2 %
2	85	6h30	14	4	20,5	31,5	30	-	-
12	90	8h	41	23	26,6	4,5	2,5	0,9	1,5
35	95	25h	59,50	23,90	12,50	-	-	1,5	2,6
50	85	9h*	54,50	25,80	6,50	-	-	5,6	7,6

* T = 40°C

4°. Discussion des résultats

Alors que les amines secondaires orientent la réaction vers la formation quasi exclusive d'octatriène-1,3,6 (Tableau XXI), le méthanol conduit très sélectivement à la formation de l'octatriène-1,3,7.
Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque le rapport molaire MeOH/Ni=50

(77 % de sélectivité avec la PROLIPHOS NH)

D'autre part le caractère NH du coordinat n'a plus aucune influence sur l'orientation de la réaction comme le montre la comparaison entre la PROLIPHOS et la PROLIPHOS NH (Tableau XXVI, XXVII).

En ce qui concerne l'EPHOS bidentée on constate que le caractère particulier de ce coordinat favorise la formation d'un cyclodimère peu courant : le méthylène-2 vinylcyclopentane (MVCP) dans des proportions significatives et dans des conditions douces (60 % de sélectivité à 40°C), tout à fait compétitives avec la littérature[73].

Toutefois le comportement différent de l'EPHOS par rapport à l'EPHOS NH reste encore inexpliqué.

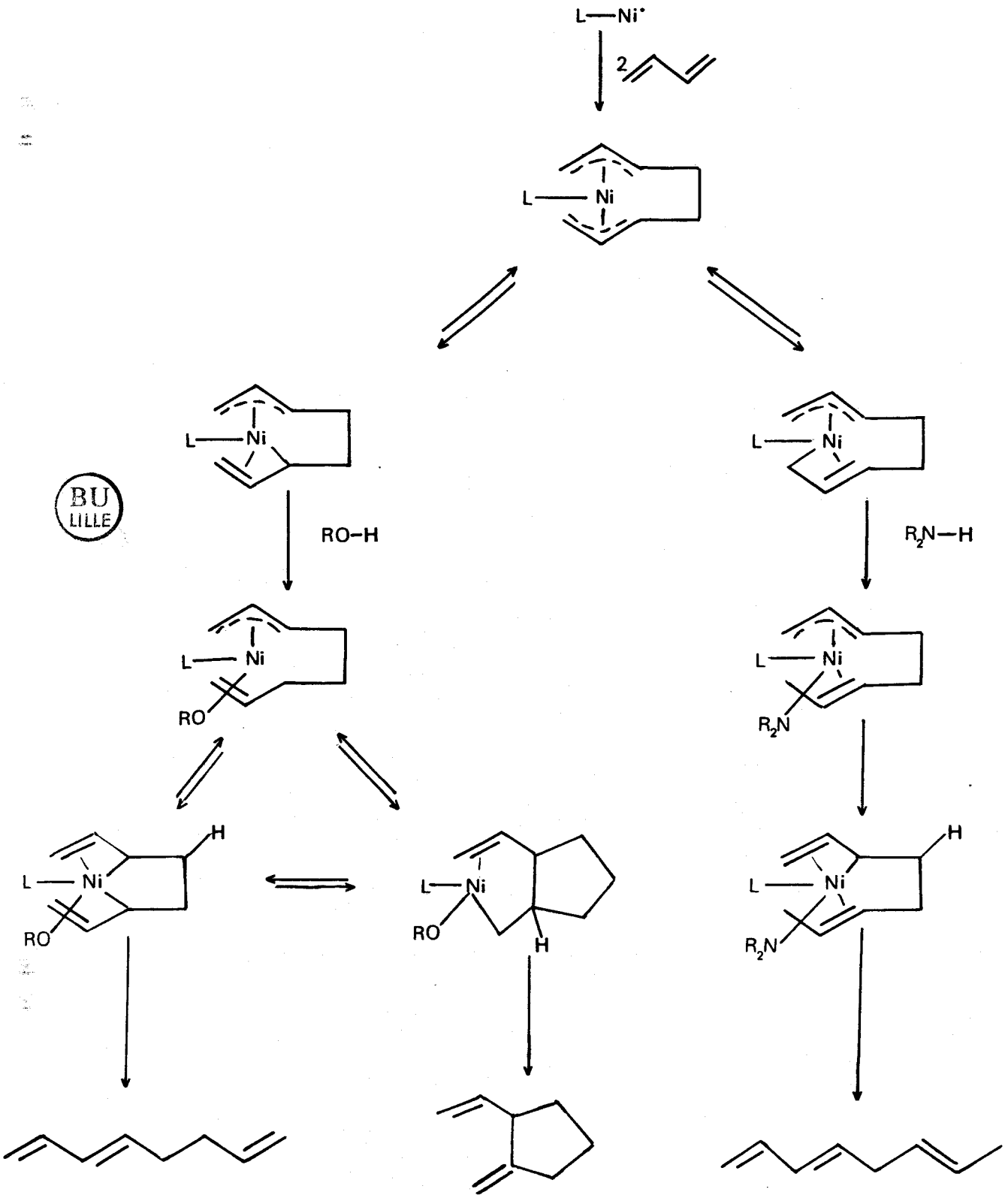
Lorsque la concentration en MeOH devient plus importante la réaction conduit partiellement à la formation de télomères : méthoxyoctadiènes et méthoxybutènes. Ces produits apparaissent en quantités notables (35 %) dès le rapport MeOH/Ni = 150.

On peut remarquer à la lecture des différents tableaux que lorsque les rapports molaires méthanol/nickel sont faibles les espèces catalytiques se comportent soient comme des catalyseurs de cyclodimérisations classiques (APPM) ou donnent principalement l'octatriène-1,3,6 (ligands NH).

De fait il semble que ce soit l'encombrement stérique et électronique créé autour du centre métallique qui modifie les espèces catalytiques initialement formées plutôt que la présence d'une quantité catalytique de méthanol qui donnerait une toute autre espèce catalytique (hydrure de nickel).

La formation des produits MVCP, octatriène-1,3,7 et -1,3,6 met en jeu vraisemblablement la formation initiale d'un intermédiaire bis π allyl nickel avant l'approche et l'addition de l'espèce hydrogène (alcool ou amine). Les intermédiaires réactionnels peuvent être différents suivant la nature du cocatalyseur et évoluent selon le schéma suivant (Figure 12):

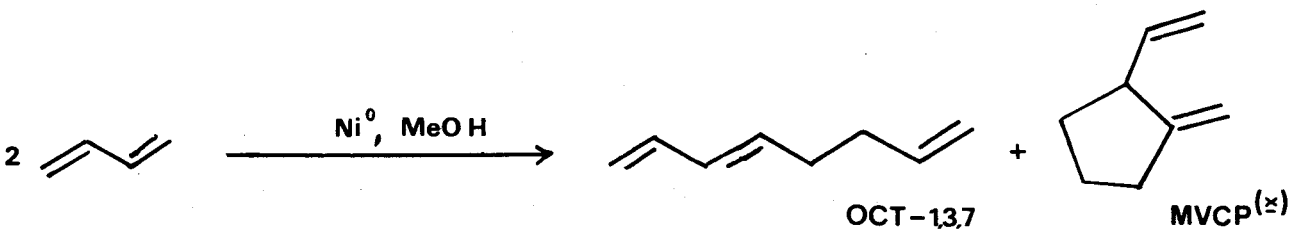
Figure 12 : Dimérisation du butadiène.
Formation des intermédiaires réactionnels.



BU LILLE

5°. Conclusion

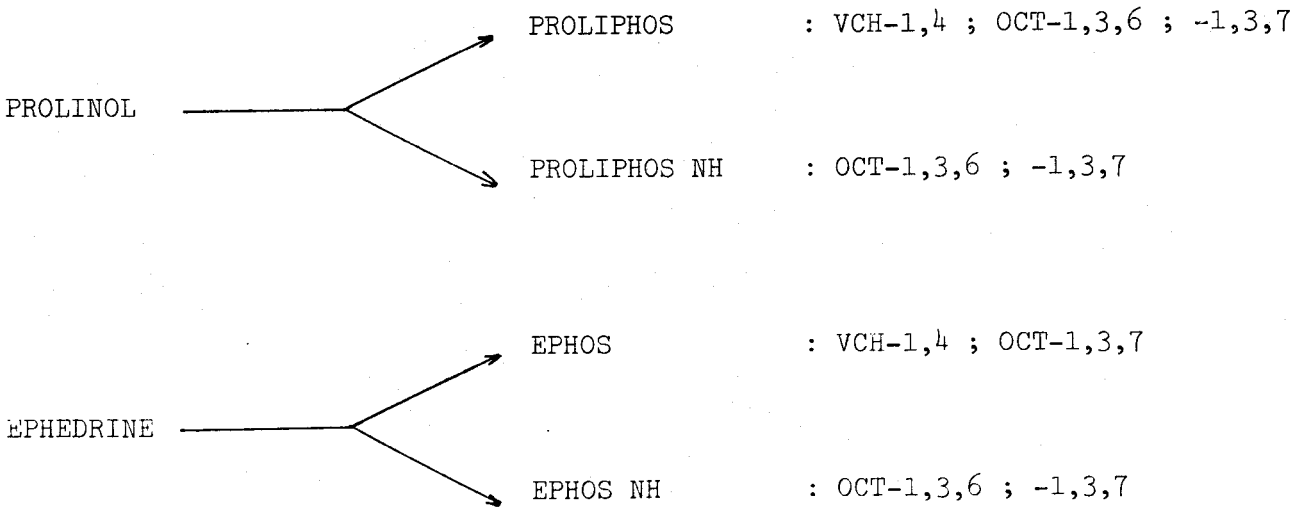
Le système catalytique $Ni(COD)_2$-APPM/Ligand NH - CH_3OH a permis de mettre en évidence la synthèse de nouveaux produits, déjà connus certes mais habituellement obtenus en mélange avec d'autres dimères et cyclodimères.



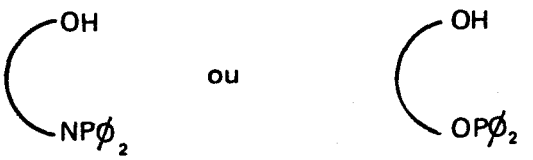
+ TELOMERES

(±) majoritaire lorsque L=EPHOS

Avec les ligands NH nous disposons d'une gamme de catalyseurs très accessibles, faciles à mettre en oeuvre et capables de former toute une série de produits avec une bonne sélectivité dans des conditions douces (40°C ou 60°C) :



Etant donné la très grande différence de réactivité entre les coordinats LIGANDS NH et LIGAND BIDENTES + AMINE dans la synthèse de l'octatriène-1,3,6 et compte tenu des résultats obtenus avec le méthanol il nous a paru intéressant de construire des ligands aminophosphines OH ou aminophosphinites OH :



On peut penser que, comparativement aux coordinats NH, ces ligands OH pourront orienter très sélectivement la synthèse d'un dimère linéaire ou du MVCP. Des études sont actuellement en cours au laboratoire et semblent avoir déjà donné des résultats intéressants.

Néanmoins d'ores et déjà, compte tenu des résultats obtenus lors de la dimérisation linéaire du butadiène, il nous a paru nécessaire de s'intéresser à la recherche de précurseurs catalytiques capables d'expliquer le rôle joué par les divers partenaires de la réaction.

Dans le chapitre suivant nous tenterons une approche organométallique de cette réaction en même temps que nous essaierons d'expliquer les mécanismes initiant les inductions asymétriques obtenues dans la synthèse du VCH-1,4 et du VCH-1,3.

VII

APPROCHE CATALYTIQUE ET ORGANOMETALLIQUE

Le but de la présente étude est de mieux comprendre les processus réactionnels mis en oeuvre et l'évolution des espèces organométalliques dans le déroulement d'un cycle catalytique.

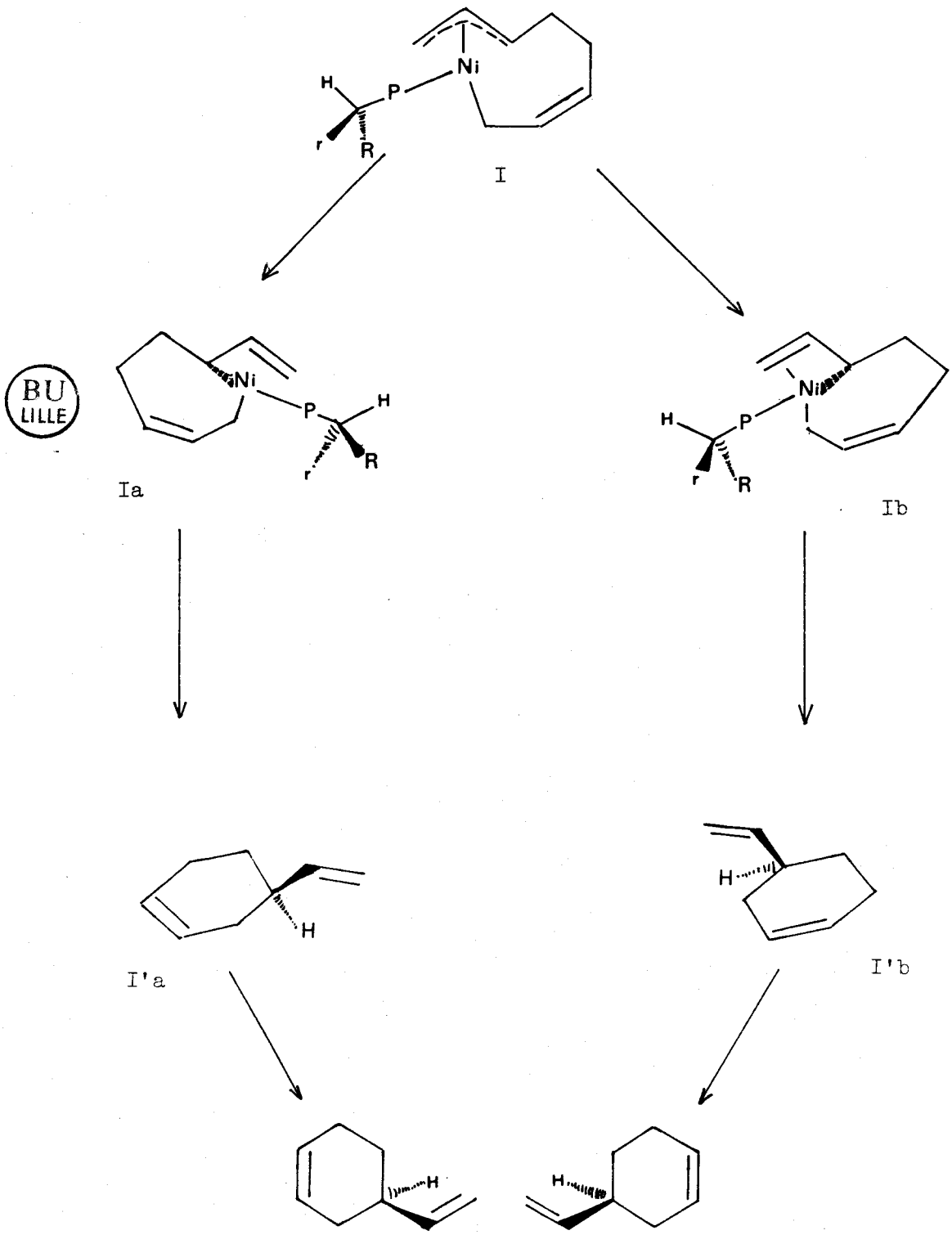
Le mécanisme de l'induction asymétrique reste encore très obscur , quelque soit le type de réaction ; tout au plus quelques interprétations ont pu être formulées à l'aide de modèles moléculaires. Nous tenterons dans une première partie de faire une approche théorique, basée sur des mécanismes réactionnels établis, afin de rechercher une explication quant à la différenciation conduisant aux 2 isomères optiques du VCH-1,4 et du VCH-1,3 obtenus respectivement lors de la cyclodimérisation du butadiène et par codimérisation cyclohexadiène-1,3 éthylène. Dans une seconde partie nous essaierons de situer le rôle joué par l'hydrogène du ligand NH dans la dimérisation linéaire du butadiène ou des diènes-1,3 à partir des résultats des tests catalytiques ainsi que par une approche organométallique ou à l'aide de molécules marquées.

I - CATALYSE ASYMETRIQUE

1 - Cyclodimérisation du butadiène :

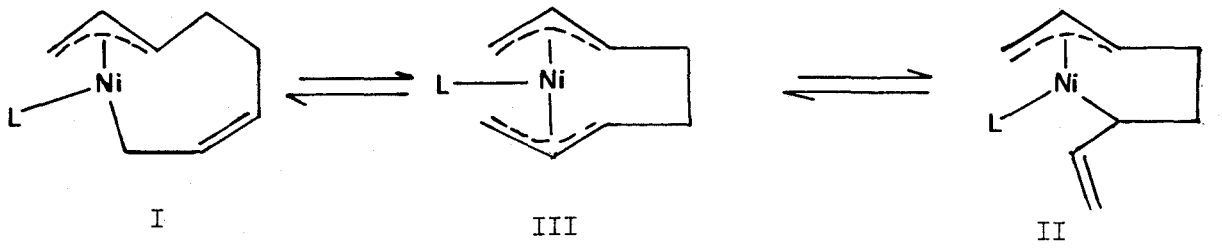
A partir de coordinat L optiquement actif et de nickel zérovalent on forme initialement une espèce organométallique dont la structure dépend de la nature du ligand.

Figure 13 : Cyclodimérisation asymétrique du butadiène.



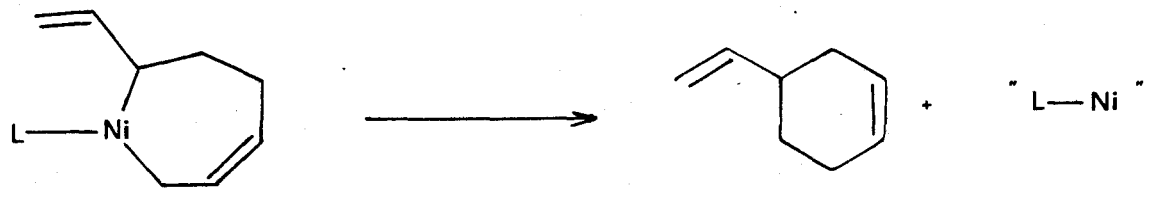
BU LILLE

En présence de coordinats basiques et encombrants le produit I est favorisé, il est en équilibre avec une autre forme σ - π allyle II isomère :



I III II

Ces espèces conduisent à la formation du vinyl-4 cyclohexène par l'intermédiaire de I' :



I'

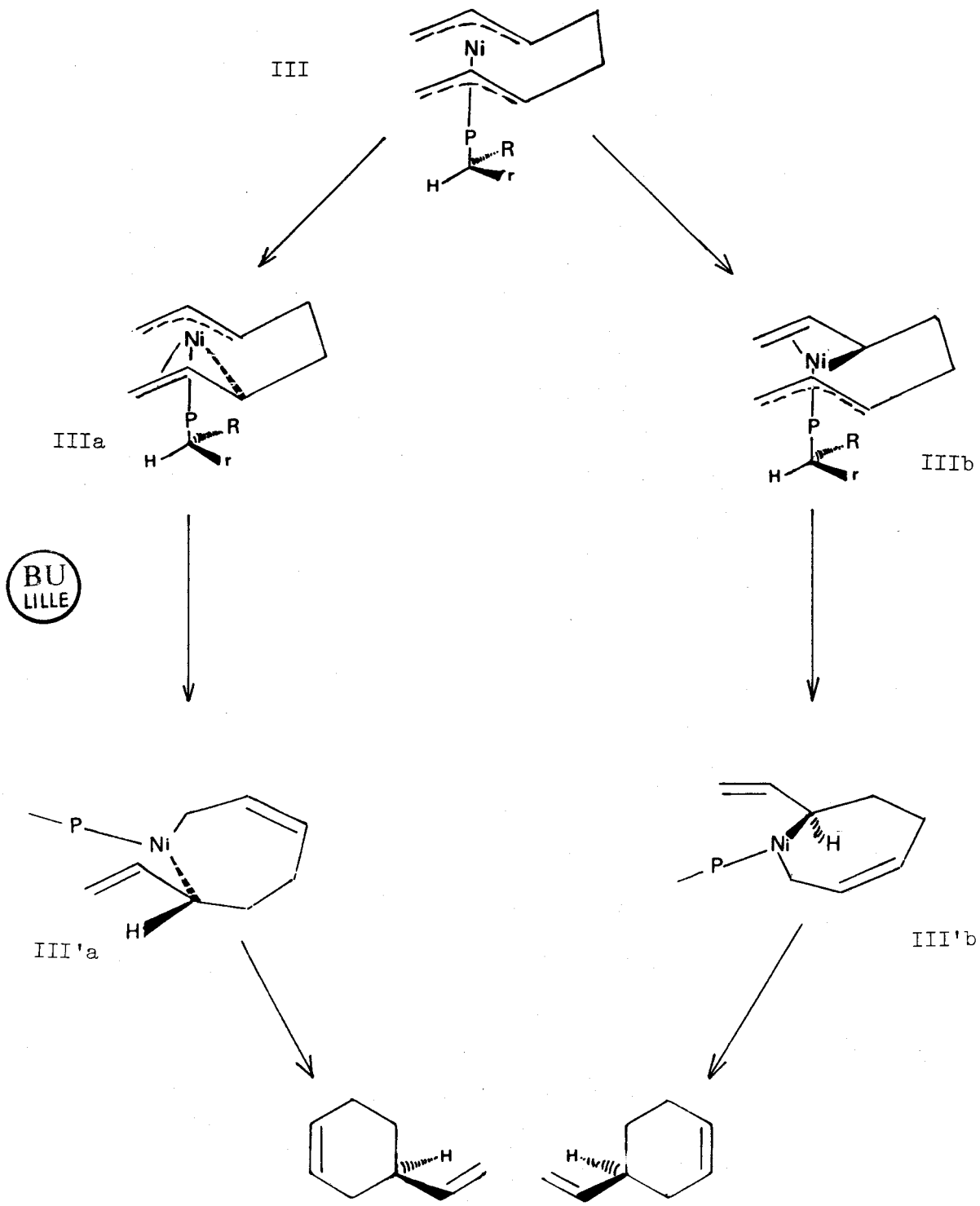
A l'opposé les ligands moins basiques et plus petits donnent la forme bis π allyle nickel III précurseur du cyclooctadiène-1,5.

Plus généralement le produit I est obtenu à basse température (-30°C), il évolue vers III entre -10°C et + 30°C suivant le coordinat [11]. D'autre part II est également formé à partir de III.

Puisque seul le VCH-1,4 peut-être optiquement actif dans la cyclodimérisation du butadiène, il paraît intéressant de rechercher les chemins réactionnels conduisant aux 2 isomères optiques.

Bien que le mécanisme par lequel les 2 molécules de butadiène s'associent pour conduire à une chaîne hydrocarbonée en C_8 soit encore une source de spéculation, la formation du complexe organométallique I et la stéréochimie syn de la molécule hydrocarbonée ont été mis en évidence [11].

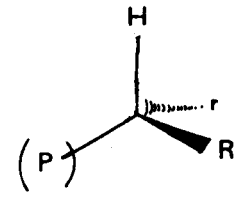
Figure 14 : Cyclodimérisation asymétrique du butadiène.



BU LILLE

Si l'on considère une hybridation plan carré (dsp^2) et un coordinat L monodentate optiquement actif :

L :



où r et R représentent des groupements plus ou moins volumineux, les structures Ia et Ib peuvent alors exister (figure 13).

L'étape suivante du cycle catalytique consistant en la formation d'une liaison $\sigma - \pi$ oléfinique à partir de la liaison π allyle existante (I) conduit à la création d'un centre asymétrique (I'a et I'b).

L'élimination réductrice ultérieure de l'entité "NiL" sous l'action d'autres molécules de diènes-1,3 conduit à la cyclisation de la molécule tout en conservant la configuration du carbone asymétrique préalablement formé.

Les voies (a) et (b) conduisent ainsi à la formation des deux isomères optiques du VCH-1,4.

Si l'on considère maintenant la synthèse du VCH-1,4 au départ du complexe organométallique III de configuration syn, deux chemins réactionnels distincts permettent également d'expliquer la formation des deux énantiomères (figure 14).

Quelque soit le schéma suivi, les deux voies réactionnelles ne sont pas équivalentes ; la structure dissymétrique du coordinat conduit à la formation des complexes Ia, Ib ou IIIa, IIIb, dans des proportions différentes. De fait, on accède à la formation majoritaire d'un des deux isomères optiques.

Les tests catalytiques effectuées ont d'ailleurs pu mettre en évidence l'influence de l'encombrement stérique du ligand sur les rendements optiques obtenus.

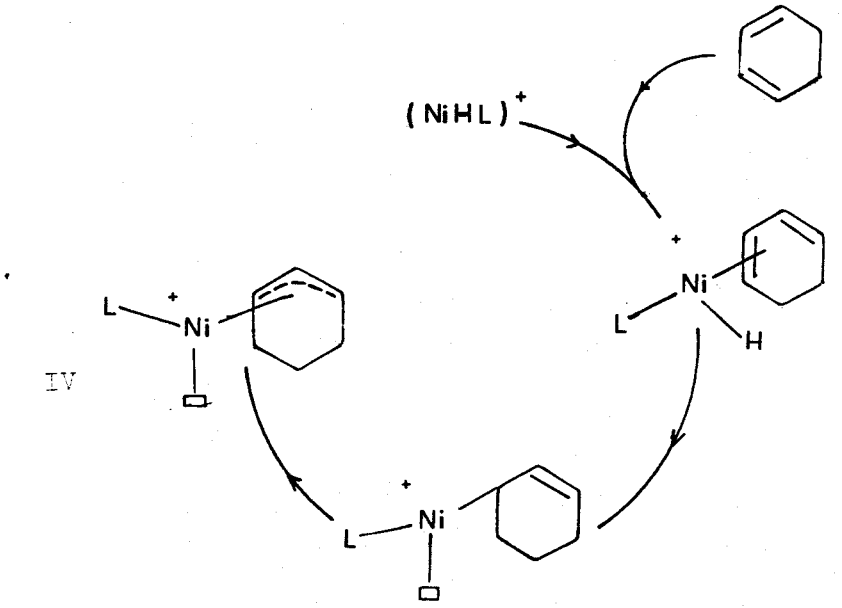
De même, en considérant les schémas décrits précédemment, on conçoit que l'utilisation de l'autre isomère optique du coordinat L inverse

les proportions relatives des complexes intermédiaires et permet d'accéder à l'autre isomère optique.

Néanmoins, la construction de modèles moléculaires au départ de I ou III permettrait sans doute de mieux définir la stéréochimie des espèces catalytiques, et peut être d'établir des prévisions quant aux résultats des tests catalytiques ultérieurs.

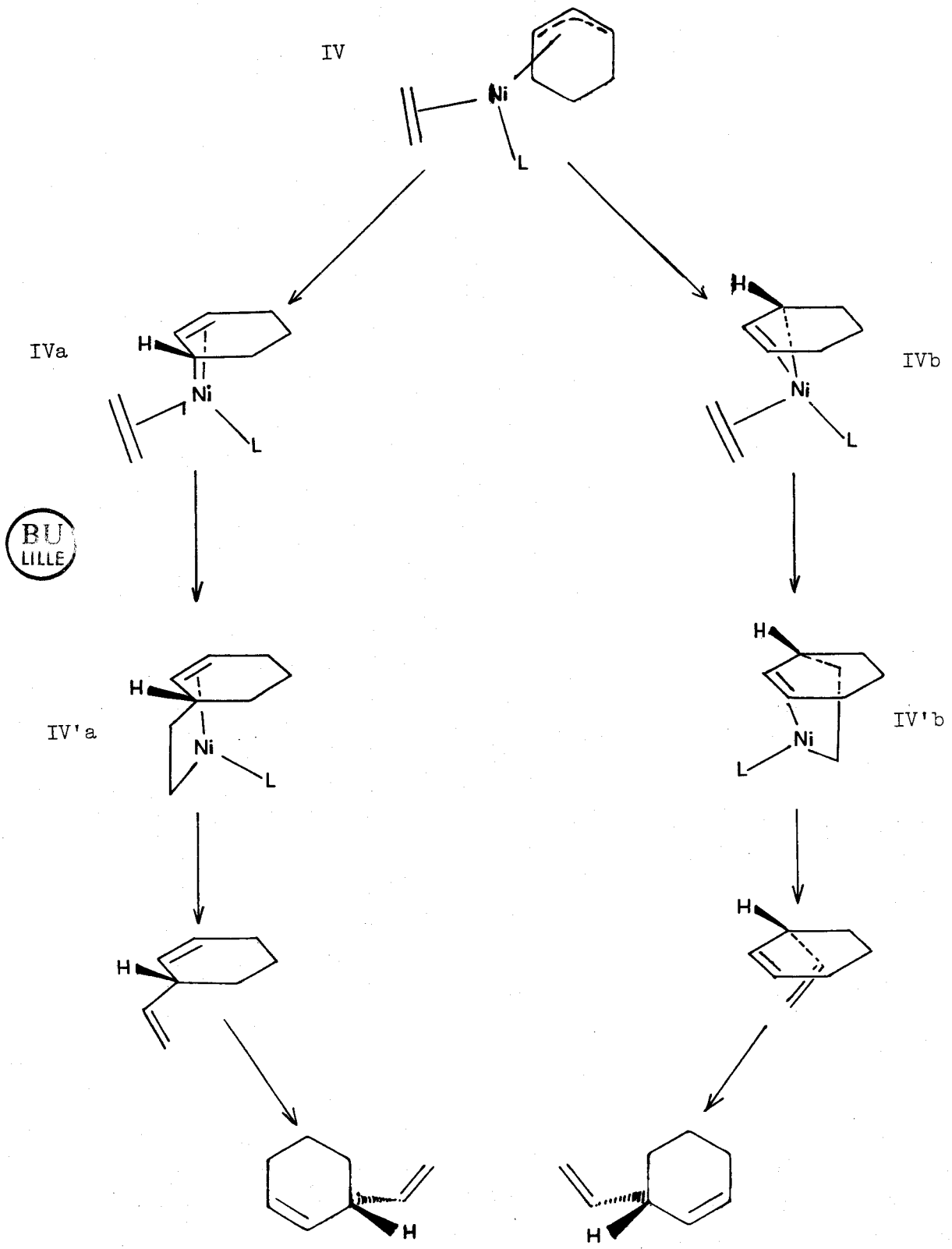
2 - Codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène

L'entité catalytique intervenant dans la réaction est du type NiHLX ou $NiHL^{+}X^{-}$. Cette espèce à 14 ou 12 électrons est stabilisée par une molécule de cyclohexadiène-1,3. Cette association est suivie d'une addition de l'hydrure de nickel sur une des doubles liaisons du système diénique et conduit, suite à un équilibre, à la formation d'une liaison π allyle (IV).



Le composé IV en équilibre avec les deux formes σ - π oléfines conduit à la création d'un carbone asymétrique par formation d'une liaison σ avec l'atome métallique et permet d'obtenir deux entités catalytiques différentes IVa et IVb (figure 15).

Figure 15 : Codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3-éthylène.



BU LILLE

L'association de l'éthylène autour de la sphère de coordination du nickel, qu'elle soit simultanée ou consécutive à l'équilibre $\sigma - \pi$, puis son insertion dans la liaison Ni - C procède par une rétention de configuration et permet de garder la stéréochimie obtenue en IVa et IVb. L'élimination réductrice de l'entité $(NiHL)^+$ par arrachement d'un hydrogène en β du nickel conduit à la formation des deux isomères optiques du vinyl-3 cyclohexène.

De fait, en présence de coordinat chiral on aboutira à un mélange optiquement inactif si les deux chemins (a) et (b) sont équivalents.

Il apparait donc probable que, même si les composés IVa et IVb se forment dans des proportions identiques, les cycles catalytiques qui en découlent n'évoluent pas de la même façon.

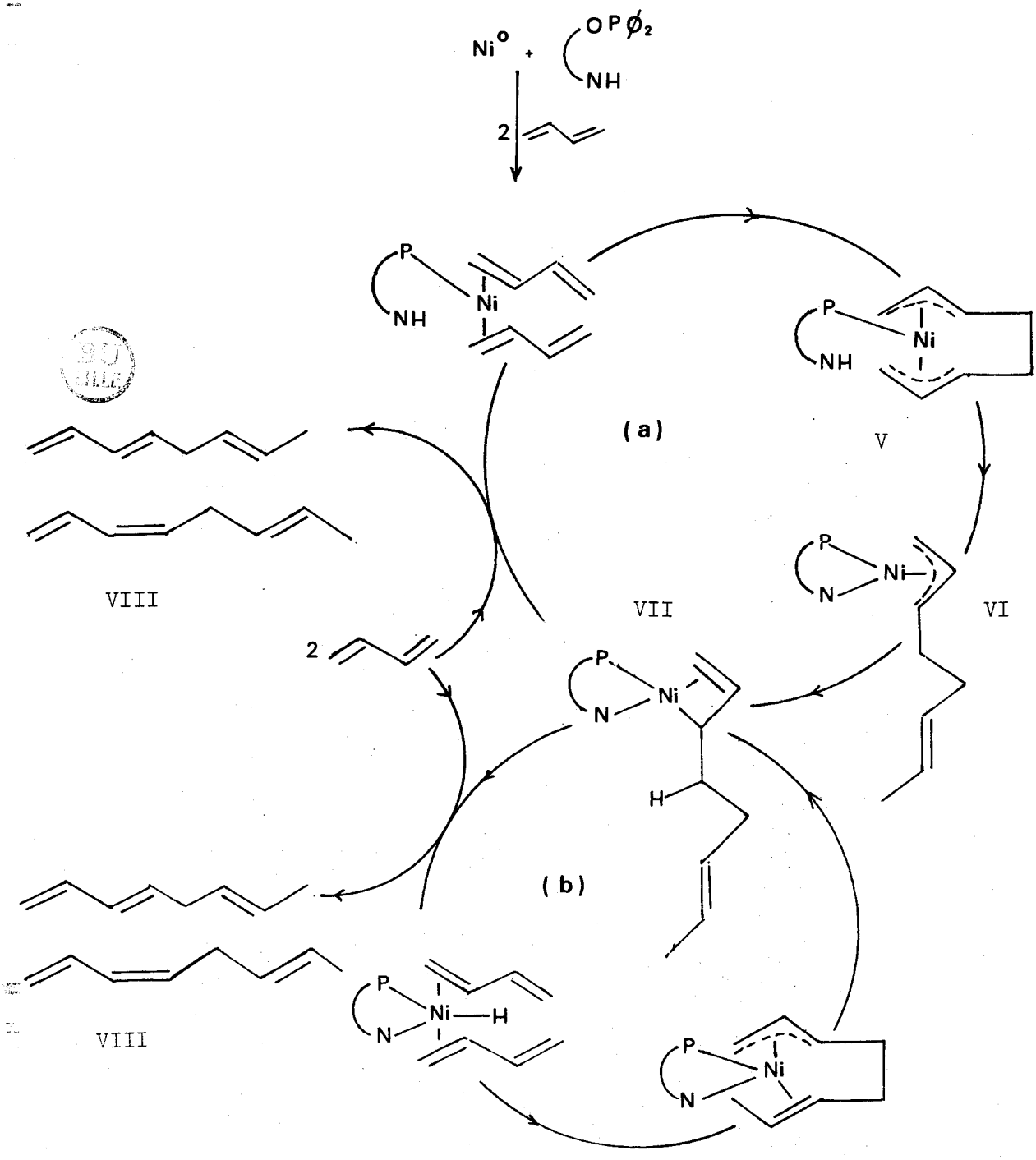
En effet, si la stéréochimie particulière du coordinat L optiquement actif défavorise un des deux chemins réactionnels, cela peut se faire à différents stades du déroulement du cycle ; l'association et l'insertion de la molécule d'éthylène ou l'élimination ultérieure de l'entité catalytique par arrachement d'un hydrogène.

Par ailleurs, l'utilisation de l'autre configuration asymétrique du coordinat permettrait alors d'inverser les résultats. Néanmoins, cette interprétation de l'induction reste très hypothétique, d'autant que les structures organométalliques dérivant de IV sont peu connues. Des études cristallographiques effectuées sur des complexes obtenus à partir de ligands plus classiques ($P\ Cy_3$) mentionnent l'existence d'une structure proche du plan carré [33].

Il est de ce fait possible de construire d'autres schémas permettant l'accès aux isomères optiques, en particulier en considérant deux approches différentes de la molécule de cyclohexadiène-1,3.

D'autre part, il serait intéressant de développer une approche spectroscopique de la réaction à suffisamment basse température afin de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels tels ceux décrits ici en même temps qu'une simulation détaillée de la réaction à partir de modèles moléculaires basés sur les résultats empiriques obtenus.

Figure 16 : Dimérisation linéaire du butadiène.
$Ni(COD)_2$-LIGAND NH.



II - DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE

1 - Rappels :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'utilisation de coordinats NH permettait la dimérisation linéaire du butadiène en octatriène en l'absence de tout autre catalyseur donneur d'hydrogène.

Bien que le mode d'association de la fonction amine et de l'hydrogène autour de l'espèce catalytique n'ait pu être clairement mis en évidence, on peut formuler l'hypothèse déjà suggérée par HEIMBACH dans sa proposition de mécanisme avec la morpholine [50] : la première étape du cycle catalytique consiste en l'association de 2 molécules de butadiène autour de l'espèce "Ligand NH-Ni^{o}"et conduit à la formation d'un complexe bis π allyl nickel déjà identifié par ailleurs. La structure particulière de V (figure 16) permet une approche facile du groupement amino à proximité de la sphère de coordination du nickel et favorise la migration de l'hydrogène du ligand sur le carbone en bout de chaîne du système π allyl pour conduire à la formation d'un groupement méthyl en position vinylique (VI).

La forme VII résultant d'un équilibre σ-π avec VI permet l'élimination probable d'un hydrure de nickel par arrachement d'un hydrogène en C_4 qui libère l'octatriène-1,3,6 (figure 16 b).

La régénération du ligand NH est également possible, soit par retour direct de l'hydrogène sur le groupement amino suite à une élimination réductrice du nickel ou soit à partir de l'hydrure de nickel selon la même réaction (figure 16 a).

D'autre part, lorsque tout le butadiène est consommé l'octatriène-1,3,6 (VIII) peut revenir autour de l'espèce catalytique. Par une réaction d'addition-élimination consécutive l'octatriène-2,4,6 (IX), peut être formé (figure 17).

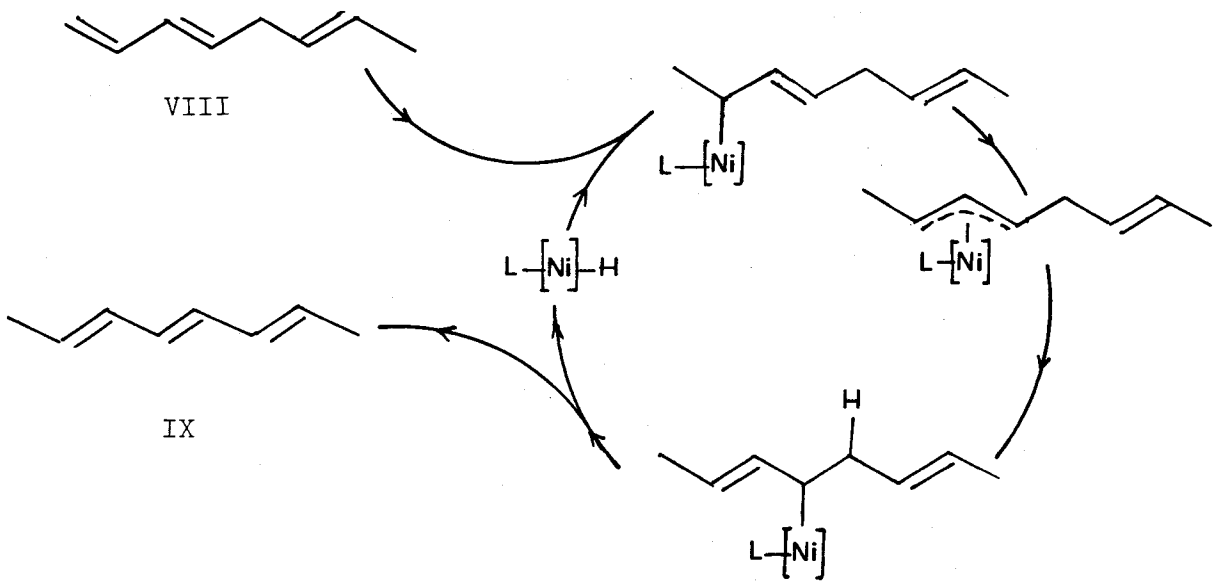
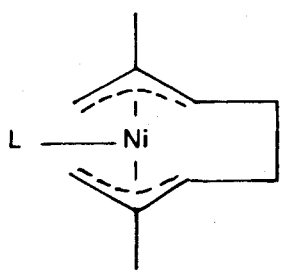


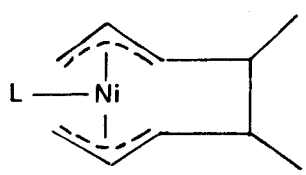
Figure 17 - Isomérisation catalytique de l'octatriène-1,3,6

Selon le même schéma (figure 16) on peut décrire les intermédiaires réactionnels du type V résultant de la dimérisation linéaire de diènes-1,3 substitués.

Ainsi à partir des résultats espérimentaux on aboutit avec l'isoprène à la structure V' alors que le pentadiène-1,3 conduit à V'' ; ces espèces conduisent respectivement au diméthyl-2,7 octatriène-1,3,6 et diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 :



V'



V''

Une étude organométallique très récente [11] met en évidence les complexes catalytiques formés à partir de réactions stoechiométriques entre les diènes-1,3 et des systèmes modifiés à base de nickel zérovalent et de coordinats intervenant dans les réactions de cyclodimérisation. Les produits obtenus avec l'isoprène et le pentadiène-1,3 sont identiques aux complexes V' et V'' ce qui confirme une initiation identique des réactions de dimérisation cyclique et linéaire (passage par un intermédiaire bis π allyl nickel du type V).

Nous avons tenté lors d'une approche organométallique d'essayer d'isoler des espèces du type V, VI ou VII.

2 - Approche organométallique :

Le but de la présente étude est d'identifier les produits formés lors de la réaction entre le métal zérovalent $Ni(COD)_2$ ou $Ni(acac)_2$- $AlEt_3$ et le coordinat EPHOS NH en présence ou non de butadiène à basse température afin d'empêcher le déroulement du cycle catalytique.

a) Système $Ni(acac)_2$ - $AlEt_3$, EPHOS NH, BUTADIENE :

Le principal problème posé dans la préparation des espèces catalytiques se situe au niveau de la récupération par précipitation dans un solvant adapté. Néanmoins par réduction de $Ni(acac)_2$ à l'aide d'$AlEt_3$ en présence de butadiène et de coordinat NH nous sommes arrivés à isoler une espèce organométallique dans un mélange toluène - éther éthylique. Ce produit jaune-orangé s'est avéré posséder une activité catalytique comparable au système $Ni(COD)_2$ - EPHOS NH si l'on suppose un complexe du type Ni(EPHOS NH) $(BUTADIENE)_2$.

* Etude spectroscopique :

- le spectre I.R révèle la disparition d'une bande de vibration à 2790 cm^{-1} entre le ligand libre et le complexe. Ce pic est relatif à la vibration C-H d'une alkylamine dont le doublet reste libre. Ce qui peut signifier que le doublet de l'azote du ligand NH participe à la coordination.

- Les spectres ^{1}H et ^{13}C restent quant à eux inexploitables en raison de leurs mauvaises résolutions. Les déplacements chimiques les plus importants sont donnés en ANNEXE VII.

- A l'opposé le spectre ^{31}P montre bien la coordination du ligand NH avec un déplacement chimique du Phosphore de δ = 142,3 ppm/H_3PO_4 (EPHOS NH libre δ = 113,5 ppm).

- La spectrométrie de masse ne permet pas la détermination de la masse moléculaire, le produit sensible à l'air et à la température se dégrade probablement dès son introduction dans la sonde. Le seul ion moléculaire mis en évidence correspond à $Al(acac)_3$ (π = 324), il semble évoluer vers la masse 225 ($Al(acac)_2$) par perte d'un groupement acétylacétonate.

- L'analyse du complexe à la microsonde électronique nous a indiqué un arrangement ordonné entre les éléments Al et Ni et non une distribution aléatoire. Le rapport Al/Ni calculé est en moyenne de 1,6.
De plus comme le complexe précipite dans un mélange Et_2O/toluène et que le sous produit réactionnel $AlEt_2(acac)$ est soluble dans le toluène,

$$2\ Al(Et)_3 + Ni(acac)_2 \longrightarrow "Ni^{\circ}" + 2\ Al(Et)_2(acac) + (C_2H_4\ ,\ C_2H_6)$$

cela tend à penser que le produit catalytique n'est pas souillé par des résidus aluminiques mais qu'il existe des associations préférentielles entre le nickel et l'aluminium ou ses substituants.

- De même l'étude ESCA a permis de mettre en évidence la présence de dérivés aluminiques dans des proportions toutefois différentes de celles énoncées précédemment. Par contre il n'a pas été possible de déterminer le degré d'oxydation du nickel dans le complexe à partir de composés de référence. Les résultats de cette étude figurent en ANNEXE VII.

En résumé on peut dire que l'utilisation du système Ni^{II}-$AlEt_3$ - EPHOS NH-BUTADIENE permet d'isoler des espèces catalytiques actives lors de la dimérisation linéaire du butadiène. Ces produits sont vraisemblablement stabilisés par des entités alkyls-aluminium sous forme de molécules

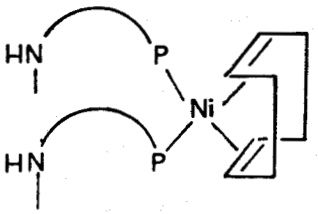
non définies (dimères, oligomères ...) ; d'autant qu'il a déjà été observé à plusieurs reprises par d'autres auteurs que des solutions de nickel zérovalent avec ou sans coordinats peuvent être stabilisées par des composés aluminiques, bien qu'il n'ait jamais été possible d'isoler des produits bien définis [6].

A partir d'autres préparations du même type mettant en jeu $Ni(COD)_2$ - EPHOS NH il n'a jamais été possible d'isoler aucun complexe organométallique. Par contre les solutions catalytiques concentrées à sec conduisent généralement à une poudre marron active en catalyse et dont le spectre ^{31}P révèle la coordination de l'EPHOS NH (δ = 137,5 ppm).

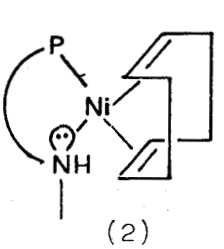
b) Système Ni(0) - EPHOS NH

En l'absence du butadiène le nickel zérovalent, essentiellement $Ni(COD)_2$, en présence de coordinat NH évolue vers une espèce marron foncé active en catalyse qui évolue rapidement vers un complexe vert isolable à partir d'heptane mais catalytiquement inactif.

Nous avons fait l'hypothèse suivante : à savoir que l'espèce active initialement formée serait du type $(EPHOS\ NH)_2\ Ni(COD)$ (1) ou (EPHOS NH) Ni(COD) (2) le doublet de l'azote participant à la coordination :

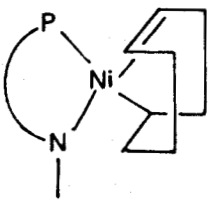


(1)



(2)

l'évolution ultérieure serait due à une grande réactivité de l'EPHOS NH et conduirait à une espèce "cyclooctadiényl nickel" inactive en dimérisation des diènes conjugués :



3 - Approche catalytique :

a) étude spectroscopique des solutions catalytiques :

Nous avons essayé de déterminer par RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P l'évolution des différents réactants intervenant dans les réactions catalytiques, notamment la présence éventuelle d'une espèce du type hydrure. Malheureusement les spectres ^{1}H et ^{13}C, très mal résolus, sont souvent inexploitables. Seul le ^{31}P nous a permis de voir la coordination du ligand.

Les réactions catalytiques sont menées à 40°C jusqu'à formation des produits justifiant le départ du cycle catalytique puis bloquées à basse température.

Les spectres effectués à -30°C montrent dans le cas du système $Ni(COD)_2$-EPHOS NH l'apparition de trois espèces phosphorées dont les proportions relatives évoluent avec la température :

δ ppm/H_3PO_4	- 30°C	- 10°C
128	39 %	34 %
131,5	31 %	22 %
147,4	30 %	44 %

Le déplacement chimique en ^{31}P de l'EPHOS libre étant δ = 113,5 ppm.

Par contre les spectres effectués à partir des systèmes $Ni(acac)_2$ - $AlEt_3$ - $P\emptyset_3$ en cyclodimérisation et Ni $(acac)_2$ - $AlEt_3$ - $P\emptyset_3$ - Et_2NH en dimérisation linéaire donnent tous deux le même déplacement chimique pour le coordinat $P\emptyset_3$ (δ = 42,6 ppm).

D'autre part, les spectres ^{1}H effectués n'ont pas révélé la présence d'un hydrure entre + 20 et - 40 ppm/TMS.

b) utilisation du deutérium :

Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution de l'hydrogène du ligand NH au cours du cycle catalytique. Pour ce faire nous avons eu l'idée de considérer au départ de la réaction un coordinat deutérié à la position H du groupement amino. En travaillant en quantités stoechiométriques de butadiène avec le catalyseur ou avec un rapport faible on peut espérer récupérer une molécule d'octatriène-1,3,6 deutériée en une position qui nous permettra alors de mieux comprendre le mécanisme.

Les coordinats ND sont obtenus par action de D_2O sur l'aminoalcool puis par phosphinylation de la fonction alcool à l'aide de $P\emptyset_2NMe_2$.

Deux modes opératoires différents ont été utilisés. Le premier à partir de GLYPHOS ND avec un rapport butadiène/nickel de 10 a été conduit à 40°C. L'octatriène-1,3,6 obtenu après traitement en chromatographie préparative n'a pas révélé la présence de deutérium (IR, ^1H, ^{13}C).
Dans le second cas nous avons considéré le coordinat EPHOS ND. La présence d'une quantité connue de $Ni(COD)_2$ nous a permis de prendre en compte le COD-1,5 en tant que référence interne. La réaction menée à -20°C en présence d'un excès de butadiène a pu alors être stoppée après une rotation catalytique (octatriène / COD-1,5 = 1/2).

La spectrométrie de masse effectuée alors sur l'octatriène-1,3,6 a pu mettre en évidence la présence de deutérium, mais toutefois dans des quantités relativement faibles (M+1/M = 10 %).

De fait il semble que, étant en présence d'une concentration élevée en catalyseur, toute l'espèce introduite ne participe pas à la catalyse et à priori ici 10 % du catalyseur est effectivement actif. Il nous a paru intéressant de vérifier ce phénomène en analysant l'évolution de la réaction depuis son tout début.

En effet, en effectuant des prélèvements suffisamment tôt on devrait observer des concentrations en deutérium plus importantes.

Le tableau suivant montre l'évolution de la concentration en deutérium (M+1/M) en fonction du déroulement du cycle catalytique :
où 2 x (OCT-1,3,6)/ (COD-1,5) = nombre de rotations catalytiques

M+1 / M %	26,4	25,9	22,9	21,6	20,7	19,4
Nbre rotations	0,33	0,56	0,96	1,4	1,8	1,92

octatriène-1,3,6 référence : M + 1 / M = 9,4 %

Ces résultats confirment la non participation de la totalité de l'espèce catalytique. De fait il est difficile de localiser la position exacte du deutérium sur le cycle. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C n'ont pas permis d'y arriver ni les fragments résultant des spectres de masse.

Une étude ultérieure à l'aide cette fois de butadiène hexadeutérié et de ligand NH permettra vraisemblablement d'accéder plus facilement à la position de l'hydrogène grâce au seul spectre RMN ^{1}H.

4 - Conclusion :

Toutes les études effectuées dans ce chapitre ont permis de montrer que l'approche mécanistique de la catalyse homogène est délicate et reste souvent basée sur des hypothèses. L'isolement d'espèces organométalliques s'est avéré difficile à cause de la grande réactivité du coordinat EPHOS NH. De plus l'analyse spectroscopique des espèces formées et des solutions catalytiques nécessite généralement l'emploi de matériels élaborés dont l'accès est parfois difficile.

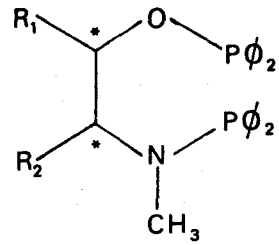
Seule l'étude à l'aide molécules marquées favorisera peut-être la compréhension de l'étape d'initiation de la réaction catalytique.

VIII

CONCLUSION

L'étude effectuée et rapportée dans ce mémoire a eu pour but la synthèse régio et énantiosélective de liaisons carbone-carbone à partir de diènes-1,3 et d'oléfines par le biais de catalyseurs homogènes à base de nickel modifiés par des coordinats mono, bi ou tridentates.

Ces nouveaux chelates issus d'amino-alcools et d'amino-acides naturels ont été envisagés comme agents inducteurs d'asymétrie. Ils présentent l'avantage d'être très facilement accessibles en une ou deux étapes et de posséder des structures très diverses suivant la nature des groupements R_1 et R_2 :



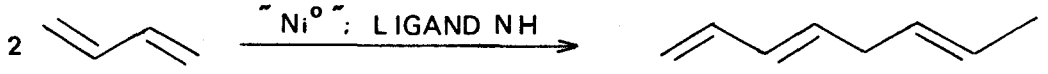
Les aminophosphine—phosphinites comportant divers substituants (H, méthyle, isopropyle, isobutyle, phényle, benzyle ...) ont ainsi été synthétisés.

L'utilisation de ces espèces en combinaison avec le nickel zéro-valent conduit à d'excellents rendements optiques dans la réaction de codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène. C'est ainsi que le coordinat THREOPHOS R,R donne lieu à la formation quasi exclusive du S (+) vinyl-3 cyclohexène dans des conditions douces.

Le même système catalytique induit la formation du R (+) vinyl-4 cyclohexène dans la réaction de cyclodimérisation du butadiène-1,3 ; les excès énantiomériques obtenus (36,5 %) se sont également avéré être les meilleurs connus à ce jour.

Par ailleurs, ces deux types de réactions permettent l'obtention de molécules insaturées présentant un centre d'asymétrie sur un cycle en C_6. Les résultats obtenus ont de plus montré une corrélation entre la configuration absolue du coordinat et celle du produit formé ; ce qui permettra éventuellement d'accéder par la suite à l'isomère optique recherché.

La mise au point de coordinats aminophosphinites dérivant des précédents a par la suite permis de mettre en évidence le comportement hautement actif et sélectif de ces coordinats NH dans les réactions de dimérisation linéaires des dienes-1,3. Ainsi le butadiène est dimérisé exclusivement en octatriène-1,3,6 en l'absence de tout autre cocatalyseur :



Le coordinat EPHOS NH a, en outre, la possibilité de poursuivre la réaction vers la formation de l'octatriène-2,4,6 et de mener la synthèse des dimères linéaires substitués pouvant présenter une activité optique.

D'autre part, en présence de cocatalyseurs (méthanol) les "APPM" orientent la réaction de dimérisation du butadiène vers la formation sélective de l'octatriène-1,3,7 ou du méthylène-2 vinyl cyclopentane.

En tout état de cause les bons résultats obtenus à ce jour pourront être améliorés ultérieurement par la recherche de précurseurs organométalliques plus proches de l'espèce catalytique et par la compréhension du processus mis en jeu. La recherche de nouvelles réactions permettant la synthèse de produits fonctionnalisés optiquement actifs fera également probablement l'objet d'une étude particulière.

IX

PARTIE EXPERIMENTALE

I - SYNTHESES DES COMPLEXES METALLIQUES

1 - Biscyclooctadiène-1,5 nickel (94)

Dans un tricol muni d'une arrivée d'azote et surmonté d'une ampoule à brome,50g d'acétylacétonate de nickel anhydre (0,2 mole sont dissous sous agitation dans 150 cm^3 de toluène anhydre.

On ajoute alors sous azote 115 cm^3 de cyclooctadiène-1,5 (0,9 mole) puis après refroidissement à -10°C, 6 cm^3 de butadiène-1,3.

A l'aide de l'ampoule à brome on additionne goutte à goutte une solution contenant 40 cm^3 (0,4 mole) de triéthylaluminium dilués dans 50 cm^3 de toluène. Après agitation durant 2 heures la solution devient jaune. On décante alors le solvant à l'aide d'une seringue et lave plusieurs fois le produit au toluène froid. On filtre ensuite sous atmosphère inerte,lave plusieurs fois au toluène froid,puis à l'éther et on sèche sous vide poussé.

Le produit peut éventuellement être recristallisé dans un mélange toluène-cyclooctadiène (90/10); rendement 75 % .

Caractéristiques : solide jaune ,stable sous azote, se décompose à l'air en nickel métallique.

2 - Préparation du $Ni(acac)_2$ anhydre (94)

Dans un ballon de distillation muni d'une arrivée d'azote,50 g d'acétylacétonate de nickel sont dissous dans 500 cm^3 de toluène. La solution est portée à reflux sous azote pendant 10 heures; on observe la dissolution totale du sel de nickel à chaud (coloration vert foncé). On distille ensuite l'azéotrope eau-toluène (84°C) puis une partie importante du toluène. La solution de $Ni(acac)_2$ doit être suffisamment concentrée pour que le produit cristallise par refroidissement de la solution (glace + sel). La solution est ensuite filtrée sous atmosphère sèche. Le solide vert récupéré est séché sous vide poussé puis stocké sous atmosphère inerte dans un tube de Schlenk.

II - SYNTHESES DES COORDINATS

1 - Diméthylamino diphénylphosphine :

Dans un ballon réactionnel maintenu sous azote,60 g de diméthylamine (1,45 mole) sont dissoutes et agitées dans 250 cm^3 d'ether anhydre préalablement refroidi à -5°C.

On ajoute en quatre heures 60 g de chlorodiphényl phosphine (0,27 mole) dissoutes dans 100 cm^3 d'ether anhydre. La solution est ensuite laissée sous agitation à -5°C durant deux heures puis ramenée à température ambiante et agitée durant douze heures.

On filtre ensuite la solution sous atmosphère inerte,lave le chlorhydrate de diméthylamine plusieurs fois avec de l'éther anhydre puis chasse le solvant sous vide.

Le produit est distillé sous vide poussé puis conservé sous azote.

Caractéristiques : Eb 0,1 mm Hg : 125/130°C
Liquide incolore, rendement après distillation 95 %.
RMN ^{31}P = 65 ppm/H_3PO_4.

2 - Coordinats aminophosphinites (ligand NH).

Dans un ballon réactionnel sous azote 0,045 mole de diméthylamino diphénylphosphine dissoutes dans 25 cm^3 de toluène anhydre sont ajoutées à 0,045 mole d'amino-alcool (éphédrine,proliphos,N méthyl éthanolamine) dissout dans 25 cm^3 de toluène anhydre.

La solution est portée à reflux (12h) sous azote jusqu'à cessation du dégagement gazeux de diméthylamine. Le toluène est ensuite éliminé sous vide poussé.

On obtient ainsi des liquides huileux incolores respectivement EPHOS NH, PROLIPHOS NH, GLYPHOS NH.

Caractéristiques : L'EPHOS NH présente la particularité de cristalliser en une poudre blanche.
Les coordinats NH sont conservés sous azote en tube de Schlenk.

3 - Aminophosphines-phosphinites mixtes :

a) préparation des EPHOS :

Dans le ballon réactionnel,l' éphédrine (0,025 mole) dissoute dans 50 cm^3 de benzène anhydre est ajouté à 7 cm^3 (50 mmoles) de diéthylamine,le tout agité énergiquement à 0°C,est maintenu sous azote.

On additionne goutte à goutte 11 g (50 mmoles) de chlorodiphénylphosphine préalablement diluée dans 20 cm^3 de benzène. Lorsque l'addition est terminée,l'agitation est maintenue durant 12 heures à température ambiante. On filtre ensuite le chlorhydrate formé et on chasse le solvant; le produit repris avec du benzène chaud est laissé 12 h au réfrigérateur.Le produit cristallisé résultant est filtré (impureté). Du filtrat concentré on récupère le ligand. Une ultime purification par chromatographie sur gel de silice à l'aide d'un éluant acétate d'éthyle-diéthyl amine élimine les produits pouvant résulter de l'oxydation du phosphore.

Caractéristiques :liquide huileux incolore, rendement quantitatif.

b) CARBETOXYPROLIPHOS :

Dans un tricol contenant 0,23 mole de L hydroxyproline en suspension dans 180 cm^3 d'éthanol,on fait buller de l'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation; le mélange est ensuite porté à reflux pendant 2 heures. Le chlorhydrate de l'ester éthylique précipite sous forme de fines aiguilles qui sont filtrées,lavées à l'éther et séchées sous vide. L'ester est ensuite mis en réaction avec la chlorodiphénylphosphine selon un protocole analogue à celui des EPHOS.

On obtient de la même façon une huile incolore conservée sous azote.

c) APPM dérivées des αamino-acides

(*) chlorhydrates des esters méthyliques des α amino-acides :

On additionne 6,5 cm^3 de chlorure de thionyle à une solution contenant 0,5 mole d'acide aminé dissout dans 350 cm^3 de méthanol anhydre en maintenant entre 0 et 5°C. On laisse ensuite sous agitation à température ambiante pendant 2h puis on porte à reflux pendant 1h30mn. Le solvant est chassé et le produit de la réaction est recristallisé dans l'acétate d'éthyle; Rendement 90 %.

(*) Dérivés formylés des esters méthyliques des α amino-acides :

A partir de 0,1 mole des chlorhydrates des esters méthyliques en suspension dans 200 cm^3 de chloroforme,on additionne 0,1 mole de triéthylamine dissoute dans 10 cm^3 de chloroforme,la température est maintenue entre 0 et -10°C durant l'addition; on ajoute simultanément 0,1 mole de triétylamine et 0,1 mole d'anhydride mixte acétique-formique. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3h à 20°C. On lave la phase organique obtenue avec 2 fois 100 cm^3 d'eau et on la sèche ensuite sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé et le produit est obtenu pur. Si le dérivé formylé est un solide on le recristallise dans un mélange acétate d'éthyle-chloroforme (1/1).

(*) N méthyl amino-alcools:

A une suspension de 8 g (0,215 mole) de $AlLiH_4$ dans 100 cm^3 de THF rigoureusement anhydre,on ajoute 0,1 mole de dérivé formylé des esters méthyliques des α amino-acides. La solution est portée à reflux pendant 3h, puis on laisse sous agitation à température ambiante pendant 12h. On hydrolyse ensuite,tout en refroidissant, avec une solution de potasse à 30 %. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant,l'amino-alcool est distillé sous pression réduite.

(*) Synthèse des APPM :

Les différents coordinats ont été synthétisés à partir des α amino-alcools selon un procédé analogue à celui adopté avec les EPHOS.

III - REACTIONS CATALYTIQUES

1 - Cyclodimérisation du butadiène :

Dans un tube en verre équipé d'un bouchon torique en téflon assurant l'étanchéité, on introduit sous atmosphère inerte 2,5 mmoles de coordinat APPM et 2,5 mmoles de biscyclooctadiène nickel.

Après refroidissement, on ajoute par l'intermédiaire d'un tube de transfert en acier inoxydable une solution contenant 125 mmoles de butadiène-1,3; 2 g d'heptane (pesés précisement) et 10 cm^3 de toluène. Le tube réactionnel est alors fermé et placé dans un bain thermostaté à 40°C. L'agitation est assurée par un barreau aimanté mû magnétiquement.

Des prises d'échantillons sont effectuées périodiquement et analysées en chromatographie phase gazeuse. En fin de réaction le contenu du tube est filtré sur silice, on récupère alors une solution limpide et incolore qui peut être distillée ou analysée directement en polarimétrie.

2 - Dimérisation linéaire des diènes-1,3 :

A titre d'exemple nous donnerons le mode opératoire de la mise en œuvre de la réaction de dimérisation linéaire dans les conditions standards

a) $Ni(COD)_2$-ligand NH

Le mode opératoire est identique à celui adopté pour la cyclodimérisation du butadiène.

b) $Ni(acac)_2$-$AlEt_3$-ligand NH

Dans un tube en verre on solubilise sous azote 0,6423 g (2,5 mmoles) d'acétylacétonate de nickel dans 10 cm^3 de toluène. On y introduit lentement à 0°C une solution contenant 0,57 g (5 mmoles) de triéthylaluminium dans 3 cm^3 de toluène en prenant soin durant l'addition de stabiliser le nickel réduit formé à l'aide d'une faible quantité de diène-1,3.

On ajoute ensuite à basse température et sous courant d'azote,une solution contenant 2,5 mmoles de coordinat NH, 2 g d'heptane, 125 mmoles de diène-1,3 et 2 cm^3 de toluène.

On procède ensuite de façon analogue au protocole de la cyclodimérisation du butadiène.

3 - Codimérisation cyclohexadiène-1,3-éthylène

Dans un autoclave préalablement purgé,on introduit successivement et sous azote :

(1) - Une solution contenant 0,4 mmole de coordinat APPM et 0,11 g (0,4 mmole) de $Ni(COD)_2$ dans 5 cm^3 de toluène.

(2) - Une solution contenant 0,2 cm^3 d'$AlEt_2Cl$ dans 5 cm^3 de toluène.

On ajoute ensuite 7 g (88 mmoles) de cyclohexadiène-1,3. L'autoclave est fermé,chargé en éthylène à une pression correspondant à la stœchiométrie et mis sous agitation magnétique. On branche en même temps le bain thermostaté et déclenche le thermomètre.

Des prises d'échantillons effectuées régulièrement et injectées en chromatographie phase gazeuse permettent de suivre l'évolution de la réaction.

En fin de réaction,l'autoclave est refroidi et la solution est filtrée sur silice. On obtient alors une solution incolore qui,après rectification soignée sur colonne de distillation à bande tournante donne un vinyl-3 cyclohexène dont le pouvoir rotatoire est directement mesurable en polarimétrie.

IV - ANALYSES ET MESURES

1 - Analyses :

Les analyses des cyclodimères, dimères linéaires et codimères sont effectuées par chromatographie phase gazeuse sur un chromatographe GIRDEL 030 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne la plus souvent utilisée est une colonne capillaire de 50 m de longueur garnie de Carbowax 20 M. Les conditions de travail sont les suivantes :

- température du four : 90°C à 100°C
- T° injecteur, diviseur : 200°C
- gaz vecteur N_2 : pression d'entrée 1 bar
  diviseur d'entrée 100.

Les compositions massiques des différents mélanges sont calculées directement par un intégrateur calculateur INTERSMAT I.C.R. 1 B. Les sélectivités en produits ainsi que le taux de conversion sont calculés à l'aide d'un étalonnage préalablement effectué pour chaque produit; référence : heptane.

2 - Traitement du milieu réactionnel :

Après filtration sur silice afin d'éliminer le catalyseur, le mélange réactionnel est distillé sur colonne Vigreux pour supprimer le diène non converti, le méthanol et une partie du toluène.
Une seconde distillation sur colonne à bande tournante (NESTER FAUST) permet d'obtenir une solution concentrée des différents produits.

Les dimères sont ensuite obtenus purs après traitement par chromatographie préparative sur un appareil AEROGRAPH (AUTOPREP A-700) équipé de colonnes remplies de 3 m de longueur et de 3/8 " de diamètre. Les conditions utilisées ont été les suivantes:

- température du four : 30°C -140°C
- débit H_2 : 50 — 150 cm^3 / mn

- différentes colonnes utilisées : - SE 30 (100°C)
  - ββ'oxodipropionitrile (30°-80°C)
  - Reoplex 400 (80°-150°C)
  - Carbowax 20 M (120°-140°C)

3 - Mesures :

Les mesures de pouvoir rotatoire se font sur un polarimètre PERKIN ELMER type 241 dans une cuve de 10 cm de longueur, le produit étant généralement en solution toluénique obtenue à partir du produit pur ou des fractions de distillation contenant le VCH-1,3 ou VCH-1,4. Dans ce dernier cas une courbe d'étalonnage permet de déterminer directement la concentration par l'intermédiaire du chromatogramme.

$$c_{VCH}\ g/cm^3 = f\left(\frac{S_{VCH}}{S_{solvant}}\right)$$

La pureté optique (PO) est calculée à partir du α_D^o du produit énantiomériquement pur reporté dans la littérature ou calculé. On utilise généralement pour la mesure la raie D du sodium de longeur d'onde λ = 588,995 nm.

$$\alpha_D = \frac{\alpha_{lu}}{l.c_{g/cm^3}} \qquad PO\ (\%) = \frac{\alpha_D}{\alpha_D^o} \times 100$$

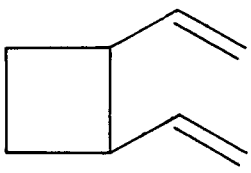
X

ANNEXES
ET PUBLCATIONS

ANNEXE I : IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE-1,3.

Les produits de la réaction sont le divinyl-1,2 cyclobutane (DVCB-1,2),le vinyl-4 cyclohexène (VCH-1,4),le cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5) et le cyclododécatriène-1,5,9 (CDT-1,5,9).

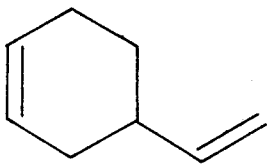
* DVCB-1,2



Il peut se former avec une sélectivité de 40 % (conversion en butadiène 80 %) avec des ligands du type phosphite.

Ce produit n'a pas été isolé. Son temps de rétention chromatographique a été repéré à partir de réactions connues et grâce à son isomérisation ultérieure en COD-1,5.

* VCH-1,4



Ce produit est obtenu après distillation de la solution brute des cyclodimérisats sur colonne à bande tournante NESTER FAUST.

La purification est effectuée par chromatographie préparative sur colonne remplie du type SE 30 % de 6 m de longueur et de 1/4" de diamètre. T° du four = 110°C; débit de H_2 = 120 cm^3/mn.

Une comparaison de son temps de rétention avec celui d'échantillons connus de VCH-1,4 permet également son identification.

RMN ^1H : δ = 1,3 à 2,4 ppm 7H
δ = 2 ppm
δ = 4,8 à 4,2 ppm (doublet dédoublé) 2H
δ = 5,6 à 6,1 ppm (massif) 3H

RMN ^{13}C

C sp^3 : δ = 25,081 ppm
28,655 ppm
31,260 ppm
37,863 ppm

C sp^2 : δ = 112,438 ppm
126,130 ppm
126,857 ppm
143,698 ppm

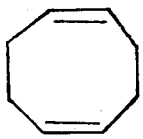
IR

3030 cm^{-1}, ν(C-H)
2940-2860 cm^{-1}, ν(CH_2)
1640 cm^{-1}, ν(C=C)
1450-1430 cm^{-1}, ν(C-H)
1820 cm^{-1},
990-910 cm^{-1}, ν(C-H)
720 cm^{-1}, ν(C=C)

BU LILLE

* COD-1,5

Identification identique à celle du VCH-1,4.



RMN ^1H

δ = 2,4 ppm 8H (CH_2)
δ = 5,55 ppm 4H (CH=)

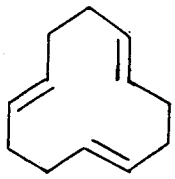
RMN ^{13}C

C sp^3 : δ = 28,292 ppm
C sp^2 : δ =128,613 ppm

IR

3030 cm^{-1}, ν(H-C)
3030-2860 cm^{-1}
2860-2820 cm^{-1}, ν(H-C)
1650 cm^{-1}, ν(C=C)
1490-1428-1212 cm^{-1}, ν(H-C)
700 cm^{-1}, ν(C=C)

* CDT-1,5,9

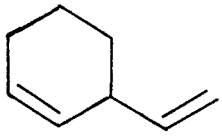


Ce produit a été repéré en chromatographie phase gazeuse par comparaison de son temps de rétention avec celui d'échantillons connus.

ANNEXE II : IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA CODIMERISATION CYCLOHEXADIENE-1,3-ETHYLENE.

Les produits obtenus sont le vinyl-3 cyclohexène (VCH-1,3) et son produit d'isomérisation l'éthylidène-3 cyclohexène.

* VCH-1,3



Il est obtenu pur après distillation sur colonne à bande tournante NESTER FAUST.

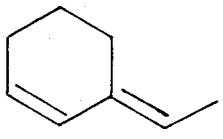
RMN ^1H

δ = 1,95 ppm	2H	allyliques
δ = 2,75 ppm	1H	allylique
δ = 5 à 6 ppm	5H	éthyléniques
δ = 1,65 ppm	4H	CH_2 cycliques

IR

$=CH_2$ vinylique	: 670, 915, 1000, 1820 cm^{-1}
double liaison cis	: 730, 3010 cm^{-1}

* Ethylidène-3 cyclohexène



Il est obtenu pur après distillation sur colonne NESTER FAUST d'une solution de VCH-1,3 poursuivie en isomérisation.

RMN ^1H

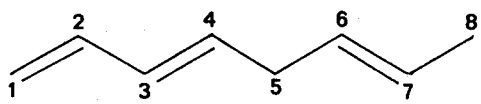
δ = 2,10 ppm	4H	$2CH_2$ allyliques
δ = 5,1/6,25 ppm	3H	éthyléniques
δ = 1,7 ppm	3H	CH_3 allylique
δ = 1,6 ppm	2H	CH_2 cyclique

IR — Deux doubles liaisons conjuguées : 1610, 1290, 960 cm^{-1}
Double liaison cis : 730, 3010 cm^{-1}

ANNEXE III : IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE-1,3.

Les produits résultants de la dimérisation linéaire du butadiène à l'aide des coordinats NH sont l'octatriène-1,3t,6t et -1,3c,6t. Après isomérisation on obtient l'octatriène-2t,4t,6t.

* Octatriène1,3,6 trans,trans



Le produit pur a été obtenu par chromatographie préparative à 20°C sur colonne ββ' oxodipropionitrile (3/8 ", 3m, 20 % chromosorb 45/60 mesh)

IR

3085 cm^{-1}	1645 cm^{-1}	995 cm^{-1}
3020 -	1595 -	965 -
2965 -	1450 -	905 -
2935 -	1435 -	790 -
2920 -	1065 -	
2885 -		

RMN ^{1}H

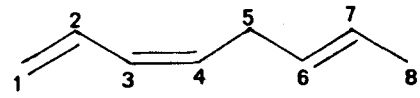
δ = 1,66 ppm triplet dédoublé (3H)
Analyse au 1er degré : $^{3}J_{7-8}$ = 4,7 Hz
$^{5}J_{5-8}$ = 1,4 Hz (longue distance) W
$^{3}J_{6-7} \simeq 0$ ($\delta_7 \simeq \delta_6$)
$^{4}J_{6-8} \simeq 0$

δ = 2,76 ppm multiplet (2H)
δ = 4,9-6,7 ppm H oléfiniques (7H)

RMN ^{13}C

δ = 17,93	ppm	C8 trans	128,67	ppm	C6
35,50	-	C5 trans	131,28	-	C4
115,10	-	C1	133,52	-	C3
126,19	-	C7	137,09	-	C2

* Octatriène-1,3,6 cis,trans :



Après réaction du mélange avec l'anhydride maléique,la solution restante,débarassée du majoritaire trans,trans,est distillée afin de concentrer en cis,trans qui est obtenu pur par chromatographie préparative sur colonne SE 30 (3/8" , 20 % chromosorb , 3 m) à 110°C.

IR — possède le même IR que le -1,3,6 t,t (+ 690 cm^{-1})

RMN ^{1}H — diffère essentiellement dans la région oléfinique qui est plus large 4,90 - 7,05 ppm.

RMN ^{13}C

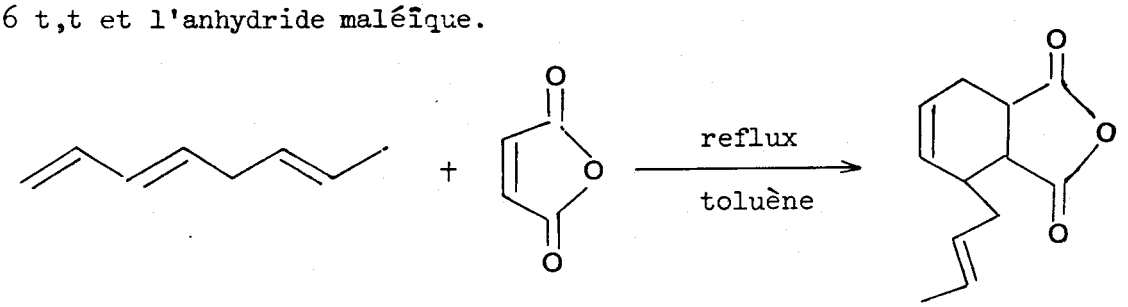
δ =	17,87 ppm	C8 trans	128,79 ppm	C6
	30,90 -	C5 cis / C3	129,46 -	C4
	117,22 -	C1	130,43 -	C3
	125,76 -	C7	132,06 -	C2

Si l'on compare les deux spectres ^{13}C,seuls les carbones C6 et C8 sont différents;ce qui explique la présence inattendue de 14 pics sur le spectre du mélange de départ (considéré comme produit unique).

Par ailleurs,lors de cette étude spectroscopique,nous avons pu remarquer que le système catalytique de PITTMAN donne également un mélange d'octatriènes c,t et t,t dans des proportions identiques aux notres, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature (56).

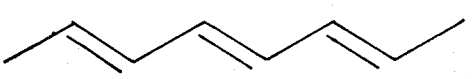
* Adduct-1,3,6-AM

Il est obtenu selon une réaction de Diels Alder entre l'octatriène-1,3,6 t,t et l'anhydride maléïque.



RMN ^1H	δ = 1,7 ppm	doublet	(3H)	$-CH_3$ ^3J = 4 Hz
	δ = 2,4 ppm	massif	(5H)	
	δ = 3,4 ppm	massif	(2H)	
	δ = 5,5 à 5,7 ppm		(4H)	éthyléniques

* Octatriène-2,4,6



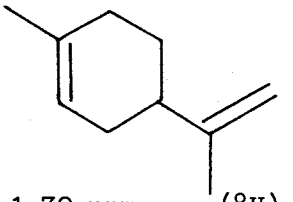
Il est obtenu si on laisse évoluer la réaction catalytique après consommation du butadiène. Après une rapide distillation sur colonne de type Vigreux le produit est obtenu pur par chromatographie préparative sur colonne Réoplex 400 ou TCEP de mêmes caractéristiques que les précédentes, à 90°C.

RMN ^1H	δ = 1,74 ppm	doublet	(6H)	$-CH_3$ ^3J = 5,4 Hz
	δ = 6-6,2 ppm	massif oléfinique	(6H)	

RMN ^{13}C	δ = 18,17	ppm	C1
	δ = 128,61	-	
	δ = 130,55	-	
	δ = 131,80	-	

ANNEXE IV : IDENTIFICATION DES PRODUITS ISSUS DE LA DIMERISATION DE L'ISOPRENE

* Limonène



RMN ^{1}H

δ = 1,72 ppm	(8H)	Multiplet	2 CH_3 , 1 CH_2
δ = 1,98 -	(5H)	Massif	1 CH_2 , 1 CH
δ = 4,70 -	(2H)	Pic large	2H méthylénique
δ = 5,40 -	(1H)	Pic large	H éthylénique

RMN ^{13}C

C sp^3 :	20,72	ppm	30,59	ppm
	23,38	-	30,84	-
	27,93	-	41,13	-

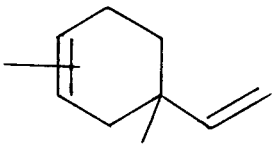
C sp^2 :	108,38	ppm	H—C = , H—C = (H)
	120,68	-	
	133,58	-	
	150,06	-	C =

IR	3095 cm^{-1}	ν C-H	disub. gem
	3010 -	ν C-H	trisub.
	1650 -	ν C=C	
	890-1440	ν C-H	disub. gem

En outre les spectres de RMN ^{13}C et ^{1}H du (+) limonène (connu) et de notre produit sont identiques. D'autre part le méthyl-2 isopropényl-4 cyclohexène possède un temps de rétention légèrement différent. De ce fait la structure du limonène peut être établie sans ambiguité.

Le limonène obtenu avec la D EPHOS NH (S,R) présente une déviation négative en polarimétrie assez faible (PO = 10 %).

* Di méthyl x,4 vinyl-4 cyclohexène :



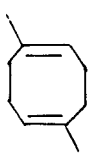
RMN ^1H	δ = 0,98 ppm	singulet	3H	($-CH_3$)
	δ = 1,63 -	multiplet	5H	($-CH_3$)
				($-CH_2$)
	δ = 1,91 -	multiplet	4H	2 CH_2
	δ = 4,80 à 6,10 ppm	massif	4H	H éthyléniques

RMN ^{13}C	C sp^3 :	23,38 ppm	33,98 ppm
		25,68 -	34,59 -
		27,74 -	36,83 -
	C sp^2 :	110,19 ppm	H_2C =
		119,76 -	H–C =
		132,91 -	C =
		147,75 -	H–C =

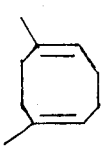
IR	1645 cm^{-1}	ν C = C
	910,1000,1420 cm^{-1}	ν C - H alcène monosubstitué
	805 cm^{-1}	ν C - H alcène trisubstitué

Il n'a pas été possible de déterminer précisement la position du méthyl sur le cycle (1 ou 2) . Il se peut d'autre part que les deux produits correspondants soient présents.

* Di Me cyclooctadiène-1,5 :



(a)



(b)

RMN ^1H	δ = 1,67 ppm	singulet (6H)	2 CH_3	allyliques
	δ = 2,27 -	multiplet (4H)	2 CH_2	allyliques
	δ = 2,35 -	multiplet (4H)	2 CH_2	allyliques
	δ = 5,33 -	pic large (2H)	H	éthyléniques

RMN ^{13}C

C sp^3 : 26,17 ppm CH_3 (a)
27,44 - CH_3 (b)
32,17 - CH_2 (a) et (b)
33,38 - CH_2 (a) et (b)

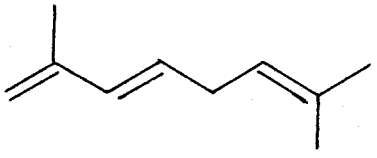
C sp^2 : 122,49 ppm
135,46 -

IR

3025 cm^{-1} ν C = C
1670 - ν C - H
835 - ν C - H alcène trisubstitué

Par chromatographie gazeuse analytique sur colonne capillaire, on peut différencier les deux produits (mélange 75/25), mais il n'a pas été possible de les isoler séparément.

* Di Méthyl-2,7 octatriène-1,3,6



RMN ^1H

δ = 1,60 ppm singulet (3H) CH_3 allylique
δ = 1,70 - " (3H) CH_3 "
δ = 1,80 - " (3H) CH_3 "
δ = 2,79 - multiplet (2H) CH_2 "
δ = 4,86 à 6,05 ppm massif (5H) H éthyléniques

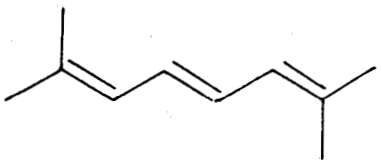
RMN ^{13}C

C sp^3 : 17,629 ppm
18,659 -
25,686 -
31,320 -

C sp^2 : 114,316 ppm 132,611 ppm
121,889 - 142,123 -
129,340 -

Deux carbones éthylèniques donnent vraisemblablement une superposition.

* Di Méthyl-2,7 octatriène-2,4,6 :



Le chromatogramme analytique révèle la présence de deux produits non séparables par la suite en chromatographie préparative. D'après les spectres ^{1}H et ^{13}C il s'agit probablement d'un mélange cis-trans.

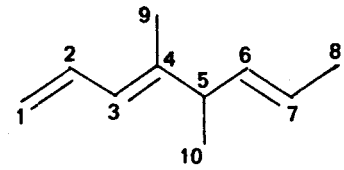
RMN ^{1}H	δ = 1,75 ppm	singulet (12H)	4 CH_3 allyliques		
	δ = 5,8 - 6,5 ppm	massif (4H)	H éthyléniques		
RMN ^{13}C	majoritaire (*) :	C sp^3	:	18,29	ppm
				26,11	-
		C sp^2	:	126,06	ppm
				126,98	-
				135,28	-
	minoritaire :	C sp^3	:	18,05	ppm
				26,14	-
		C sp^2	:	120,92	ppm
				123,16	-
				133,88	-

(*) données en accord avec la littérature (93).

IR	1610 cm^{-1}	ν C = C	
	970 -	ν C - H	alcène disubstitué trans
	830 -	ν C - H	trisubstitué
	600 -	ν C - H	disubstitué cis
	510 -		
	485 -		
	445 -		

ANNEXE V : IDENTIFICATION DES PRODUITS ISSUS DE LA DIMERISATION LINEAIRE DU PENTADIENE.

* Di Me-4,5 octatriène-1,3,6 trans,trans (majoritaire) :



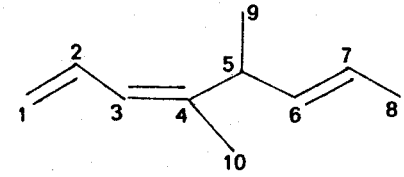
RMN ^1H	δ = 1,05 ppm	doublet (3H)	CH_3
	δ = 1,60 -	singulet + massif (6H)	2 CH_3
	δ = 2,72 -	massif (1H)	CH
	δ = 4,9 - 5,5 ppm	massif (4H)	H éthyléniques
	δ = 5,85- 7 ppm	massif (2H)	

RMN ^{13}C	C sp^3 :	14,60	ppm	C9 (plus blindé en cis /chaine)			
		17,871	-	C8,C10			
		18,659	-				
		45,314	-	C5 (moins blindé en trans/chaine)			
	C sp^2 :	114,982	ppm	C1	133,520	ppm	
		124,130	-		134,853	-	
		124,372	-		143,031	-	C4

IR	3090	cm^{-1}	990 - 970	cm^{-1}
	3030	-	900	-
	2970-2860	-	740	-
	1645-1600	-		

BU LILLE

* Di Me-4,5 octatriène-1,3,6 cis,trans (minoritaire):



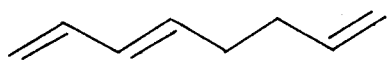
RMN ^1H identique au précédent sauf δ = 2,72 devient δ = 3,45 ppm

RMN ^{13}C	C sp^3 :	17,932	ppm	C9 moins blindé qu'en cis		
		18,235	-			
		19,204	-			
		37,318	-	C5 plus blindé qu'en trans		
	C sp^2 :	114,861	ppm	C1	132,490	ppm
		123,948	-		134,065	-
		125,766	-		142,789	- C4
IR	identique au précédent.					

ANNEXE VI : IDENTIFICATION DES PRODUITS ISSUS DE LA DIMERISATION DU BUTADIENE EN PRESENCE DE METHANOL.

Les deux dimères ont été récupérés purs après passage sur colonne de chromatographie préparative (REOPLEX 400, 3/8" , 3 m de longueur, 90°C .)

* Octatriène-1,3,7 (cis/trans) :



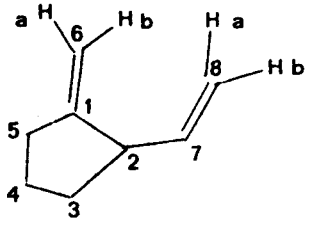
RMN ^1H	δ = 2,25 ppm	(4H)	2 CH_2 allyliques
	δ = 4,9 à 5,4 ppm	(4H)	CH_2 éthyléniques
	δ = 5,5 à 6,9 -	(4H)	CH éthyléniques

RMN ^{13}C	C sp^3 :	27,4	ppm			
		31,92	-			
		33,31	-			
		33,62	-			
	C sp^2 :	114,86	ppm	H_2C =	132,18	ppm
		117,04	-	H_2C =	134,36	-
		129,52	-		137,15	-
		131,33	-		138,0	-
		131,76	-			

Le nombre anormal de pics répertoriés s'explique par la présence d'un mélange d'octatriène-1,3,7 cis-trans non séparés (plusieurs pics se superposent).

IR	3070,1010,1000,920	cm^{-1}	- CH = CH_2
	955	-	- CH = CH - trans
	1595,1605	-	- C = C - C = C -
	1655,1640	-	- C = C - non conjugué

x Méthylène-2 vinyl cyclopentane



RMN ^1H

δ = 1,40 à 2,10 ppm Massif (4H) H cyclopentane (4,5)

δ = 2,38 ppm massif (2H) H allylique cyclopentane (3)

δ = 3,0 - massif (1H) H allylique cyclopentane (2)

δ = 5,18 - 2 singulets (2H) H éthyléniques (6a) et (6b)

δ = 4,85-5 - doublet dédoublé (2H) H éthyléniques (8a) et (8b) $^3J_{7-8}$ = 3 Hz

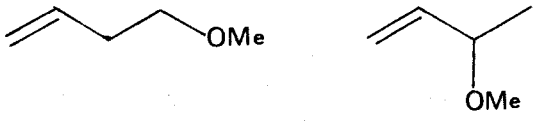
δ = 5,5 -6,1 ppm (et probablement plus bas) spectre large (1H) H éthyléniques (7)

RMN ^{13}C

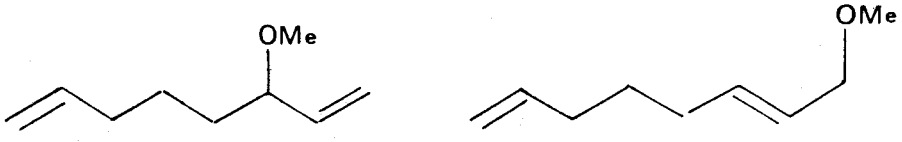
C sp^3 :			C sp^2 :		
24,53	ppm	C5	106,26	ppm	C6,C8
32,71	-	C3,C4	114,31	-	
33,86	-		141,09	-	C7
49,49	-	C2	154,84	-	C1

x Télomères

Télomère 1 : non isolé, supposé en accord avec les résultats de la littérature.



Télomère 2 : identifié par comparaison des temps de rétention avec ceux de composés connus.



ANNEXE VII : DONNEES SPECTROSCOPIQUES SUR LE COMPLEXE RESULTANT DE $Ni(acac)_2$-$AlEt_3$-EPHOS NH-BUTADIENE.

RMN ^1H principaux massifs : 0,2 ppm
0,7 à 1,3 -
2 à 2,3 -
5,5 à 6 -
7 à 8 -

RMN ^{13}C

δ ppm	I. relative	δ ppm	I. relative
8,48	25,313	103,109	11,774
13,873	4,67	125,2	9
26,958	16,907	128,5	13,6
36,833	5,133	128,9 à 136,85	massif
58,824	2,7	194,7	8
73,182	3,5		
75,42	3,4		

BU LILLE

ESCA

E. de Liaison (eV)	COMPLEXE CATALYTIQUE	$Ni(COD)_2$	$Ni(P\phi_3)_2(CO)_2$	$Ni(acac)_2$	$Al(acac)_3$	EPHOS NH
C	1480,45	1480	1480,9	1480,3	1481	1481,5
O	531,9		532,6	531,9	532	532,6
N	400,25 (399,95)					399
Ni $p^{3/2}$	856	856,6	856,8 (854,3)	856,1		
Ni $p^{1/2}$	873,9		871,4	873,6		
P	133,25		131,2			133,3
Al 2p	74,45				74,65	

Dosage des éléments

ESCA : P/Ni = 1,857
N/Ni = 0,458
Al/Ni = 2,5
N/P = 0,247

Microsonde : Al/Ni = 1,6

Micro-analyse: N/P = 0,54

C (59,82 / 60,08) ; H (6,78) ; N (1,76)
O (4,88 / 5,10) ; P (7,22).

BU

Registry No. 1, 92490-07-8; 2, 92490-08-9; 3, 92490-09-0; $Ni(COD)_2$, 1295-35-8; butadiene, 106-99-0; (Z,E)-1,3,6-octatriene, 22038-68-2; (E,E)-1,3,6-octatriene, 22038-69-3.

Philippe Denis, André Mortreux, Francis Petit*
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée
U.A. C.N.R.S. 402, E.N.S.C. Lille, B.P. 108
59652 Villeneuve D'Ascq, France

Gérard Buono, Gilbert Peiffer
Laboratoires de l'E.N.S.C. et des Organophosphorés
de l'Université d'AIX-Marseille III
Faculté des Sciences Saint-Jérôme
13397 Marseille Cedex 4, France
Received September 7, 1984

Reprinted from The Journal of Organic Chemistry, 1984, *49*, 5274
Copyright © 1984 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Ligand-Assisted Catalysis: New Active and Selective Nickel Modified Homogeneous Catalysts for Linear Dimerization of Butadiene

Summary: New aminophosphinite-modified Ni(0) catalysts have been found to be the most active ever described for linear dimerization of butadiene, affording almost exclusively 1,3,6- and 2,4,6-octatrienes, according to the reaction conditions.

Sir: Linear dimerization of butadiene into mixtures of octatrienes has been effected on Ni^0 catalysts, using nickel carbonyl phosphine or phosphite complexes in the presence of alcohols[1,2] or morpholine (morpholine/Ni = 50),[3] in which case the products are almost exclusively (*Z,E*)- and (*E,E*)-1,3,6-octatrienes. More recent results by Pittman have shown that upon reduction of $NiBr_2(PPh_3)_2$ by sodium borohydride in a mixture of THF and ethanol, the catalyst gave selectively the (*E,E*)-1,3,6-octatriene, with yields up to 95%.[4] We now report unprecedented results for linear dimerization of butadiene which occur at ambient temperature with nickel catalysts, and where a mixture of (*E,E*)- and (*Z,E*)-1,3,6-octatrienes is obtained selectively, before the occurrence of an isomerization process which gives essentially the (*E,E,E*)-2,4,6-octatriene. As a consequence of our recent studies in the field of synthesis of new aminophosphine–phosphinite ligands for asymmetric catalytic reactions,[5] we have synthesized a series of aminophosphinite compounds, which combine both characteristics desired for linear dimerization of butadiene on nickel systems: (i) a ligand containing at least one (–P–O–) moiety; (ii) a pendant N–H group at the other side of the chain, favoring a stereochemical approach of the proton in close proximity to the metal. These ligands

(1) Muller, H.; Wittenberg, D.; Seibst, H.; Scharf, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 327.
(2) Beger, v. J.; Duschek, C.; Fullbier, H.; Gaube, W. *J. Prakt. Chem.* **1974**, *816*, 526.
(3) Heimbach, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 975.
(4) Pittman, C. U., Jr.; Smith, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 341.
(5) Petit, M.; Mortreux, A.; Petit, F.; Buono, G.; Peiffer, G. *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 593.

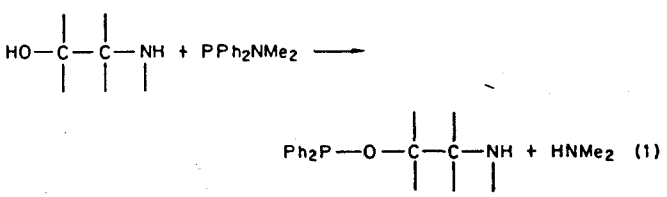
0022-3263/84/1949-5274$01.50/0 © 1984 American Chemical Society

Table I. Linear Dimerization of Butadiene on $Ni(COD)_2$-Aminophosphinite Complexes[a]

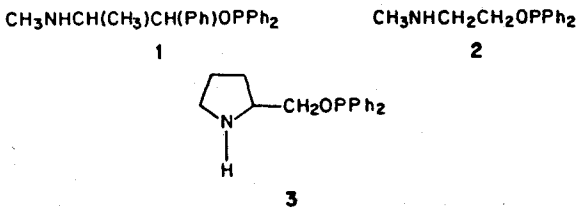
entry	aminophosphinite (mmol)	butadiene (mmol)	$Ni(COD)_2$ (mmol)	reaction time (min)	convn (%)	1,3,6-octatrienes (%)	2,4,6-octatrienes (%)	1,4-VCH[b] (%)	1,5-COD[b] (%)	MVCP[b] (%)	other isomers
1	1 (2.5)	125	2.5	10	90	94.5		3.2	1.0	1.3	
2	1 (2.5)	125	2.5	20	100		87.8	3.8	0.8		7.6
3	1 (0.037)	185	0.037	360[c]	60	92.8		2.7	2.5	2.0	
4	2 (2.5)	125	2.5	40	90	94.7		2.7	1.0	1.6	
5	3 (2.5)	125	2.5	10	90	98.4		0.6	0.6	0.4	

[a] Experimental conditions: solvent = toluene (10 mL); T = 40 °C; conversion and selectivities were determined by GPC, by using *n*-heptane as internal standard, on a Carbowax 20M capillary column. [b] 1,4-VCH = 1,4-vinylcyclohexene; 1,5-COD = 1,5-cyclooctadiene; MVCP = (2-methylenevinyl)cyclopentane. [c] T = 60 °C.

were merely prepared in one step from commercial aminoalcohols according to eq 1.



Such compounds **1–3**, whose structures are shown, were prepared from ephedrine, 2-(methylamino)ethanol, and prolinol.[6] Typical reactions were done with these ligands,



with dicyclooctadienenickel as the source of Ni^0. The results are summarized in Table I. They indicate that in each case a mixture of (*Z,E*)- and (*E,E*)-1,3,6-octatrienes was obtained: all the analyses performed on different capillary columns (Carbowax 20M, Squalane, PPG) did not allow any separation of these two isomers, but, in contrast, two chromatographic peaks were found by using the polar β,β'-oxydipropionitrile stationary phase, which was also used for preparative chromatography in order to isolate the major compound (*E,E*)-1,3,6-octatriene (60%).[7] The cis–trans isomer was isolated after reaction of the mixture with maleic anhydride.[8]

Interestingly, it has to be noticed that if the reaction is continued further after consumption of butadiene (entry 2), an isomerization process is observed, giving rise essentially to production of (*E,E,E*)-2,4,6-octatriene[9] together with a mixture of its stereochemical isomers (36%).

Similar results are obtained by using a direct reduction of a Ni^{II} salt by triethylaluminium or $LiAlH_4$ in situ, in the presence of butadiene, followed by addition of the ligand.

Experiments were also carried out with pure deuterated $PPh_2OCH_2CH_2ND(CH_3)$, obtained by deuterium exchange with D_2O on the N–H compound, and catalysis was stopped rapidly in order to analyze the butadiene dimers arising from the first rotations (TN < 10)[10] and look at the possibility of deuterium incorporation into the 1,3,6-octatrienes, which should occur according to the mechanism proposed by Heimbach.[3] Up to now, with this ligand, *no* deuterium incorporation was observed in the triene (NMR, IR),[11] so that the role of the N–H moiety is still an open question.[12]

The above results differ essentially from the previous work in this field by several interesting features:

(i) The proton donor reagent is used in equimolar amounts with the metal, whereas it is necessary to introduce this compound in large excess either when morpholine[3] or ethanol[4] are added as cocatalysts.

(ii) The observed activity of our system is much higher (TN > 5000) than those previously depicted: the reaction temperature can be lowered to ambient temperature or even lower with ligand **1**, so that the time required for a total conversion is considerably reduced (Table I).

(iii) A careful choice of the reaction time allows one to selectively produce different hydrocarbons: 1,3,6-octatrienes with up to 95% selectivity if the reaction is stopped just before total butadiene consumption or 2,4,6-octatrienes (>85%) if the reaction is continued, by further isomerization.

Further experiments are in progress to account for the mechanism and the role of the N–H bond during this specific reaction.

Acknowledgment. We thank Dr. B. Mouchel for skilful assistance in NMR spectroscopy. P. D. thanks the CNRS for financial support.

(6) Kosalopoff, G. M.; Maier, L. *Org. Phosphorus Comp.* **1973**, *4*, 504. NMR for compounds **1**, **2**, and **3**: each ^1H NMR spectrum is consistent with the presence of a NH–CH_3 group. ^{31}P NMR: 112.3, 113.5 and 113.1/H_3PO_4, respectively.

(7) Separation of the *E,E* isomer of the 1,3,6-octatrienes mixture was performed at 20 °C on a $^3/_8$ in. β,β'-oxydipropionitrile column (3 m, 20% on Chromosorb 45/60 mesh): IR (neat) 3085 (m), 3021 (s), 2964 (m), 2936 (m), 2918 (m), 2885 (m), 1644 (m), 1593 (m), 1452 (m), 1063 (w), 997 (s), 966 (s), 905 (s), 788 (w); ^1H NMR ($CDCl_3$) in first approximation, the CH_3 signals appear as a first-order spectrum which consists in a doublet of triplets centered at 1.66 ppm whose coupling constants are assigned as follows: $-CH_2{}^5CH^6{=}CH^7CH_3{}^8$ $^3J_{6-7} \simeq 0$ (<0.3 Hz, as δ H^6 and H^7 are almost equivalents), $^4J_{6,8} \simeq 0$, $^3J_{7,8}$ = 4.7 Hz, $^5J_{5,8}$ = 1.4 Hz; the other signals appear at 2.76 (m, 2 H) and 4.9–6.7 ppm (7 H, olefinic protons). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 17.93 (C^8), 35.5 (C^5), 115.10 (C^1), 126.19 (C^7), 128.67 (C^6), 131.28 (C^4), 133.52 (C^3), 137.09 (C^2).

(8) Separation of the *Z,E* isomer was undertaken after reaction of the *E,E* isomer with maleic anhydride. The resultant mixture, free of the *E,E* isomer, was distilled in order to remove the *Z,E* isomer which was further purified by preparative chromatography on a 20% SE-30 column at 110 °C. This compound had the same IR spectrum as the *E,E* isomer; the ^1H spectrum differs essentially in the olefinic region, which is larger (4.90–7.05, 7 H, olefinic protons); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 17.87 (C^8), 30.9 (C^5), 117.22 (C^1), 125.76 (C^7), 128.79 (C^6), 129.46 (C^4), 130.43 (C^3), 132.06 (C^2); as a mixture, the *E,E* and *Z,E* isomers give rise to 14 signals in ^{13}C NMR spectroscopy, as the C^6 and C^8 atoms are not separated. In our hands, we have found that Pittman's catalytic system[3] gave the mixture of these two isomers.

(9) The analysis of the IR and ^1H NMR spectra of this (*E,E,E*)-2,4,6-octatriene fit well with the literature (see ref 2); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 18.17 (C^1 and C^8), 128.61 (C^2 and C^7), 130.55, and 131.8.

(10) Three similar catalytic reactions were done with the deuterated aminophosphine **2** under the following conditions: $Ni(COD)_2$, 4.9 g, 17.8 mmol); ligand **2** 6.04 g (23.5 mmol); butadiene 9 g (166 mmol) in toluene (20 mL); T = 20 °C. The reactions were stopped after 3 min in order to avoid the isomerization process into 2,4,6-octatrienes. Most of the organometallic compounds was precipited with sulfur, and the 1,3,6-octatrienes (98.5% purity) were isolated by preparative GPC after distillation on a Nester and Faust spinning band column.

(11) The infrared spectrum of the resulting 1,3,6-octatriene was undertaken in such a way that less than 1% of deuterium incorporation could be detected in the ν_{CD} region.

(12) The presence of a N–H group in the ligand is essential for linear dimerization, as experiments carried out with ligand **1'** ($(CH_3)_2NCH(CH_3)CH(Ph)OPPh_2$) derived from ephedrine has given only a mixture of 4-vinylcyclohexene and 1,5-cyclooctadiene, with a much lower activity.

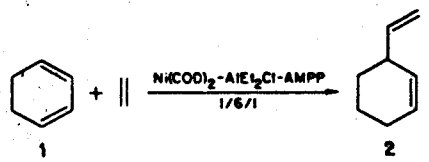
J. Org. Chem. 1985, *50*, 1781-1782

Communications

Threophos: A New Chiral Aminophosphine Phosphinite (AMPP) Ligand Highly Efficient in Asymmetric Hydrovinylation of Cyclohexa-1,3-diene Catalyzed by Nickel Complexes

Summary: Threophos is a potential tridentate ligand obtained from threonine. (*S*)-(+)-3-Vinylcyclohex-1-ene is produced quantitatively in 93% ee from asymmetric hydrovinylation of cyclohexa-1,3-diene catalyzed by the $Ni(COD)_2$–$AlEt_2Cl$–[(2*R*,3*R*)-threophos] system. A convenient route to determine both optical yield and absolute configuration of chiral cycloalkene compounds is reported.

Sir: Asymmetric C–C bond formation catalyzed by chiral transition-metal complexes is an objective of considerable current importance for the convenient synthesis of chiral synthons.[1-3] In this context, we have shown that chiral aminophosphines can be used as ligand in asymmetric codimerization reactions catalyzed by the nickel complexes.[4] We report here a new series of aminophosphine phosphinite ligands (AMPP) and their use in the catalytic synthesis of chiral 3-vinylcyclohex-1-ene (VCH, 2) according to eq 1. This reaction is carried out quantitatively



1/Ni, ethylene/Ni = 220

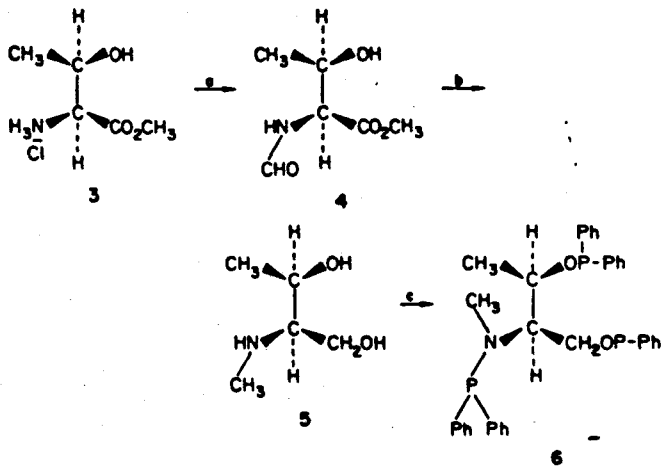
and the ligand threophos gives rise to 2 with an optical purity approaching 100%.

The AMPP ligands were readily prepared from commercial amino acids or amino alcohols, thus providing a cheap source of potential chiral bi- or tridentate ligands for asymmetric synthesis (Table I). We illustrate the general synthesis of these ligands by the preparation of threophos 6 (Scheme I).

The (2*S*,3*R*)-*N*-formyl compound 4, $[\alpha]^{25}_D$ −3.4° (*c* 1.0, $CHCl_3$), was obtained in 74% yield by formylation[5] of the methyl ester hydrochloride of (2*S*,3*R*)-threonine (3), $[\alpha]^{25}_D$ −15.9° (*c* 2.0, H_2O). Compound 4 was converted into 5, $[\alpha]^{25}_D$ −4.2° (*c* 2.0, $CHCl_3$), in 46% yield by reduction with $LiAlH_4$ in THF solution. Phosphinylation under usual conditions[6] of 5 afforded in 60% yield (2*R*,3*R*)-threophos 6 as a viscous oil, $[\alpha]^{25}_D$ +13.8° (*c* 2, $CHCl_3$).

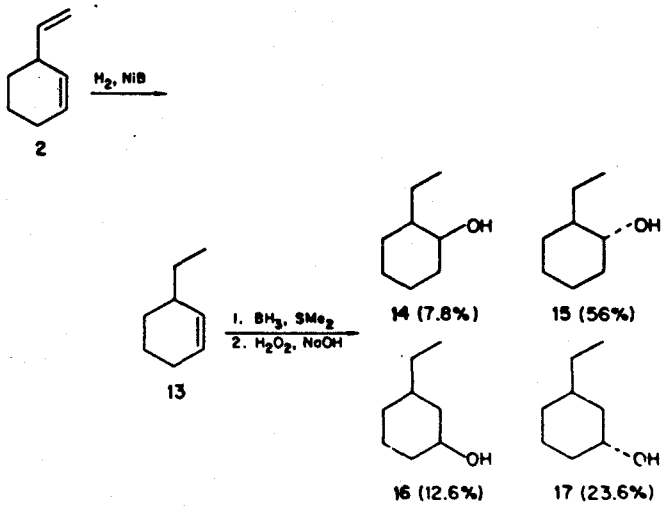
Different AMPP ligands have been used in the asymmetric hydrovinylation of 1 catalyzed by the $Ni(COD)_2$–$AlEt_2Cl$–AMPP system. As shown in Table I, 2 was obtained in highest optical rotation $[\alpha]^{25}_D$ +250° at −30 °C with (2*R*,3*R*)-threophos.[7] For optically pure (+)-VCH a specific rotation $[\alpha]^{25}_D$ +268° ± 5° (*c* 1.0, toluene)[8] and *S* configuration were determined[9] from an unambiguous method as follows (Scheme II).

Scheme I[a]



[a] (a) $CH_3COOCHO$, $CHCl_3$, NEt; (b) $LiAlH_4$, THF; (c) $3ClPPh_2$; $3NEt_3$, benzene.

Scheme II



VCH (2), $[\alpha]^{25}_D$ +227.5°, was selectively reduced by the Brown's method[10] to (+)-3-ethylcyclohex-1-ene (13).[11]

(1) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1972, *11*, 1023-1024. Bogdanovic, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973, *12*, 954-964.

(2) Nakamura, A.; Konishi, A.; Tatsuno, Y.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, *100*, 3443-3445. Nakamura, A.; Konishi, A.; Tsujitani, R.; Kudo, M.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, *100*, 3449-3461.

(3) Hayashi, T.; Konishi, M.; Fukushima, M.; Kanehira, K.; Hioki, T.; Kumuda, M. *J. Org. Chem.* 1983, *48*, 2195-2202.

(4) Buono, G.; Peiffer, G.; Mortreux, M.; Petit, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 937-939.

(5) Buono, G.; Triantaphylides, C.; Peiffer, G.; Petit, F. *Synthesis* 1982, 1030-1033.

(6) Petit, M.; Mortreux, A.; Petit, F.; Buono, G.; Peiffer, G. *Nouv. J. Chem.* 1983, *10*, 593.

(7) This result involves that the previously estimated[4] specific rotation, $[\alpha]^{25}_D$ +170°, for optically pure VCH (2) is uncorrect for yet unknown reasons. Thus in this previous communication[4] on hydrovinylation of 1 with (−)-(*R*)-[*N*-(1-phenylethyl)amino]diphenylphosphine as ligand an optical yield of ca. 73% in 2 was overestimated by using a combination of Mosher's procedure (Dale, J. A.; Mosher, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, *95*, 512) and lanthanide shift reagent (Yamagushi, S. "Asymmetric Synthesis; Morrison, J. D., Ed.; Academic Press: 1983; Vol. 1, Analytical Methods, p 125).

(8) From this value the previous optical yield (73%) reported[4] for 2 is lower (47%).

(9) Binuclear complexes obtained from either Ag(fod) or Ag(tfa) and a chiral lanthanide chelate such as Yb(facam)$_3$, Pr(hfbc), and Eu(tfac)$_3$ failed to give differentiation by ^1H and ^{13}C NMR spectra for (*R*)- and (*S*)-3-vinylcyclohex-1-ene enantiomers (Wenzel, T. J.; Sievers, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104*, 382-388).

0022-3263/85/1950-1781$01.50/0 © 1985 American Chemical Society

Table I. Asymmetric Hydrovinylation of Cyclohexa-1,3-diene Catalyzed by the $Ni(COD)_2$-$AlEt_2Cl$-AMPP System[a] (AMPP Ligands $Ph_2PN(CH_3)CH^*RCH_2OPPh_2$)

		3-vinylcyclohex-1-ene			
starting amino acids	AMPP ligands,[b] R	$[\alpha]^{25}_D$, deg (c 1.00, toluene)	config[c]	T, °C	optical yields,[c] %ee
(2S,3R)-threonine	$CH_3CH^*(OPPh_2)$ (6)	+227.5	S	40	85
		+243.5		10	91
		+248.5		0	93
		+249		-20	93
		+250		-30	93
(S)-phenylalanine	$PhCH_2$ (7)	-56.5	R	40	21
		-104.5		-5	39
		-139		-25	52
(S)-alanine	CH_3 (8)	-45	R	40	17
(S)-valine	i-Pr (9)	-26.5	R	40	10
		-30		-5	11
(R)-phenylglycine	Ph (10)	-12	R	-5	4
(S)-aspartic acid	$CH_2CH_2OPPh_2$ (11)	-75	R	40	28
(S)-glutamic acid	$(CH_3)_2CH_2OPPh_2$ (12)	-50	R	40	19

[a] An autoclave was successively charged with a pre-formed solution of AMPP ligands (0.4 mmol) and $Ni(COD)_2$ (0.4 mmol) in toluene (5 mL), a solution of Et_2AlCl (0.2 mL) in toluene (5 mL), and 1 (7 g, 87.5 mmol). Then, the autoclave was pressurized with a stoichiometric amount of ethylene. The reactions were monitored by ethylene consumption and were conducted to completion within 15 min at 40 °C. Under these conditions the selectivities in 2 approached 100%. 2 was purified by spinning column distillation. The reaction time at -30 °C is 225 min. [b] All compounds described here gave NMR (^{13}C, ^1H, and ^{31}P) spectra consistent with their structures. [c] See text. Results were reproducible to within 0.5%. Duplicate experiments were run for each entry.

Hydroboration[12] of 13 gave quantitatively a mixture of the four diastereoisomeric alcohols 14-17. Optical yields were determined by GLC either on urethanes prepared from isopropyl isocyanate by using Kŏnig's method[13] (glass capillary column, 50 m, coated with XE-60-*S*-valine-*S*-α-phenyl ethylamide, isotherm at 75 °C) or on urethanes from (+)-(*R*)-1-phenylethyl isocyanate (capillary column, 50 m, SE 52 isotherm at 160 °C). All optical yields evaluated by the two methods agreed within the experimental errors (±0.5%). Along hydrogenation and hydroboration reactions, the configuration of the asymmetric carbon in 2 was maintained, thus the *S* configuration of (+)-VCH has been deduced from the following reference compounds. (i) *trans*-(1*S*,2*S*)-2-Ethylcyclohexanol and *trans*-(1*S*,3*S*)-3-ethylcyclohexanol were prepared respectively from the corresponding racemic ketones by specific enzymatic reduction catalyzed by HLADH with recycling NADH.[14] (ii) *trans*-(1*R*,3*R*)-3-Ethylcyclohexanol and *cis*-(1*R*,2*S*)-2-ethylcyclohexanol were obtained from a stereospecific esterification with lauric acid carried out in organic phase and catalyzed by a lipase[15] (from the yeast *Candida cyclindracea*).

Optical yields for the different AMPP are reported in Table I. Relative to the optical yield of 85% obtained at 40 °C from threophos (6), the other ligands AMPP, particularly 9 and 10, were much less enantioselective and, although AMPP ligands such as (*S*)-proliphos and D-ephos, obtained respectively from (*S*)-proline and D-ephedrine, have proved to be very effective toward asymmetric hydrogenation[6] and hydroformylation,[16] they were practically inefficient for reaction 1, as far as asymmetric induction is concerned. Potential tridentate ligand (2*R*,3*R*)-threophos (6) was one of the most effective ligands, giving quantitatively (+)-(*S*)-3-vinylcyclohex-1-ene. The extent of optical induction was readily upgraded to 93% ee by lowering the reaction temperature to 0 °C. Undoubtly, the antipode (2*S*,3*S*)-threophos would be able to produce (-)-(*R*)-3-vinylcyclohex-1-ene, with the same enantiomeric excess, so that this reaction could be a useful tool for production of chiral synthons; thus, we are preparing optically pure *trans*-perhydro-1-indanone from a Brown's annelation.[17]

Registry No. 1, 592-57-4; (*S*)-2, 76152-63-1; (*R*)-2, 95421-88-8; 3, 39994-75-7; 4, 2313-74-8; 5, 95421-89-9; 6, 95421-90-2; 7, 91662-87-2; 8, 95421-91-3; 9, 95421-92-4; 10, 90032-62-5; 11, 95421-93-5; 12, 95421-94-6; 13, 95421-95-7; 14, 95529-72-9; 15, 69854-63-3; 16, 87759-26-0; 17, 69854-64-4; $Ni(COD)_2$, 1295-35-8; Et_2AlCl, 96-10-6; $CH_2{=}CH_2$, 74-85-1; (2*S*,3*R*)-threonine, 72-19-5; (*S*)-phenylalanine, 63-91-2; (*S*)-alanine, 56-41-7; (*S*)-valine, 72-18-4; (*R*)-2-phenylglycine, 875-74-1; (*S*)-aspartic acid, 56-84-8; (*S*)-glutamic acid, 56-86-0; (±)-2-ethylcyclohexanone, 64870-41-3; (±)-3-ethylcyclohexanone, 64847-85-4.

(10) Brown, C. A.; Ahuja, V. K. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2226-2229.
(11) For optically pure (+)-(*R*)-ethyl-3-cyclohex-1-ene an absolute rotation $[\alpha]^{25}_D$ +77° (c 1.00, toluene) was evaluated. This value allows a reevaluation of the optical yield of 63% obtained in the asymmetric coupling reaction between allylphenyl ether and Grignard reagent. Consiglio, G.; Morandini, F.; Piccolo, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 112-114.
(12) Brown, H. C. "Organic Synthesis via Boranes"; Brown, H. C.; Wiley Interscience: New York, 1975; pp 25-26.
(13) Kŏnig, W. A.; Francke, W.; Benecke, I. *J. Chromatographr.* **1982**, *239*, 227-231.
(14) Jones, J. B.; Beck, J. F. "Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry"; Jones, J. B., Sih, C. J., Perlman, D., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1976; Vol. X, Part I, p 297.
(15) Langrand, G.; Secchi, M.; Baratti, F.; Buono, G.; Triantaphylides, C. *Tetrahedron Lett.*, in press.
(16) Lecorne, T.; Petit, F.; Mortreux, A.; Buono, G.; Peiffer, G.; Colloque National sur les oxydes de carbone, Ecully, France (1.9.84).
(17) Brown, H. C.; Negishi, E. *Chem. Commun.* **1968**, 594.

Gérard Buono,* Chhan Siv
Gilbert Peiffer, Christian Triantaphylides
Laboratoire de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille et des Organophosphorés, Université d'Aix-Marseille III, Marseille Cedex 13, France

Philippe Denis, André Mortreux, Francis Petit
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée UA CNRS 402, ENSC Lille BP 108 59652 Villeneuve D'Ascq, France

Received December 28, 1984

0022-3263/85/1950-1782$01.50/0 © 1985 American Chemical Society

XI

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1 - K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN
Angew. Chem.,67, 426 et 541 (1955)

2 - K. ZIEGLER, H.G. GELLERT, K. ZOSEL, E. HOLZKAMP, J. SCHNEIDER, M. SÖLL, W.R. KOLL
Liebigs Ann. Chem., 629, 121 (1960)

3 - G. WILKE
Angew. Chem., 75, 10 (1963)

4 - P. W. JOLLY, G. WILKE
The Organometallic Chemistry of Nickel
Academic Press, New York 2, 134 (1965)

5 - G. WILKE
Angew. Chem., 72, 581 (1960)

6 - K. FISCHER, K. JONAS, P. MISBACH, R. STABBA, G. WILKE
Angew. Chem. Int. Ed., 12, 943 (1973)

7 - G. WILKE
Angew. Chem., 78, 157 (1966)

8 - G. WILKE
Angew. Chem. Int. Ed., 2, 105 (1963)

9 - B. BOGDANOVIC, P. HEIMBACH, M. KRÖNER, G. WILKE, E.G. HOFFMAN, J. BRANDT
Liebigs Ann. Chem., 727, 143 (1969)

10 - P. HEIMBACH, W. BRENNER
Angew. Chem. Int. Ed., 6, 800 (1967)

11 - R. BENN, B. BUSSEMEIER, S. HOLLE, P.W. JOLLY, R. MYNOTT, I. TKATCHENKO, G. WILKE
J. Organometal. Chem., 279, 63 (1985)

12 - P.W. JOLLY, I. TKATCHENKO, G. WILKE
Angew. Chem. Int. Ed., 10, 328 et 329 (1971)

13 - P. HEIMBACH, G. WILKE
Liebigs Ann. Chem., 727, 183 (1969)

14 - J.M. BROWN, B.T. GOLDING, J. SMITH
Chem. Comm., 1240 (1971)

15 - B. BARNETT, B. BUSSEIMEIER, P. HEIMBACH, P.W. JOLLY, C. KRUGER, I. TKATCHENKO, G. WILKE
Tetrahedron Letters, 1457 (1972)

16 - P. HEIMBACH, H. HEY
Ang. Chem. Int. Ed., 9, 528 (1970)

17 - C.R. GRAHAM, L.M. STEPHENSON
J. Am. Chem. Soc., 99, 7098 (1977)

18 - B. BOGDANOVIC, M. KRONER, G. WILKE
Liebigs Ann. Chem., 699, 1 (1966)

19 - J.P. CANDLIN, W.H. JANES
J. Chem. Soc., 1856 (1968)

20 - K. SAEKI, T. HAYASHI
U.S. Patent, 3.957.894 (1976)

21 - D. BALLIVET, C. BILLARD, I. TKATCHENKO
Inorg. Chim. Acta, 25, 258 (1977)

22 - P.L. MAXFIELD
- U.S. Patent 3.377.397 (1965)
- Fr Patent 1.535.936 (1966)

23 - D. HUCHETTE, B. THERY, F. PETIT
J. Mol. Catal., 4, 433 (1978)

24 - D. HUCHETTE
Thèse Ingénieur Docteur n° 225, Lille 1 (1979)

25 - J.FK KOHNLE, L.H. SLAUGH, K.L. NAKAMAYE
J. Am. Chem. Soc., 91, 5904 (1969)

26 - W.J. RICHTER
J. Mol. Catal., 13, 201 (1981)

27 - Des rendements optiques initiaux de 35 % (26) ont été modifiés suite à un réajustement du α_D VCH-1,4 (29).

28 - H.B. KAGAN, T.P. DANG
J. Am. Chem. Soc., 94, 6429 (1972)

29 - W.J. RICHTER
J. Mol. Catal., 18, 145 (1983)

30 - A. DE RENZI, G. PAIARO, A. PANUNZI,
Gazz. Chim. Ital., 103, 355 (1973)

31 - W. VON DORING, M. FRANK-NEUMANN, D. HASSELMANN, R.L. KAYE
J. Am. Chem. Soc., 94, 3833 (1972)

32 - T.P. DANG, J.C. POULAIN, H.B. KAGAN
J. Organomet. Chem., 91, 105 (1975)

33 - B. BOGDANOVIC
Ang. Chem. Int. Ed., 12, 954 (1973)

34 - G. WILKE
Ang. Chem. Int. Ed., 5, 151 (1966)

35 - B. BOGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING, G. WILKE
Ang. Chem., 11, 1023 (1972)

36 - B. BOGDANOVIC
C.A., 76, 126 478 Z (1972)

37 - T.J. KEALY
- U.S. PATENT, 1.388.305 (1965)
- C.A. 63, 6858 e (1965)

38 - R.G. MILLER, T.J. KEALY, A.L. BARNETT
J. Am. Chem. Soc., 89, 3756 (1967)

39 - G. PEIFFER, X. COCHET, F. PETIT
Bull. Soc. Chem. Fr., 2, 415 (1979)

40 - J. CHATT, F.A. HART, H.R. WATSON
J. Chem. Soc., 2537 (1962)

41 - C.A. TOLMAN
J. Am. Chem. Soc., 92, 4217 (1970)

42 - R. BAKER
Chemical Rewiews, 73, 487 (1973)

43 - G. BUONO, G. PEIFFER, A. MORTREUX, F. PETIT
J.C.S. Chem. Commun, 938 (1980)

44 - Les rendements optiques ont été calculés sur la base du α_D = + 170° du S (+) VCH-1,3 optiquement pur (43). Le α_D réel, recalculé s'avère beaucoup plus important (Thèse), les rendements déjà énoncés sont donc beaucoup plus faibles (70 % ---→ 45 %).

45 - M. HIDAI, H. ISHIWATARI, H. YAGI, E. TANAGA, K. ONOZAWA, Y. UCHIDA,
J.C.S. Chem. Commun, 170 (1975)

46 - T. HAYASHI, M. FUKUSHIMA, M. KONISHI, M. KUMADA
- Tetrahedron Letters, 21, 79 (1980)
- J. Org. Chem., 48, 2195 (1983)
- J. Am. Chem. Soc., 104, 180 (1982)

47 - G. CONSIGLIO, F. MORANDINI, O. PICCOLO
a) Inorganica Chimica Acta, 57, 15 (1982)
b) Tetrahedron, 39, 2699 (1983)
c) J.C.S Chem. Comm., 112 (1983)

48 - H. MULLER, D. WITTENBERG, H. SEIBT, E. SHARF
Angew. Chem. Int. Ed., 4, 327 (1965)

49 - VON J. BEGER, C. DUSCHEIK, H. FULLBIER, W. GAUBE
J. Prakt Chemie, 316, 26 (1974)

50 - P. HEIMBACH
Ang. Chem. Int. Ed., 7, 882 (1968)

51 - G. NATTA, U. GIANNINI, P. PINO, A. CASSATA
Chim. Ind. (Milan) 47, 524 (1965)

52 - H. TAKAHASHI, S. TAI, M. YAMAGUCHI
J. Org. Chem., 30, 1661 (1965)

53 - T. ALDERSON, E.L. JENNER, R.V. LINDSEY
J. Am. Chem. Soc., 87, 5638 (1965)

54 - E.J. SMUTNY
J. Am. Chem. Soc., 89, 6793 (1967)

55 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA
Tetrahedron Letters, 2451 (1967)

56 - C.U. PITTMAN, L.R. SMITH,
J. Am. Chem. Soc., 97, 341 (1975)

BU LILLE

57 - W.E. BILLUPS, J.H. CROSS, C.U. SMITH
J. Am. Chem. Soc., 95, 3438 (1973)

58 - M. HIDAI, H. MIZUTA, H. YAGI, Y. NAGAI K. HATA, Y. UCHIDA
J. Organomet. Chem. 232, 89 (1982)

59 - A.D. JOSEY
J. Org. Chem., 39, 139 (1974)

60 - A. MUSCO
J. Mol. Catal., 1, 443 (1976)

61 - K. TAKAHASHI, G. HATA, A. MIYAKE
Bull. Soc. Chem. Japan, 46, 600 (1973)

62 - J. BEGER, CH. DUSCHEK, H. REICHEL
J. Prakt Chemie, 315, 1077 (1973)

63 - I. MOCHIDA, S. YUASA, T. SEIYAMA
J. Catal., 41, 101 (1976)

64 - S. WATANABE, K. SUGA, H. KIKUCHI
Aust. J. Chem., 23, 385 (1970)

65 - I. ITAKURA, H. TANAKA
Makromol. Chem., 123, 274 (1969)

A. MISONO, Y. UCHIDA, K. FURUHATA, S. YOSHIDA
Bull. Soc. Chem. Japan, 42, 1383 (1969)

Y. UCHIDA, K. FURUHATA, S. YOSHIDA
Bull. Soc. Chem. Japan, 44, 1966 (1971)

Y. UCHIDA, K. FURUHATA, H. ISHIWATARI
Bull. Soc. Chem. Japan, 44, 1118 (1971)

66 - S. AKUTAGAWA, T. TAKETOMI, S. OTSUKA
Chem. Lett., 485 (1978)

67 - J. TSUJI
Palladium Catalyzed Reactions of Isoprene. Adv. in Organom. Chem., 17 (1979)

68 - H. YAGI, E. TANAKA, H. ISHIWATARI, M. HIDAI, Y. UCHIDA
Synthesis, 334 (1977)

69 - J.P. NEILAN, R.M. LAINE, N. CORTESE, R.F. HECK
J. Org. Chem., 41, 3455 (1976)

70 - J. BEGER, H. REICHEL
J. Prakt Chemie, 315, 1067 (1973)

71 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA
Bull. Soc. Chem., Japan, 41, 454 (1968)

72 - R. BAKER, D.E. HALLIDAY, T.N. SMITH
Chem. Comm., 1583 (1971)

73 - J. KIJI, K. MASUI, J. FURUKAWA
- Tet. Letters, 29, 2561 (1970
- Bull. Soc. Chem. Japan, 44, 1956 (1971)

74 - J. KIJI, K. YAMAMOTO, S.I. MITANI, S. YOSHIKAWA, J. FURUKAWA
Bull. Soc. Chem. Japan, 46, 1791 (1973)

75 - C.U. PITTMAN J.R., R.M. HANES, J.J. HANG
J. Mol. Catal., 15, 377 (1982)

76 - M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER
Nouv. J. Chim., 10, 593 (1983)

77 - G.S. POINDEXTER, A.I. MEYERS
Tetrahedron Letters, 40, 3527 (1977)

78 - G. BUONO, C. TRIANTAPHYLIDES, G. PEIFFER, F. PETIT
Synthesis, 1033 (1982)

79 - X. COCHET
Thèse Docteur-Ingénieur n° 220, Lille 1 (1978)

80 - M.J. GERVASI
Thèse Docteur-Ingénieur n° 245, Lille 1 (1980)

81 - (a) A. KARIM, Thèse 3ème cycle n° 1188, Lille 1 (1984)
(b) Cyclodimérisation asymétrique du butadiène (Chapitre III)

82 - S. JACOBSON, W. CLEMENTS, H. HIRAMOTO, C.U. PITTMAN
J. Mol. Catal., 1, 73 (1975/1976)

83 - L. VASKA, J.W. DILUZIO
J. Am. Chem. Soc., 84, 679 (1962)

84 - C.A. BROWN, V.K. AHUJA
J. Org. Chem., 38, 2226 (1973)

85 - H.C. BROWN
Organic Synthesis via boranes, Wiley Interscience New-York, 25 (1975)

86 - W.A. KONIG, W. FRANCKE, I. BENECKE
J. Chromatography, 239, 227 (1982)

87 - J.H. BREWSTER
J. Am. Chem. Soc., 81, 5493 (1959)

88 - G. LANGRAND, M. SECCHI, F. BARATTI, G. BUONO, C. TRIANTAPHYLIDES
Tetrahedron Letters, sous presse

89 - G. CONSIGLIO, P. PINO, L.I. FLOWERS, C.U. PITTMAN
Chem. Comm., 613 (1983)

90 - Les pouvoirs optiques initialement annoncés [43] sur la base du S (+) VCH-1,3 = + 170° ont été recalculés à partir de la nouvelle valeur S (+) VCH-1,3 = + 268.°

91 - E.F.G. WOERLEE, R.H.A. BOSMA, J.M.M VAN EIJIL, J.C. MOL
Applied Catalysis, 10, 219 (1984)

92 - T. KAJIWARA, K. KODAMA, A. HATANAKA
Naturwissen Schaften, 67, 612 (1980)

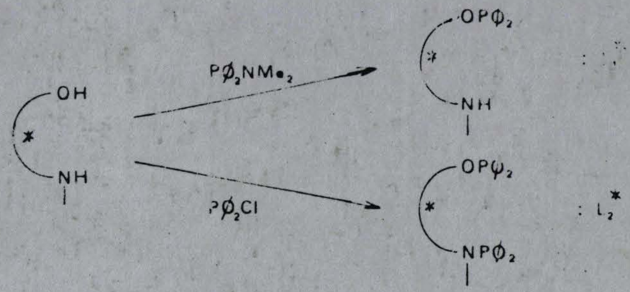
93 - H. TOM DIECK, A. KINZEL
Ang. Chem. Int. Ed., 18, 324 (1979)

94 - R.A. SCHUNN
Inorganic Synthesis, Vol. XIV.

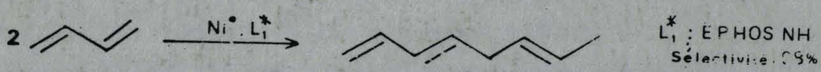
BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

RESUME

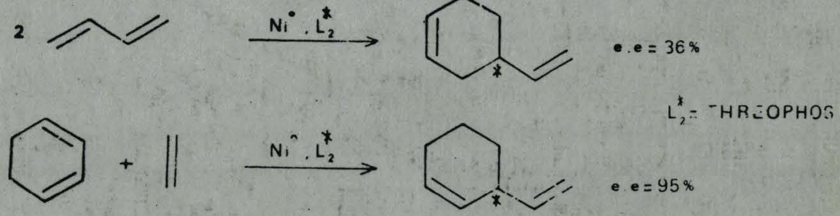
A partir d'amino-alcools ou d'amino-acides naturels, une nouvelle génération de ligands phosphorés peut être aisément obtenue :



Leur utilisation avec une source de nickel zérovalent conduit sélectivement à la génération d'espèces très actives (2000 h^{-1}) en catalyse de dimérisation linéaire des diènes conjugués :



Dans des conditions similaires, des excès énantiomériques encore jamais atteints ont été obtenus par formation catalytique de liaison carbone-carbone dans la synthèse du vinyl-3 et vinyl-4 cyclo hexène :



Mots clés :

- Catalyse homogène
- Coordinat
- Cyclo,codimérisation
- Dimérisation linéaire
- Nickel zérovalent
- Synthèse asymétrique

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE