

THESE

présentée à

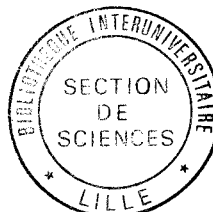
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE

par

Andre JEAN



“ DIMERISATION REGIOSELECTIVE DU BUTADIENE
SUR COMPLEXES DU NICKEL MODIFIES PAR DES
LIGANDS PHOSPHORES:MECANISMES ET COORDINATS ”

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 15 décembre 1986 devant la Commission d'Examen :

messieurs F. PETIT

Président

J. DUNOGUES

Rapporteur

A. MORTREUX

Rapporteur

madame G. LECLERCQ

Examineur

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique Appliquée, U.A. CNRS 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli et dirigé mon travail.

Je remercie vivement Monsieur J. DUNOGUES, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux I qui m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, qui a suivi personnellement ces recherches.

Je remercie Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université de Lille I, pour avoir aimablement accepté de juger ce travail.

PLAN

Introduction

Bibliographie

- 1 - Généralités sur la dimérisation linéaire.
- 2 - Les catalyseurs au nickel. Formation sélective de l'octatriène-1,3,6.
- 3 - Autres catalyseurs.
- 4 - Autres diènes.
- 5 - Mécanismes de la dimérisation linéaire.
 5. 1. Les cocatalyseurs à base de nickel. Formation sélective de l'octatriène-1,3,6.
 5. 2. Les cocatalyseurs à base de cobalt. Formation sélective du méthyl-3-heptatriène-1,4,6.
- 6 - Formation sélective de l'octatriène-1,3,7.
 6. 1. Les systèmes catalytiques.
 6. 2. Mécanisme réactionnel.
- 7 - Cyclodimérisation du butadiène.
 7. 1. Généralités sur la cyclodimérisation.
 7. 2. Synthèse du méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane.
 7. 2. 1. Mécanismes réactionnels.

Résultats Expérimentaux

- 1 - Synthèse sélective de l'octatriène-1,3,6.
 1. 1. Introduction.
 1. 2. Le cycle catalytique.
 1. 3. Les complexes organométalliques.
 1. 3. 1. Les précurseurs catalytiques.
 1. 3. 2. Les complexes organométalliques intervenant dans le cycle catalytique.

1. 3. 3. Les hydrures de nickel.
1. 4. Coordinat et butadiène deutérés.
 1. 4. 1. Introduction.
 1. 4. 2. L'aminophosphine deutéré.
 1. 4. 3. Le butadiène hexadeuté.
 1. 4. 4. Conclusions.
- 2 - Synthèse de l'octatriène-1,3,7.
 2. 1. Introduction.
 2. 2. Mécanisme réactionnel.
 2. 3. Résultats expérimentaux. Discussion.
 2. 4. Conclusion.
- 3 - Synthèse du méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane.
 3. 1. Introduction.
 3. 2. Résultats expérimentaux. Discussion.
 3. 3. Conclusion.

Conclusion Générale

Partie Expérimentale

Références Bibliographiques

Annexes

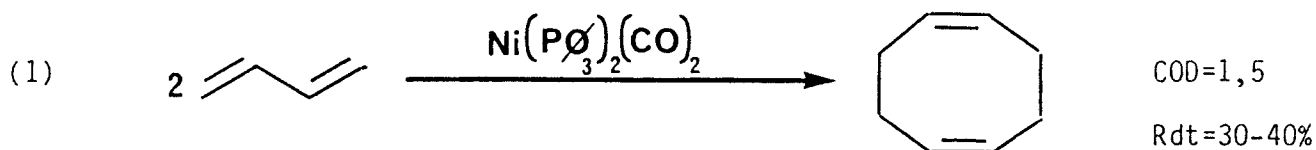
INTRODUCTION

La chimie des éléments de transition connaît un développement sans cesse croissant notamment dans le domaine de la catalyse où elle permet la synthèse de molécules spécifiques et optiquement actives nécessaires à l'industrie pharmaceutique.

Les principaux avantages de la catalyse homogène sont non seulement la possibilité d'utiliser des conditions douces mais aussi de contrôler la sélectivité d'une réaction en modifiant les molécules de coordinat liées au centre métallique.

Nous nous sommes intéressés aux réactions d'oligomérisation conduisant à la formation de liaison C-C et notamment celles des diènes-1,3.

La cyclooligomérisation des diènes-1,3 catalysée par des métaux de transition a été découverte par Reed⁽¹⁾ qui dimérisa le butadiène en cyclooctadiène-1,5 par un système de type diphénylphosphine dicarbonyl-nickel.



Wilke et Coll⁽²⁾ développèrent les réactions de cyclooligomérisation en mettant en évidence le concept de "nickel nu" ou nickel zéro-valent obtenu par réduction d'un sel de nickel^{II}, stabilisé par des éléments donneur d'électron, par exemple la réduction de l'acétylacétonate de nickel en présence de **cyclooctadiène-1,5**



Les réactions de dimérisation linéaire des diène-1,3 ne prirent leur essor que lorsque l'on découvrit l'influence d'un cocatalyseur de type ZH, donneur d'hydrogène, permettant l'orientation de cette réaction vers des dimères linéaires à un taux de conversion du butadiène important.

Les dimérisations en présence d'un cocatalyseur peuvent être effectuées par une grande variété de métaux de transitions : Fer, Nickel, Cobalt, Titane, Palladium, Rhodium, mais le plus souvent conduisent à des mélanges de dimères linéaires, de cyclodimères et de télomères.

La recherche de nouveaux systèmes sélectifs a permis à notre laboratoire de découvrir de nouveaux ligands aminophosphine-phosphinites AMPP intéressant aussi bien des réactions de cyclodimérisations des diènes que d'hydrogénation asymétrique ou d'hydroformylation des oléfines.

Dans le même temps, la synthèse de nouveaux coordinats aminophosphinites AMP possédant un hydrogène libre⁽³⁾ était mise au point et a permis l'obtention de façon très sélective des dimères linéaires du butadiène.

Cette étude a pour objectif la compréhension des mécanismes intervenant lors de la dimérisation du butadiène par des systèmes Ni⁰-AMP en milieu neutre et en milieu polaire. En effet les alcools en présence de système Ni⁰-coordinat AMPP ou AMP orientent la dimérisation vers de nouveaux produits⁽⁵⁾ : le méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane et l'octatriène-1,3,7 . Une partie de ce travail a donc consisté également en la synthèse de nouveaux coordinats susceptibles d'être sélectifs en ces dimères.

BIBLIOGRAPHIE

1. Généralités sur la dimérisation linéaire

La dimérisation linéaires des diènes-1,3 nécessite souvent la présence dans le milieu réactionnel d'un cocatalyseur de type donneur d'hydrogène.

La nature des produits obtenus dépend non seulement de celle du coordinat, du métal de transition utilisé mais aussi de celle du cocatalyseur employé.

A partir du butadiène, l'octatriène-1,3,6 (OT-1,3,6) est obtenu avec des systèmes métalliques comme le nickel ou le fer et un cocatalyseur amine secondaire. Le méthyl-3-héptatriène-1,4,6 (M-3-HPT-1,4,6) est le produit principal lors des dimérisations avec des sels de cobalt réduits par un alkylaluminium.

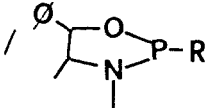
Les cocatalyseurs de type alcool conduisent à l'octotriène-1,3,7 (OT-1,3,7) avec des catalyseurs à base de nickel ou de palladium.

Les divers systèmes catalytiques employés ainsi que les produits principaux obtenus sont résumés dans le tableau (I) suivant.

Nous mettrons un accent particulier sur les systèmes à base de nickel qui a été le métal utilisé dans notre étude.

Tableau I: Dimérisation linéaire du butadiène

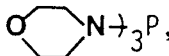
Systèmes catalytiques	T(°C)	t(h)	BD/Ni	%Conv.	Sélectivité	Réf.
Ni(acac) ₂ /P(NMe ₂) ₃ morpholine/BuLi	50	3	125	99	OT-1,3,6:93	5
Ni(acac) ₂ /PPh ₃ /Et ₂ NH/BuLi	50	4	125	100	OT-1,3,6:70	5
Ni ⁰ /(EtO) ₃ P/morpholine	nd	nd	800	50	OT-1,3,6:90	6

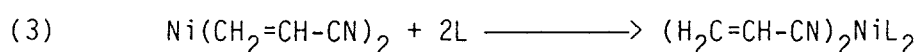
Systèmes catalytiques	T(°C)	t(h)	BD/Ni	%Conv.	Sélectivité	Réf.
$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BuOH}^\dagger$	50	15	24	nd	OT-1,3,6:49,5	7
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiBr}_2/\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$	100	24	360	95	OT-1,3,6:99,6	8
Ni° 	40	28	nd	nd	OT-1,3,6:70	9
$\text{FeCl}_3/\text{AlEt}_3/\text{Ph}_3\text{P}$	17	17	195	85	OT-1,3,6:66 M-3-MPT-1,4,6:33	10
$\text{CoCl}_2/\text{AlEt}_3$	60	2	310	90	M-3-HPT-1,4,6:85 OT-1,3,6:15	11
$\text{Co}_2\text{CO}_8/\text{AlEt}_3$	40	75	2000	23	M-3-HPT-1,4,6:85	12,13
$\text{RhCl}_3/\text{AcOK}$	100	16	400	54	OT-2,4,6 [*] :70	14
$\text{Pd}(\text{AM})(\text{PPh}_3)_2/\text{THF}$	110	7	800	85	OT-1,3,7:86	15,16
$[\text{PdCl}(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)]_2/\text{PhONa}$	nd	9	400	100	OT-1,3,7:98	17
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}^\dagger(\text{Bu})_3/\text{EtOH}/$ BuLi	80	1	125	100	OT-1,3,7:62	18
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/\text{MeOH}/$ BuLi	80	1	125	100	OT-1,3,7:92	18

BD=Butadiène-1,3

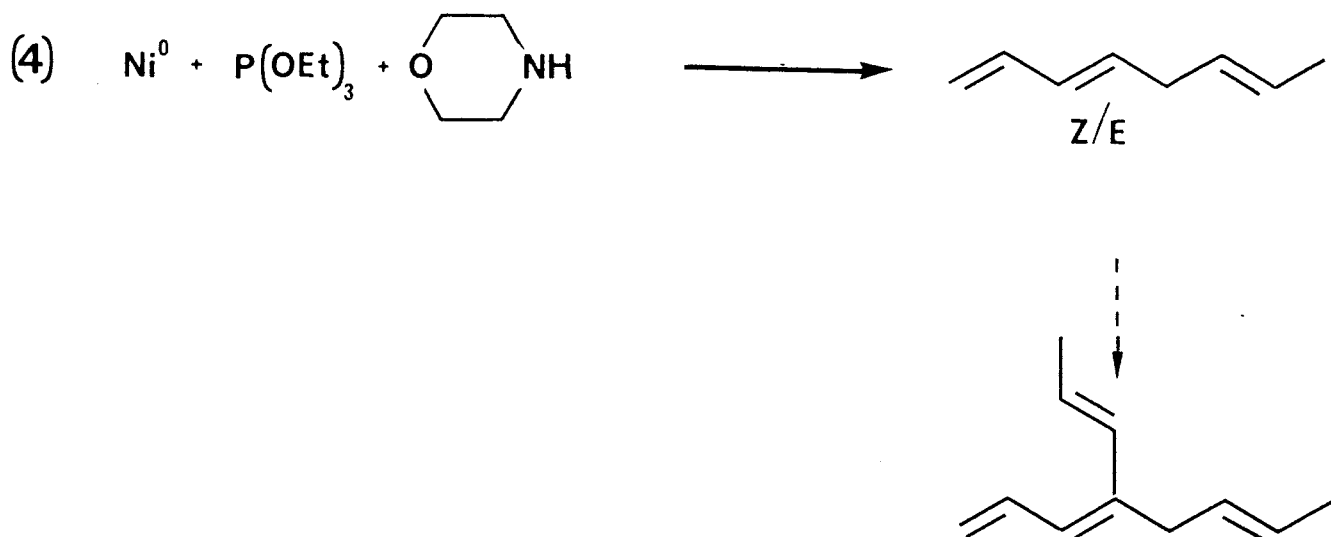
* OT-2,4,6=Octatriène-2,4,6.

2. Les catalyseurs au nickel. Formation sélective de l'octatriène-1,3,6.

Muller⁽¹⁹⁾ en utilisant un système catalytique de type Ni⁰-ligand donneur de 2 électrons en présence d'un cocatalyseur alcoolique a obtenu un mélange d'octotriène-1,3,6(Z,E), d'octatriène-2,4,6 (E,E,E) et d'octatriène-1,3,7(E). Suivant la nature du coordinat triethylphosphite ((EtO)₃P), tributylphosphine (Bu₃P), trimorpholide phosphore ()₃P, on favorise respectivement l'octatriène-1,3,6, -1,3,7 et -2,4,6. Les complexes organométalliques sont obtenus par addition de ces coordinats sur le bis (acrylonitrile) nickel.

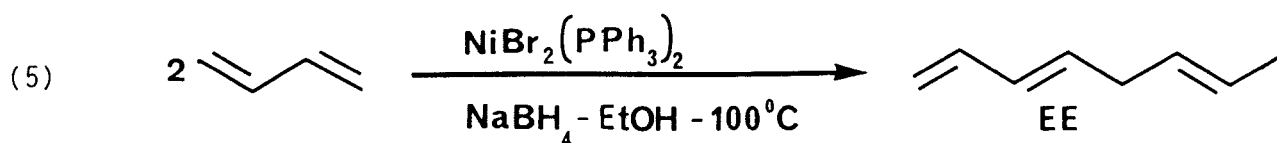


Heimbach⁽⁶⁾ a amélioré la sélectivité de ces systèmes avec un cocatalyseur de type amine secondaire (dialkylamine ou morpholine). Une bonne sélectivité est obtenue (90%) en arrêtant la réaction à un faible taux de conversion (50%), au-delà l'octatriène-1,3,6 formé réagit avec le monomère pour donner des butényloctatriènes.

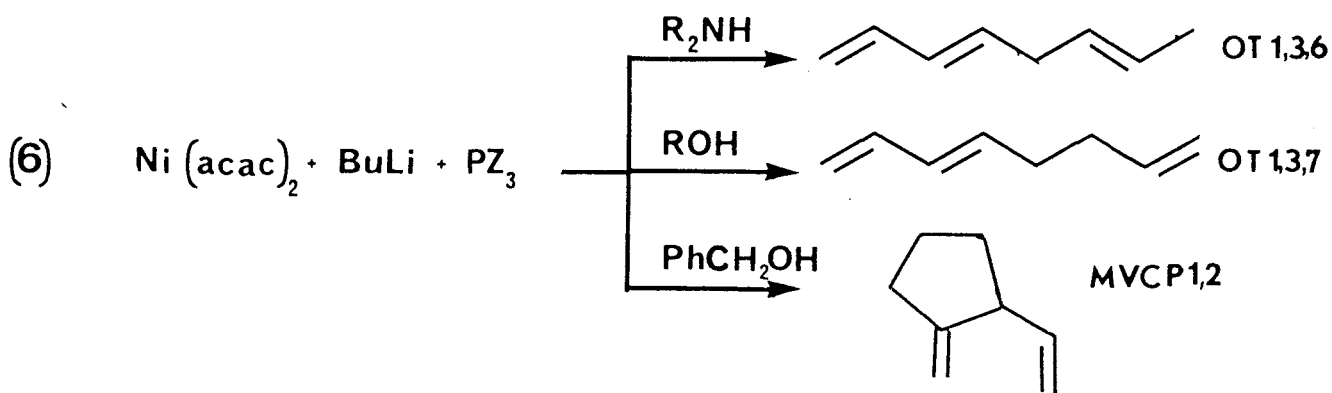


L'utilisation d'un sel de nickel^{II} réduit par le borohydrure de

sodium permit à Pittman⁽⁸⁾ d'augmenter le taux de conversion (90%) et d'obtenir une sélectivité importante (99%) en l'isomère (E,E) de l'octatriène-1,3,6, mais controversée par la suite par Denis⁽⁴⁾.

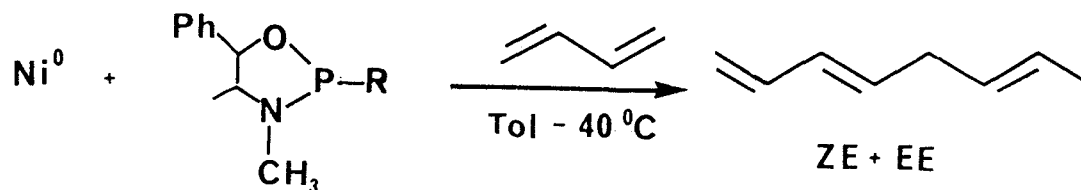


Les études de Beger⁽⁵⁾ ont permis de mettre en évidence l'influence du cocatalyseur sur les systèmes Ni⁰-ligand. Les coordi-nats de type phosphine ou aminophosphine conduisent en présence d'amine secondaire à l'octatriène-1,3,6, avec un alcool aliphatique à l'octatriène-1,3,7 et un alcool benzylique essentiellement au cyclo-dimère méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane à faible conversion.



Plus récemment, Richter⁽⁹⁾ a dimérisé linéairement le butadiène sans utiliser de cocatalyseur donneur d'hydrogène. Le système Ni⁰-P-menthyl diazaphospholidine conduit avec une bonne sélectivité (70%) à un mélange d'octatriène-1,3,6 (Z,E) et (E,E).

(7)

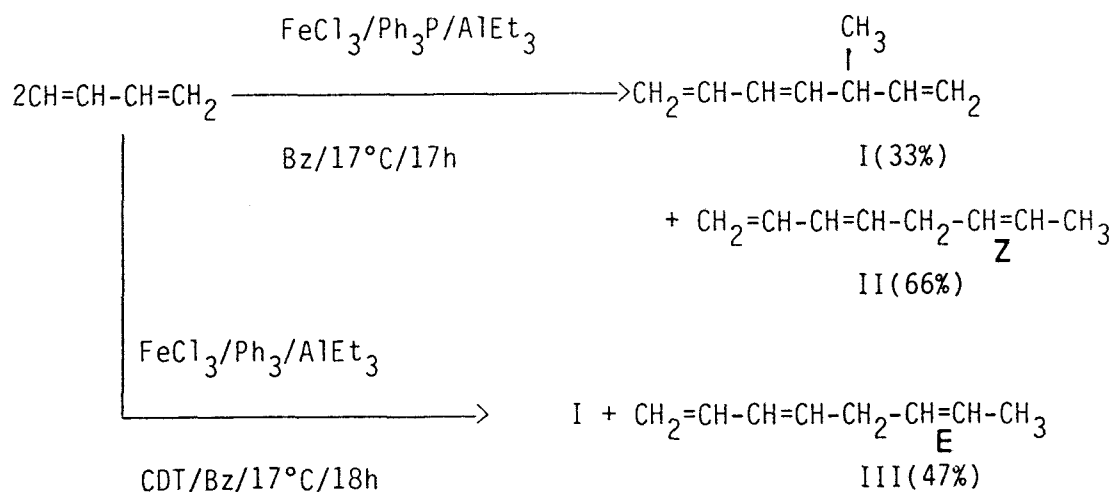


L'ajout d'un cocatalyseur amine secondaire n'influence pas la sélectivité de la réaction.

3. Autres catalyseurs

Ces catalyseurs n'utilisent pas de cocatalyseur comme source d'hydrogène. La réduction des sels métalliques par des hydrures métalliques ou des alkylaluminiums permet la formation d'un complexe hydrido "M-H" nécessaire à l'initiation de la dimérisation linéaire.

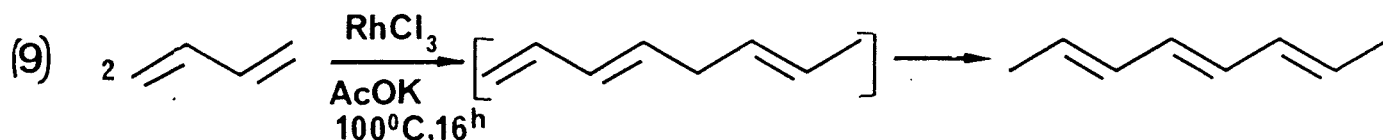
Les complexes au fer⁽¹⁰⁾ donnent des mélanges d'octatriènes-1,3,6 et de méthyl-3-heptatriène-1,4,6. Suivant les conditions de réaction, on peut orienter sélectivement la réaction vers un octatriène E ou Z en position C⁶.



CDT=cyclododécatriène-1,5,9.

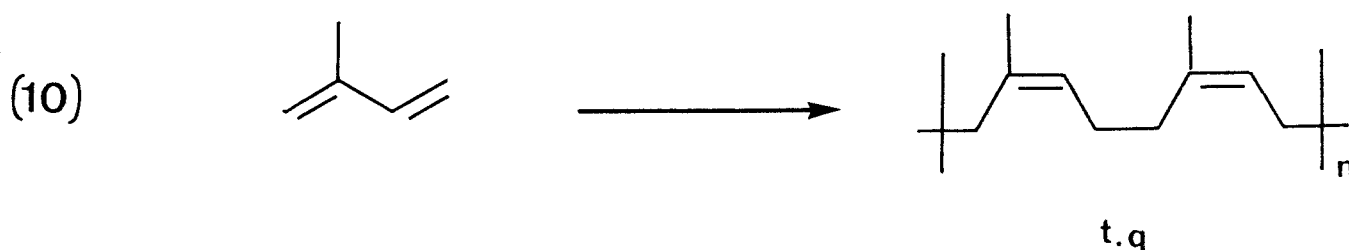
Les complexes au cobalt⁽¹¹⁻¹³⁾ donnent des mélanges dans lesquels le méthyl-3-héptatriène-1,4,6 est majoritaire. Une étude du mécanisme sera entreprise dans le sous-chapitre suivant (5.2).

Le Rhodium⁽¹⁴⁾ conduit directement à l'octatriène-2,4,6 produit de l'isomérisation rapide de l'octatriène-1,3,6 formé.



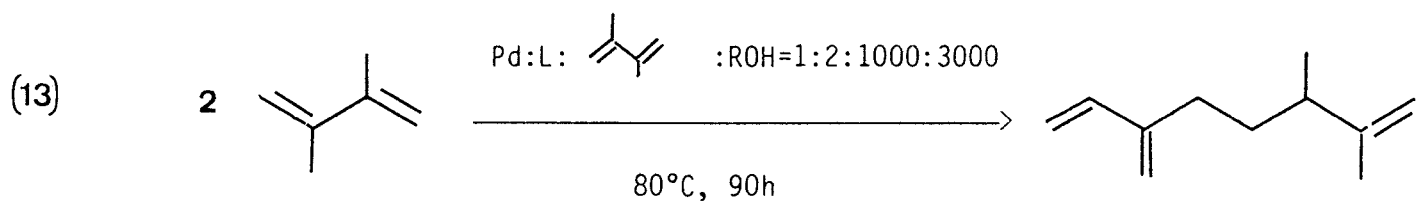
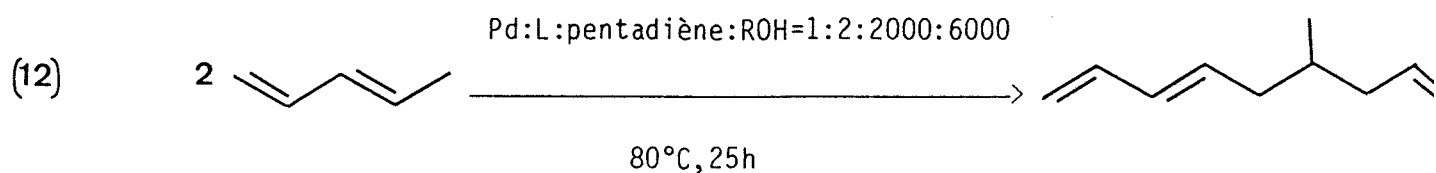
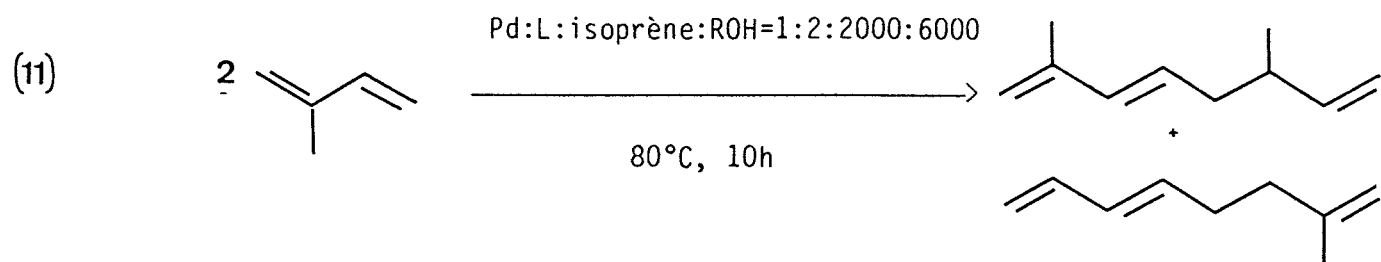
4. Autres diènes

Il aurait été intéressant de pouvoir dimériser sélectivement l'isoprène en un enchaînement (tête-queue) qui aurait conduit au caoutchouc naturel, mais la plupart des systèmes donnent des mélanges d'isomères.



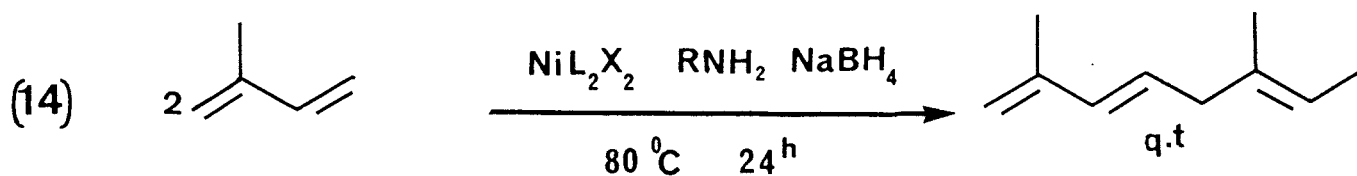
Les systèmes catalytiques les plus actifs sont à base de palladium⁽²⁰⁻²²⁾.

Beger⁽²⁰⁾ décrit la dimérisation linéaire de l'isoprène, du pentadiène-1,3 et du diméthyl-2,3-butadiène avec le système $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-ROH}$.



Les complexes à base de nickel permettant ces réactions sont plus rares et dimérisent lentement l'isoprène avec une faible sélectivité. Ces systèmes sont d'ailleurs inactifs lors de dimérisation des autres diènes-1,3 substitués.

Par exemple, le couple $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2\text{-NaBH}_4\text{-amineII}^e$ dimérise lentement l'isoprène en diméthyl-2,6-octatriène-1,3,6 avec une sélectivité inférieure à 50% pour un rapport isoprène/Ni de l'ordre de 30.



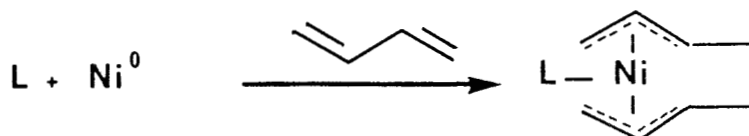
5. Mécanismes de la dimérisation linéaire

5. 1. Les catalyseurs à base de nickel. Formation sélective de l'octatriène-1,3,6.

- En présence d'amines

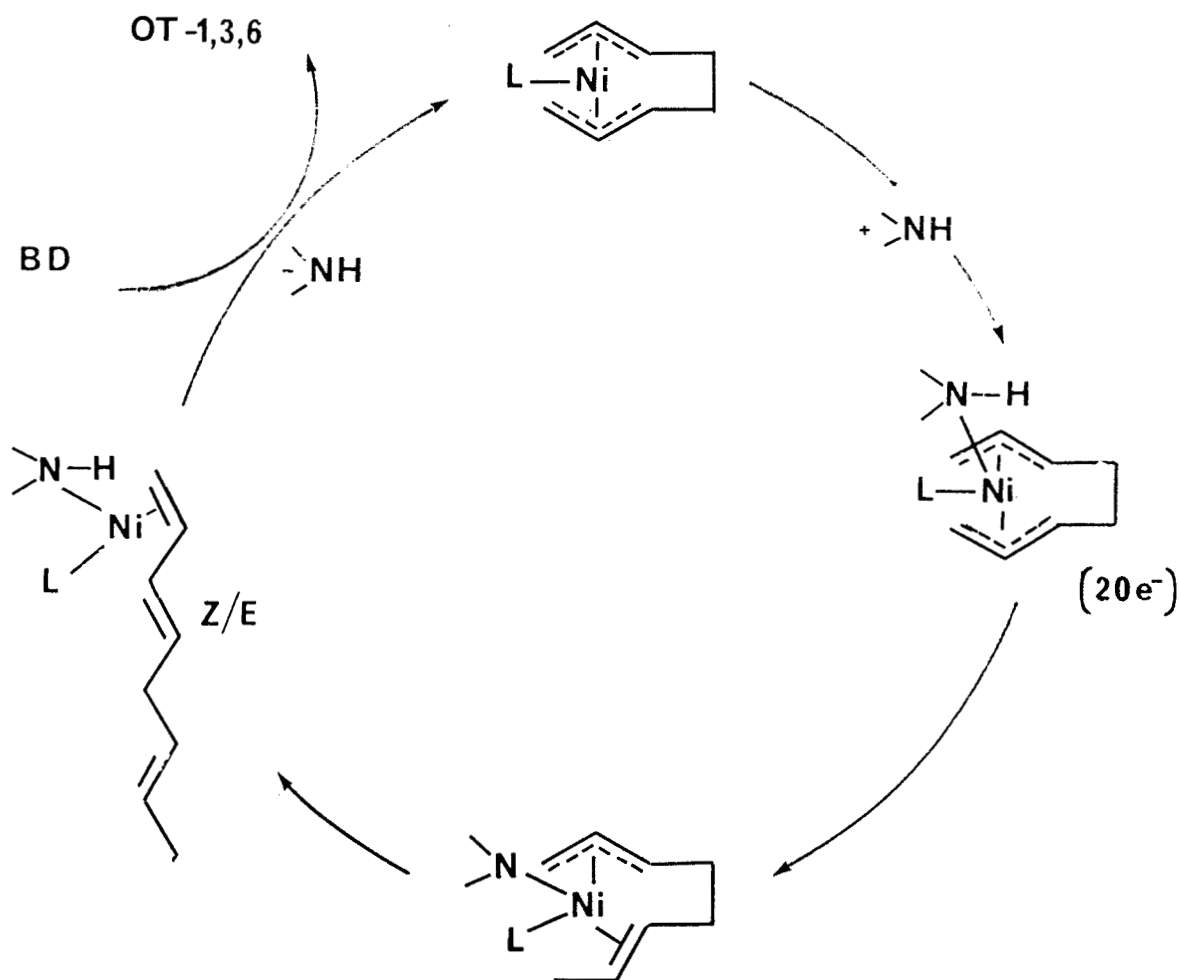
Le mécanisme invoqué par Heimbach⁽⁶⁾ fait intervenir la formation d'un complexe intermédiaire de type bis (η^3 allyl)nickel.

(15)



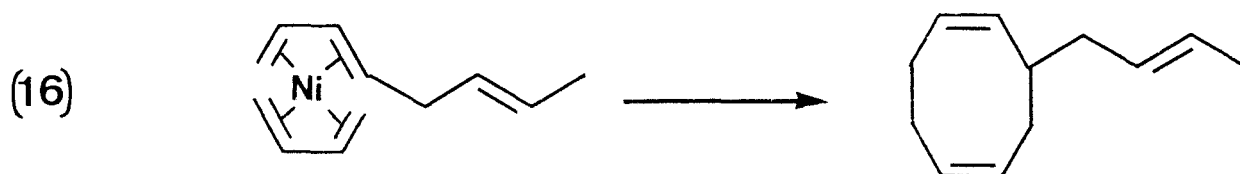
Une espèce à 20 électrons se forme par l'association de l'amine secondaire avec ce complexe. Le transfert d'hydrogène s'effectue en C^8 avec transformation d'une liaison (π, σ) en (π). La β élimination de l'hydrogène en C^4 du complexe permet la libération de l'octatriène formé (schéma I)

Schéma I: Mécanisme de la formation de l'octatriène-1,3,6

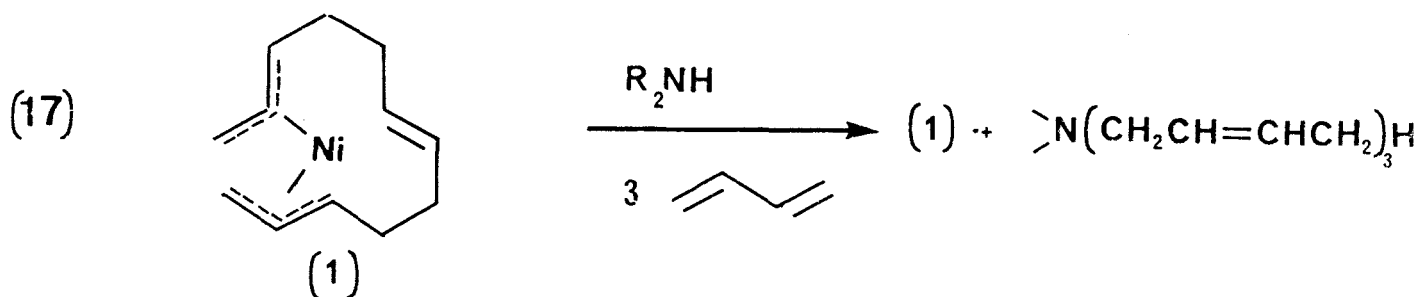


Diverses observations confirment ce mécanisme :

Un ligand encombré tel le triphénylphosphite orthosubstitué empêchant la complexation de l'amine sur le complexe bis (η^3 allyl) nickel conduit à une cycloaddition du butadiène sur l'octatriène formé. Cette cyclooligomérisation est également obtenue lors d'une catalyse en l'absence d'amine secondaire (16)

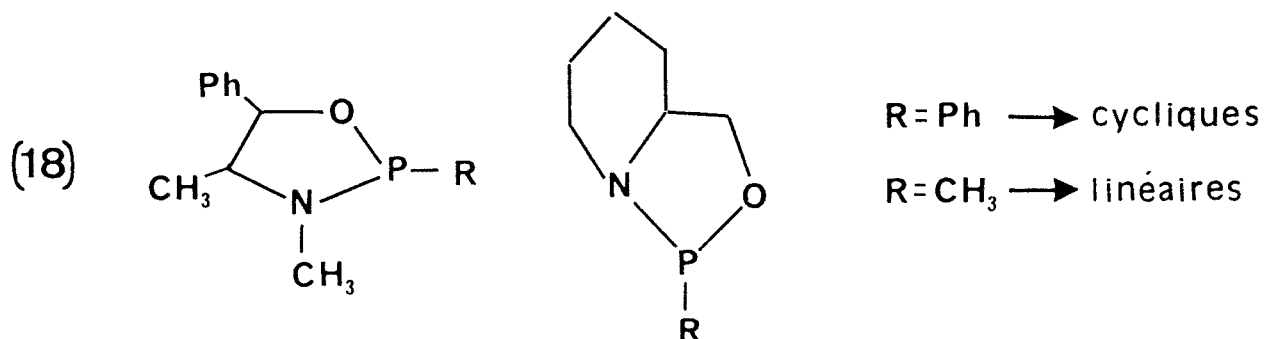


En l'absence de coordinat, trois molécules de butadiène s'additionnent au nickel pour former un télomère aminé



Ce schéma réactionnel est comparable à celui des dimérisations du butadiène par des systèmes à base de cobalt étudié par Takahashi⁽¹⁰⁾ et Natta⁽¹³⁾, le principe actif de la réaction doit être un hydruure de nickel "N-Ni-H" semblable à l'hydridocobalt "Co-H" initiateur de la réaction de dimérisation du butadiène en méthyl-3-heptatriène-1,4,6.

Dans les systèmes proposés par Richter⁽⁹⁾, l'orientation de la dimérisation semble être déterminée par le groupe méthyle lié à l'atome de phosphore ainsi que par la proximité des atomes de phosphore et d'azote permettant une interaction électronique entre les doublets libres de ces atomes.



- En présence d'alcools

Une approche stœchiométrique du mécanisme de la réaction en présence d'alcool a été effectuée par YAMAZAKI⁽⁷⁾.

Un système Nickel⁰-butadiène-1,3 (BD) dans un rapport faible en présence d'alcool conduit à un mélange d'octatriène-1,3,6 (OT-1,3,6) et d'octadiène-1,6 ou -2,6 (OD-1,6 ; OD-2,6).

Tableau II: Dimérisation linéaire du butadiène en présence d'alcool

$$\text{Ni}(\text{COD})_2, \text{ROH}, \text{BD}, 50^\circ\text{C}, 24\text{h}, \text{BD}/\text{Ni}=15$$

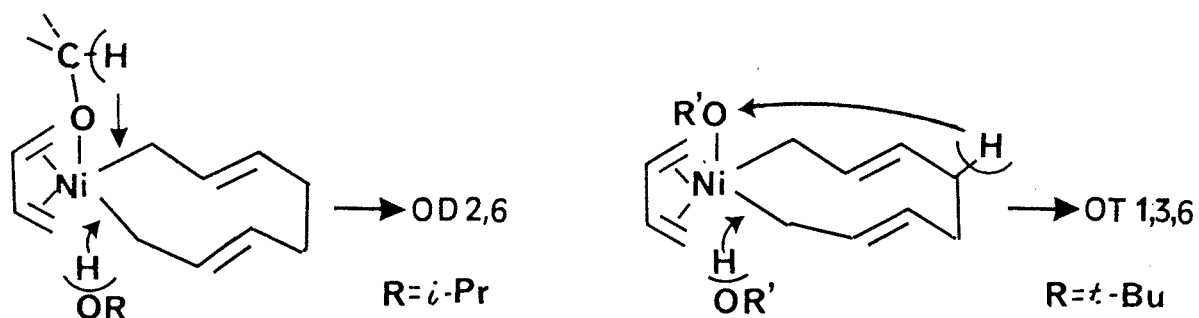
Solvant	Dimère %		
	OD-1,6	OD-2,6	OT-1,3,6
Pr^iOH	15,9	75,5	8,6
Bu^tOH	50,5	traces	49,5

BD=butadiène-1,3

L'analyse infrarouge du milieu réactionnel a permis de mettre en évidence la présence de liaisons entre le nickel et l'alcool d'une part et le butadiène et le métal de l'autre.

Dans le mécanisme proposé tenant compte de ces liaisons, l'octatriène est obtenu par transfert d'hydrogène du complexe I au solvant tandis que l'octadiène par une déshydrogénation du solvant. Celle-ci étant plus facile sur un alcool secondaire, ce qui explique la prépondérance de l'octadiène-2,6 dans le mélange.

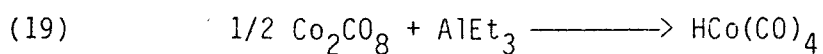
Schéma II: Mécanisme proposé pour la dimérisation du butadiène pour le système Ni^0 -alcool.



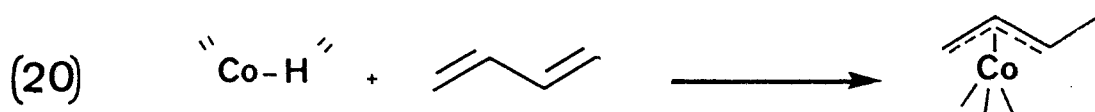
Ce phénomène met en évidence la possibilité d'une élimination de l'hydrogène en C⁴ de l'octatriène vers le solvant.

5. 2. Les catalyseurs à base de cobalt. Formation sélective du méthyl-3-heptatriène-1,4,6.

La dimérisation du butadiène en méthyl-3-heptatriène-1,4,6 fait intervenir la formation d'un hydrure de cobalt nécessaire à l'initiation de la réaction⁽¹³⁾ formé par la réduction d'un sel de cobalt:

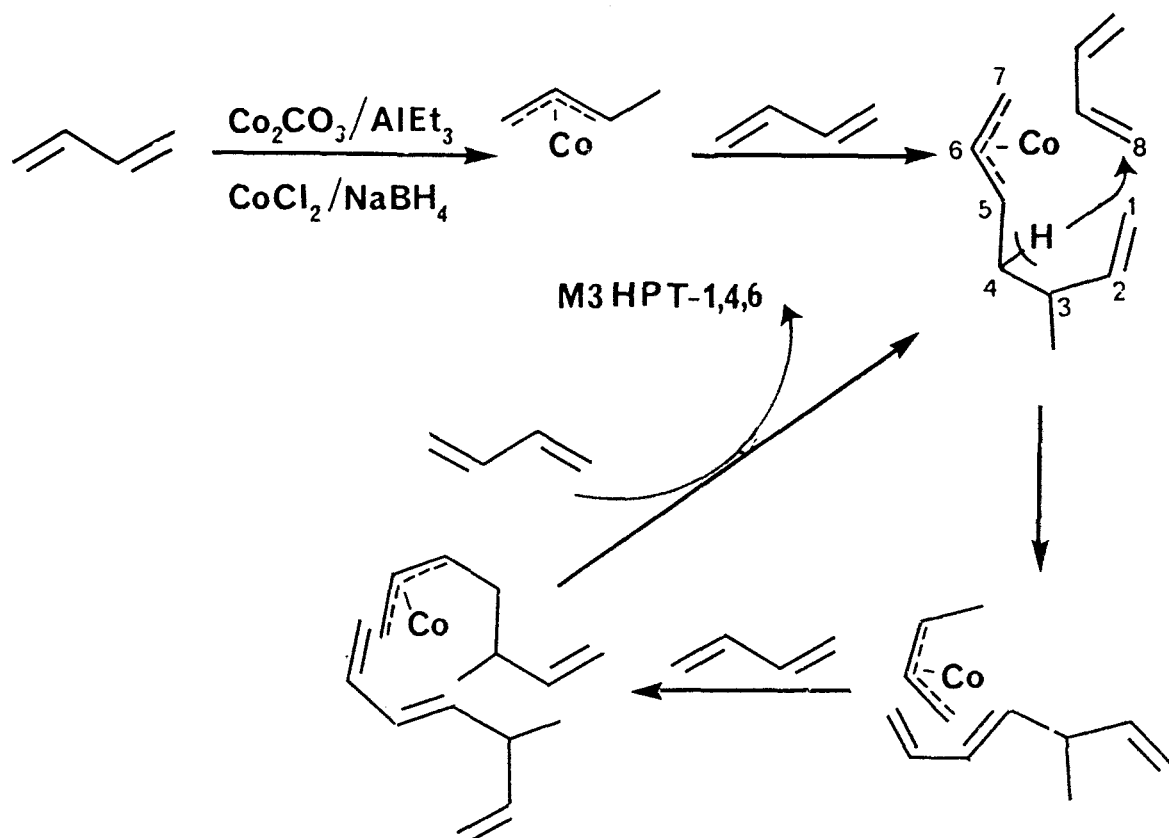


Le complexe (η^3 allyl)cobalt est obtenu par réaction de l'hydrure de Cobalt sur le butadiène :

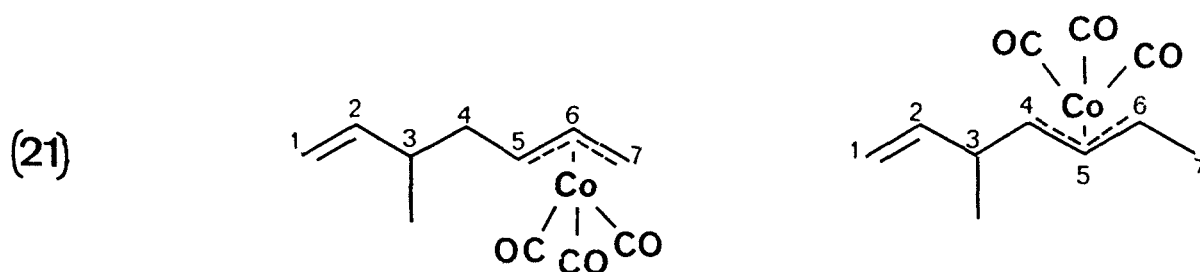


Le schéma réactionnel suivant présente le mécanisme proposé dans cette catalyse :

Schéma III : Dimérisation du butadiène en méthyl-3-heptatriène-1,4,6

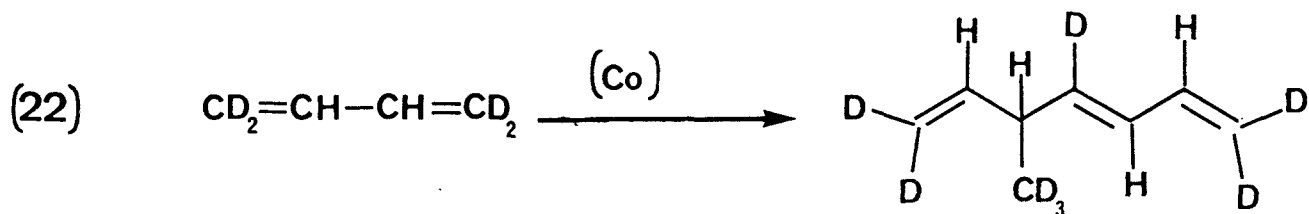


La migration de l'atome d'hydrogène de C^4 en C^8 peut être relayée par la formation d'un complexe hydridocobalt intermédiaire. Le complexe $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{CO})_3$ ⁽¹³⁾ dont deux structures ont été proposées a été synthétisé par ailleurs et catalyse la dimérisation du butadiène en méthyl-3-héptatriène-1,4,6 :



La migration s'effectuant soit de C^4 en C^8 ou de C^7 en C^8 l'utilisation du butadiène d a fait apparaître une migration inter-

moléculaire de l'hydrogène, provenant des positions 1 ou 4 du butadiène d_4 . Les études RMN¹H n'ont pas fait apparaître d'hydrogène sur le groupe méthyle du méthyl-3-héptatriène-1,4,6 formé (eq22).



L'initiation de cette réaction par le complexe hydridocobalt introduit dans le M-3-HPT-1,4,6 un proton sur le groupe méthyle mais la sensibilité de la RMN¹H et la pureté isotopique du monomère (98%) n'ont pas permis de détecter cette hydrogène dans la molécule formée.

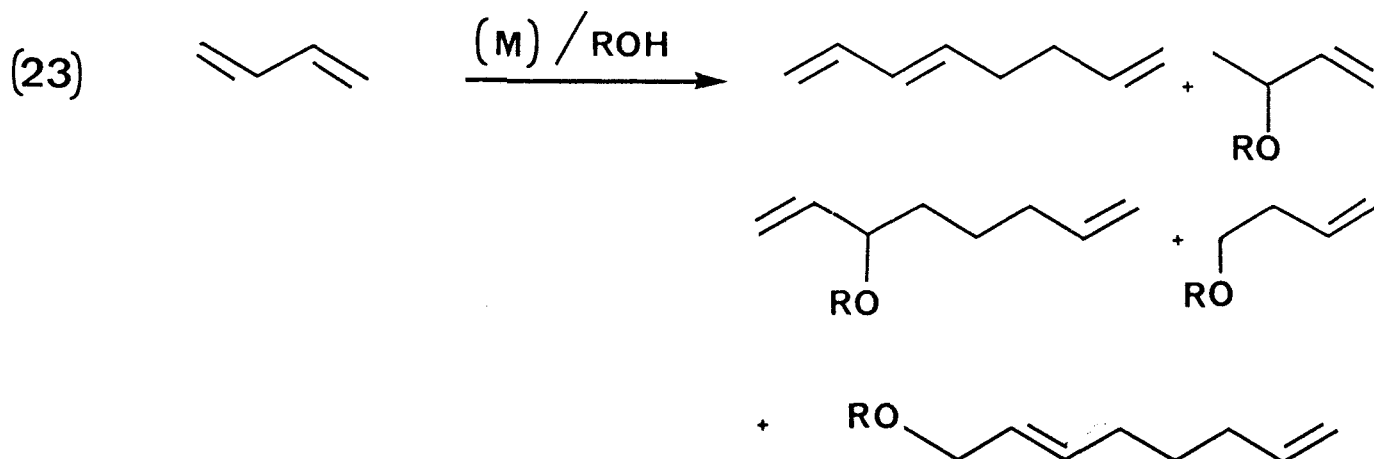
6. Formation sélective de l'octatriène-1,3,7

6. 1. Les systèmes catalytiques.

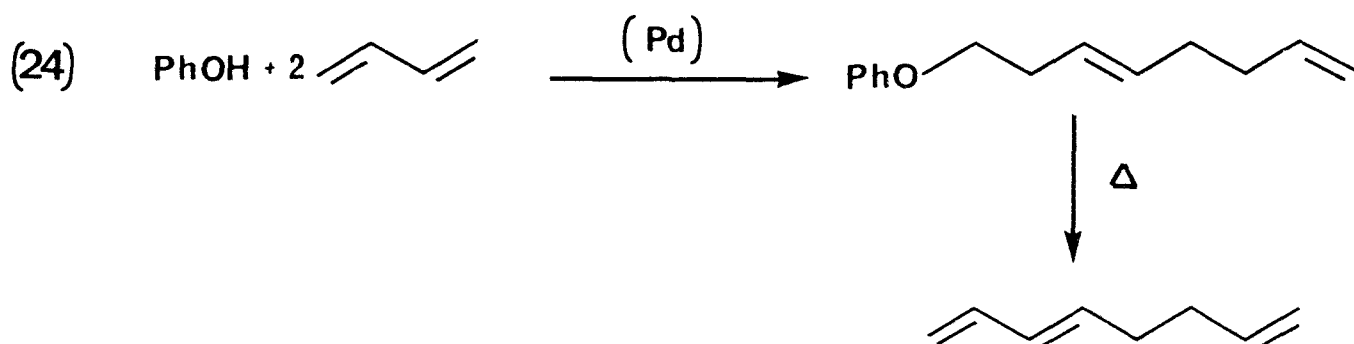
En présence d'un cocatalyseur de type alcool, la réaction de dimérisation linéaire conduit en général à l'octatriène-1,3,7.

Les complexes à base de palladium⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ sont beaucoup plus utilisés que ceux au nickel.

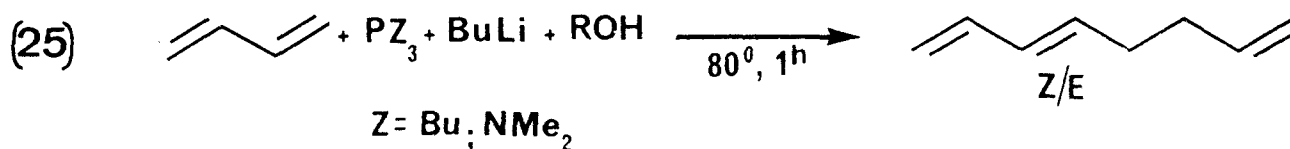
Dans certaines conditions, il se forme majoritairement des alkoxy-télomères, produit d'addition de l'espèce nucléophile sur le dimère (eq23).



Une voie de synthèse de l'octatriène-1,3,7 procède par la dégradation thermique du phénoxyoctadiène-1,6 obtenu par télomérisation du phénol et du butadiène en présence de complexe à base de palladium⁽²⁵⁻²⁶⁾ (eq 24)



Les complexes à base de nickel sont moins nombreux, Beger⁽¹⁸⁾ a obtenu les octatriènes-1,3,7 (E) et (Z) comme produits majoritaires avec les systèmes tris(diméthylamino)phosphine et tributyl phosphine-nickel-alcool aliphatique.

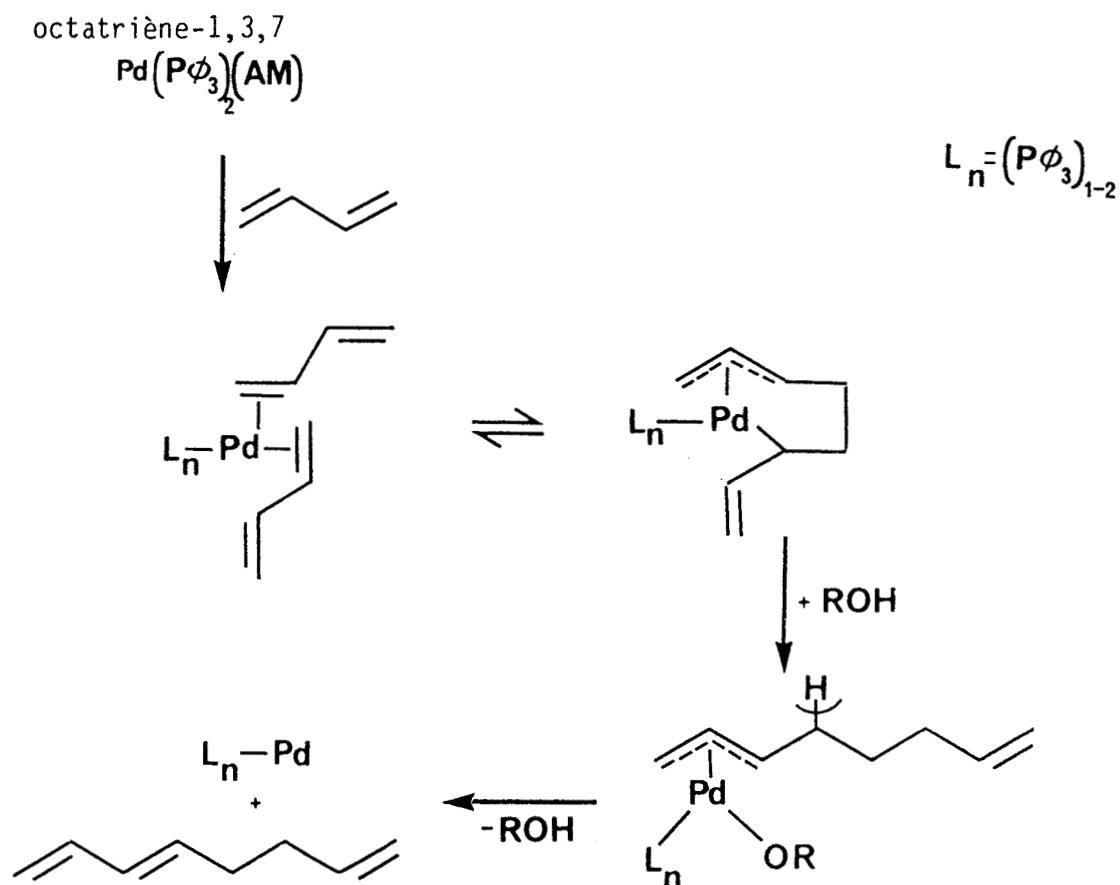


6. 2. Mécanisme réactionnel

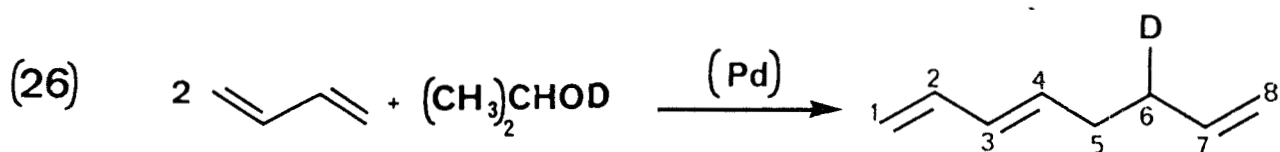
Ce mécanisme a été étudié par Takahashi⁽¹⁵⁾ lors de travaux concernant les catalyseurs à base de palladium.

Un complexe (η^3 allyl)palladium serait responsable de l'orientation de la réaction.

Schéma IV: Mécanisme de la dimérisation sélective du butadiène en



L'utilisation d'un alcool comme cocatalyseur a permis de détecter, dans l'octatriène-1,3,7 formé, un deutérium en position C⁶.



Récemment Jolly⁽²⁷⁻²⁸⁾ a caractérisé un complexe $(\eta^2\eta^3\text{ octadiényl})\text{méthoxy-palladium (II)}$ susceptible de conduire soit au méthoxyoctadiène par addition du nucléophile sur le complexe V, soit à l'octatriène-1,3,7 par β élimination de l'hydrogène du complexe III. (Schéma V).

Le système catalytique employé provient de la synthèse à basse température d'un complexe ($\eta^4\eta^3$ octadiènediyl) palladium-triméthylphosphine (I).

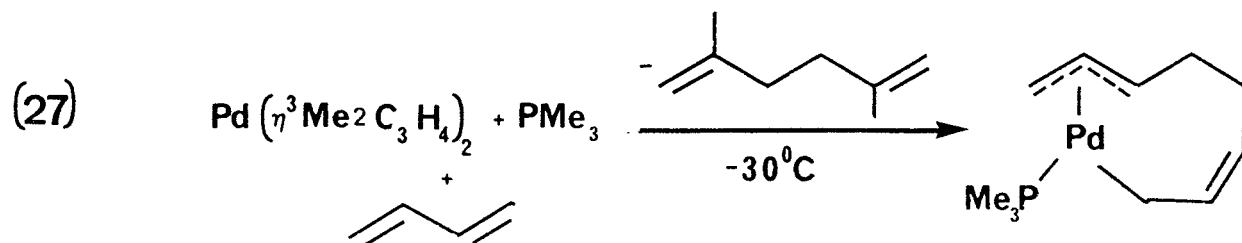
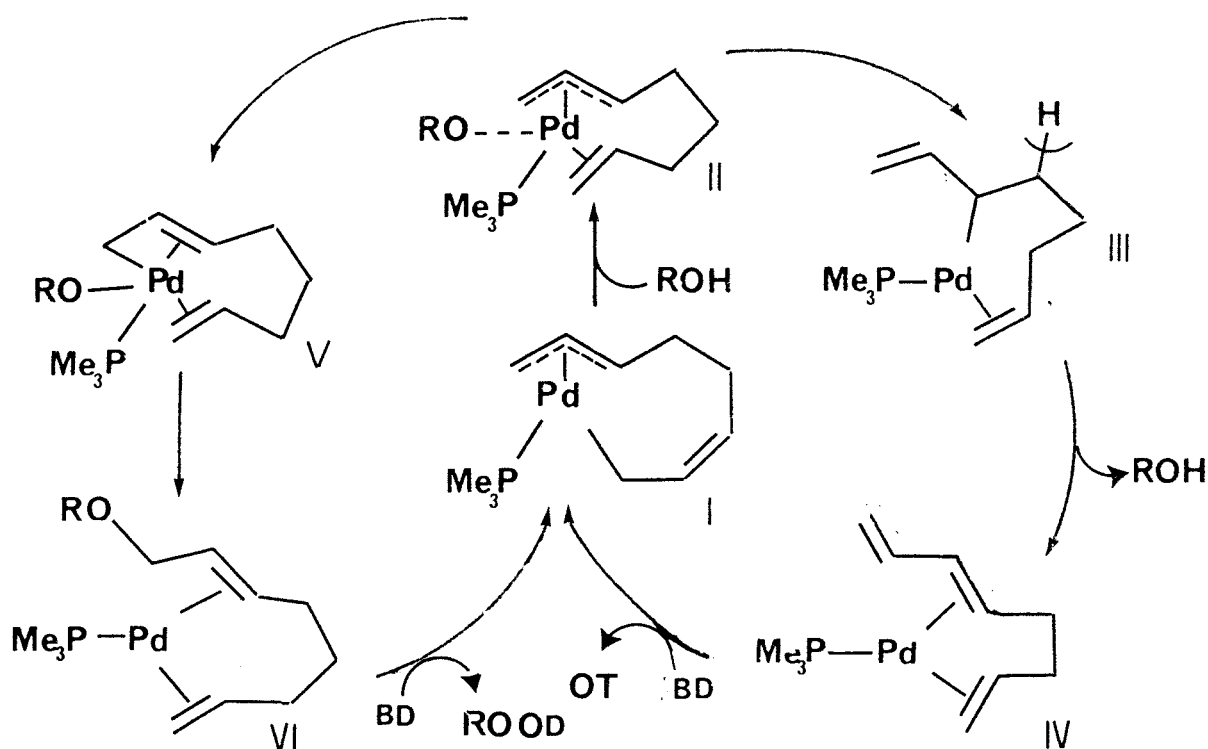


Schéma V : Mécanisme de formation de l'octatriène-1,3,7.



BD : Butadiène-1,3; OT : Octadiène-1,3,6; ROOD : Alkoxyoctadiène-1,6.

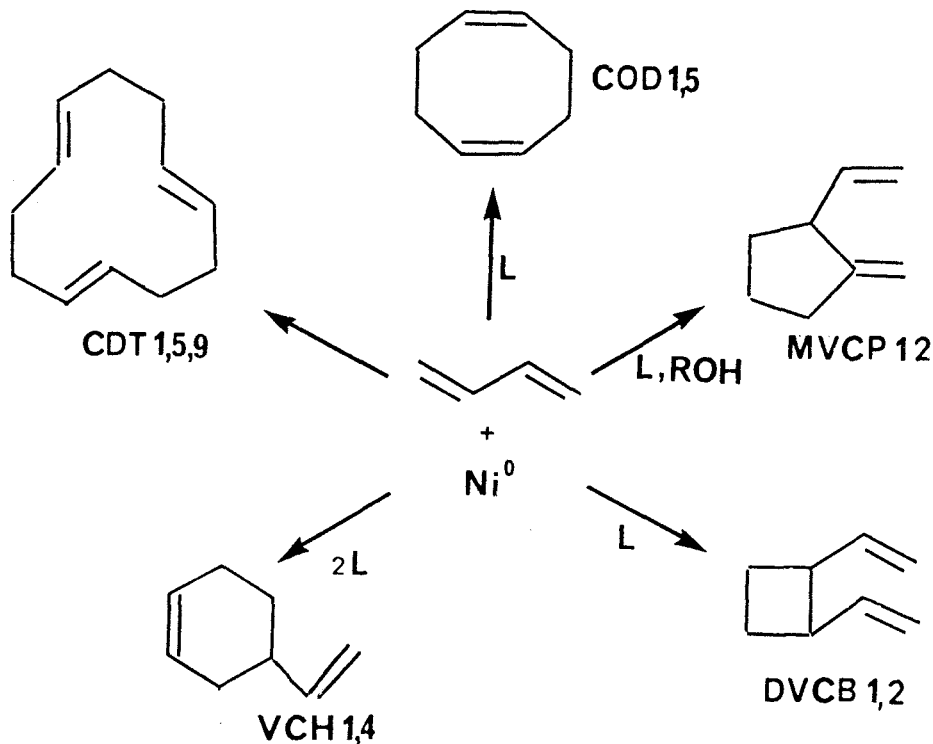
Les complexes (I), (II), (VI), ont été isolés et caractérisés à basse température par RMN¹H, ¹³C, ³¹P. Ces réactions ont été effectuées à basse température dans des rapports équimoléculaires entre le complexe et le nucléophile, ce qui n'implique pas forcément leurs présences dans une catalyse faite à 40-60°C avec des rapports BD/Ni faibles. Néanmoins, ils permettent de mieux appréhender les mécanismes complexes de ces processus. On peut penser, par analogie avec les systèmes au palladium, que les systèmes au nickel catalysent la réaction par un mécanisme similaire.

7. Cyclodimérisation du butadiène

7. 1. Généralités sur la cyclodimérisation.

La cyclodimérisation des diènes-1,3 a fait l'objet de nombreuses publications. La sélectivité en les nombreux dimères : cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5), cyclododécatriène-1,5,9 (CDT-1,5,9), divinyl-1,2 cyclobutane (DVCB-1,2), méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane (MVCP-1,2), vinyl-1-cyclohexène (VCH-1,4) dépend, comme dans la dimérisation linéaire, de nombreux facteurs plus ou moins bien définis (nature et nombre de coordinaat, nature du métal, cocatalyseur, température).

Schéma VI: Cyclodimérisation du butadiène avec des catalyseurs à base de nickel.



Le tableau III donne une vue succincte des divers systèmes catalytiques utilisés.

Tableau III: Cyclodimérisation du butadiène par des systèmes à base de nickel.

Systèmes catalytiques	T(°C)	t(h)	BD/Ni	%Conv.	Sélectivité%	Réf.
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}(\text{OEt})_3/\text{EtOAlEt}_2$	80	3	210	95	COD-1,5:95	29
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	24	nd	nd	60	VCH-1,4:50 DVCB-1,2:45	30
$\text{NiX}_2(\text{PBu}_3)_2/\text{Buli}/\text{ROH}$	60	44	100	70	MVCP-1,2:90	31
$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{X}(\text{otolyl})/\text{ROH}$	70	40	50	50-70	MVCP-1,2:95	32-34
$\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2\text{Br}_2/\text{Et}_2\text{NH}/\text{NaBH}_4$	80	48	24	95	MVCP-1,2:63	35
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/PhCH_2OH/\text{Buli}$	nd	20	250	11	MVCP-1,2:85	18
$\text{NiCl}_2/\text{P}(\text{NMe}_2)_3/PhCH_2OH/\text{Buli}$	nd	50	250	27	MVCP-1,2:81	18

7. 2. Synthèse du méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane.



Les meilleurs systèmes catalytiques sélectifs en méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane ont été mis au point par KIJJI⁽³¹⁻³⁴⁾. Ces systèmes sont constitués d'un centre métallique lié d'une part à des coordinats phosphine et de l'autre à des groupes ou atomes électroattracteurs ($\text{NO}_3, \text{SCN}, \text{X}$).

Un agent réducteur, organolithien ou le borohydrure de sodium, permet la réduction de ce complexe. La présence dans le milieu d'un cocatalyseur donneur d'hydrogène est nécessaire à la cyclodimérisation.

Le choix du groupe électroattracteur permet une sélectivité importante en cyclodimères voulus (tableau IV).

Tableau IV: Systèmes catalytiques à base de nickel- $\text{NiL}_2\text{X}-\text{ROH}$ pour la dimérisation du butadiène en MVCP-1,2

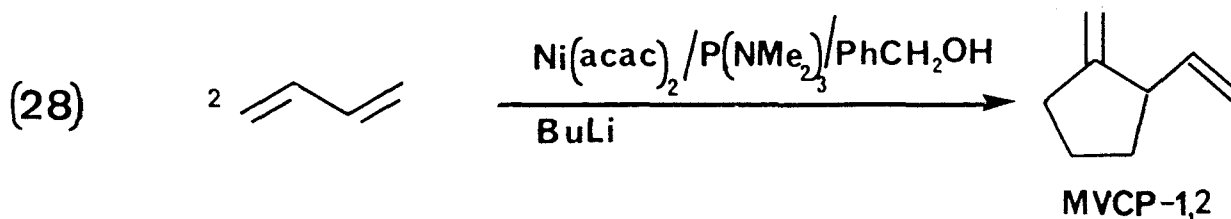
Coordinat L	X	réducteur	sélectivité %				Réf.
			MVCP	COD	VCH	OT	
Bu_3P	2Cl	BuLi	70	nd	nd	nd	31
Bu_3P	2Br	BuLi	90	nd	nd	nd	31
Bu_3P	2SCN	NaBH_4	pas de réaction				31
Bu_3P	2 NO_3	BuLi	26	nd	nd	18	32
$(\text{otolyl})\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$	1Br	nd	95	4	1	-	33
$(\text{otolyl})\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$	1Br	nd	29	25	46	-	33
Bu_3P	* 2Br	BuLi	63	nd	nd	nd	35

* Dans ce cas ZH est la morpholine

MVCP=MVCP-1,2 ; COD=COD-1,5 ; VCH=VCH-1,4 ; OT=OT-1,3,7.



Avant d'aborder le mécanisme réactionnel, il faut mentionner les travaux de Beger⁽¹⁸⁾ qui a obtenu le MVCP-1,2 avec une bonne sélectivité (80%) mais à un faible taux de conversion (11%).



7. 2. 1. Mécanismes réactionnels

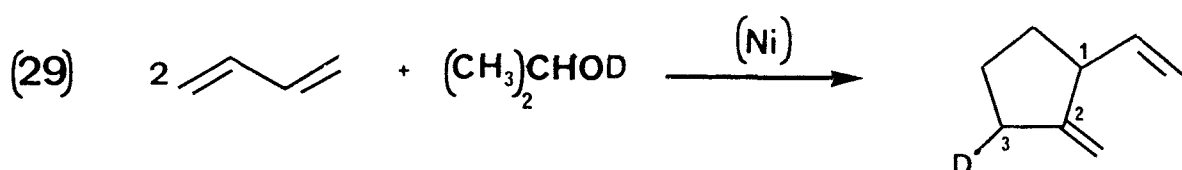
Nous nous baserons sur les travaux de KIJ I⁽³¹⁻³⁴⁾ qui a étudié en détails cette réaction.

Deux mécanismes ont été proposés, l'un considère que l'alcool permet l'orientation de la réaction, l'autre fait intervenir l'acide bromhydrique formé dans le système lors de la réduction du sel de nickel par l'agent réducteur.

- mécanisme faisant intervenir le cocatalyseur alcool.

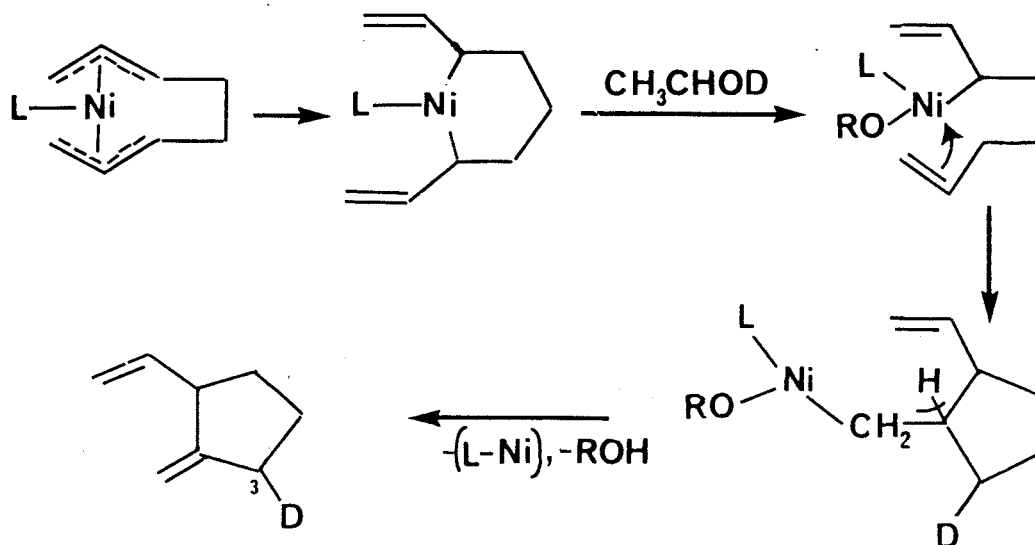
ce mécanisme fait intervenir la migration de l'hydrogène du cocatalyseur protoné sur le MVCP-1,2 formé.

Une étude par RMN¹H a permis de déterminer l'absence d'un hydrogène en position C³ dans le MVCP-1,2 formé avec un cocatalyseur deutéré (eq29).



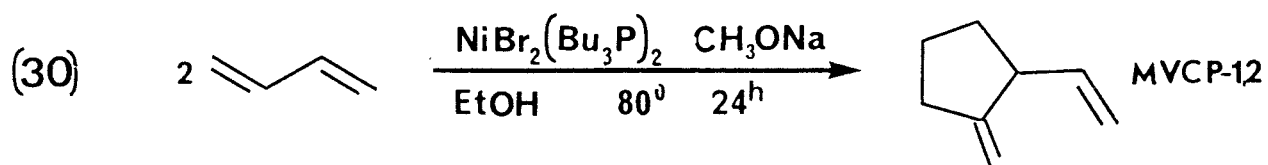
Le mécanisme schématisé ci-après montre les différentes étapes de cette addition.

Schéma VI: Mécanisme de l'obtention du MVCP-1,2 en utilisant un alcool monodeutééré.



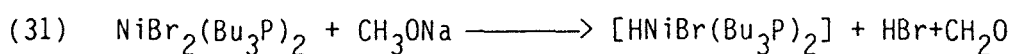
- Mécanisme faisant intervenir l'acide bromhydrique.

Ce mécanisme catalytique a été étudié sur le complexe bis (tributylphosphine)dibromo-nickel.



La première étape du mécanisme de cette réaction est la formation d'un complexe hydridonickel instable, obtenu par réduction du complexe de nickel par le méthylate de sodium (eq31).

Une élimination d'une seconde molécule d'acide bromhydrique conduit à l'espèce active de type NiL_2 (eq32).

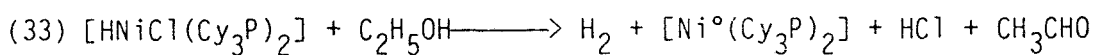


Le rapport agent réducteur sur le complexe au nickel doit être équimoléculaire, un excès de réducteur conduit à la formation d'octatriène-2,4,6.

Une étude a montré que le rapport $[\text{HBr}]/[\text{Ni}^\circ]$ doit aussi être stœchiométrique. Un excès d'agent réducteur, utilisé lors de cette étude, neutralise l'acide bromhydrique formé. L'ajout progressif et contrôlé d'acide a permis de constater que le rapport $[\text{HBr}]/[\text{Ni}]=1$ donnait les meilleurs résultats. Un excès d'acide stoppe la réaction de dimérisation par destruction du complexe au nickel.

D'autre part, Green⁽³⁷⁾ a synthétisé l'hydruure de chloro bis (tricyclohexylphosphine)nickel $[\text{HNiCl}(\text{Cy}_3\text{P})_2]$ stable à température ambiante.

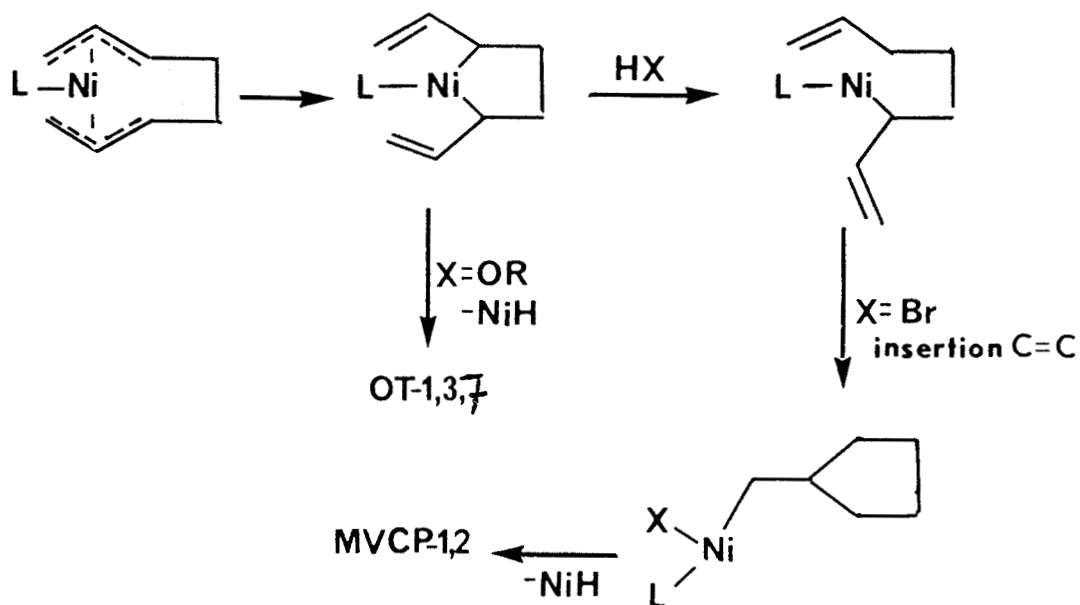
Ce complexe ne catalyse pas la réaction de dimérisation, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu un alcool pour former l'espèce active en dimérisation :



octatriène-1,3,7 + alkoxytélomères

Il semble donc que l'acide formé ait une influence importante dans la catalyse du butadiène en MVCP-1,2. Il serait, toujours d'après ces auteurs⁽³⁴⁾ un promoteur de l'insertion de la double liaison terminale dans la liaison Ni-C avant l'élimination de l'hydruure de nickel :

Schéma VII: rôle de HX dans le mécanisme de dimérisation du BD en MVCP-1,2.



Tout en proposant ce mécanisme, les auteurs prétendent néanmoins que le rôle exact de l'acide HX n'a pas encore été totalement élucidé.

Les deux mécanismes semblent, suivant les conditions de réactions, être possibles sinon complémentaires.

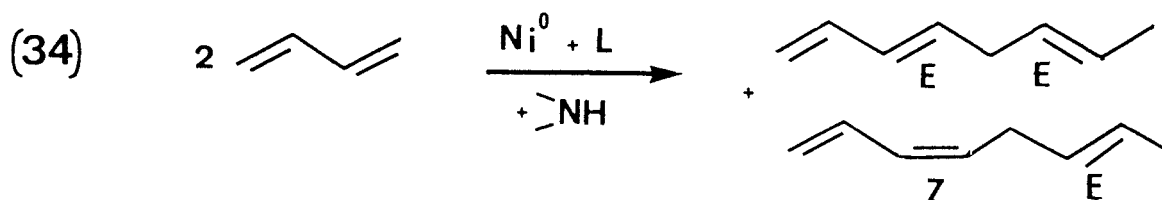


RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Synthèse sélective de l'octatriène-1,3,6

1. 1. Introduction

La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par des complexes organométalliques à base de nickel, en présence d'amine secondaire, conduit à la formation d'un mélange d'octatriène-1,3,6 (EE) et (ZE)⁽⁶⁾

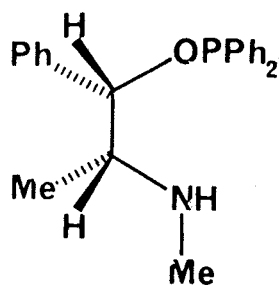


Les travaux de Denis⁽⁴⁾ ont permis la synthèse de coordinat de type aminophosphine-AMP-dit ligand NH combinant les deux caractéristiques nécessaires à cette réaction :

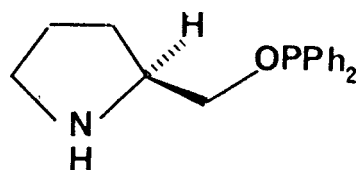
- La présence d'une espèce phosphorée, susceptible de se coordiner avec le nickel, de type L donneur de deux électrons.

- Une fonction amine secondaire se comportant comme un donneur d'hydrogène.

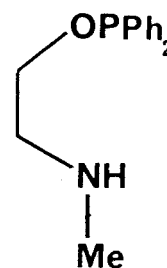
Ces coordinats, optiquement actifs, sont synthétisés en une étape à partir d'aminoalcools naturels tels l'éphédrine, le prolinol ou le N méthyl éthanolamine donnant respectivement l'EphosNH, la ProNHOP, la GlyNHOP.



(1S,2R)EphosNH



(S)ProNHOP

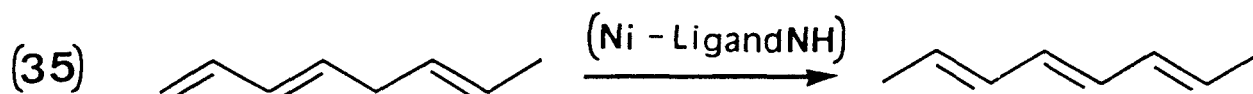


GlyNHOP

Ces coordinats sont plus actifs et sélectifs que les systèmes pré-existants.

La dimérisation linéaire du butadiène effectuée sur ces systèmes ligandNH-Ni(COD)₂ conduit à des mélanges d'octatriènes-1,3,6 (E,E) et (Z,E) dans le rapport 60/40.

L'isomérisation rapide de l'octatriène -1,3,6 en octatriène-2,4,6 nécessite que l'on bloque la réaction à un taux de conversion de 95%.



Le tableau suivant compare les résultats obtenus au laboratoire avec les résultats antérieurs de la littérature, et ceux publiés plus récemment par Richter⁽⁹⁾.

Tableau V: Comparaison des divers systèmes

Coordinats	T°C	BD/Ni	%Conv.	t	Sélectivité en OT-1,3,6
EphosNH		60	90	10'	95
ProNHOP	40	60	90	15'	98
GlyNHOP		60	90	40'	95
<hr/>					
Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂ / NaBH ₄ /EtOH (PITTMAN)	100	360	80	24h	99
<hr/>					
Ni ⁰ /P(OEt) ₃ /morpholine (HEIMBACH)	nd	800	50	nd	90
<hr/>					
 (RICHTER)	40	nd	nd	28h	70
<hr/>					

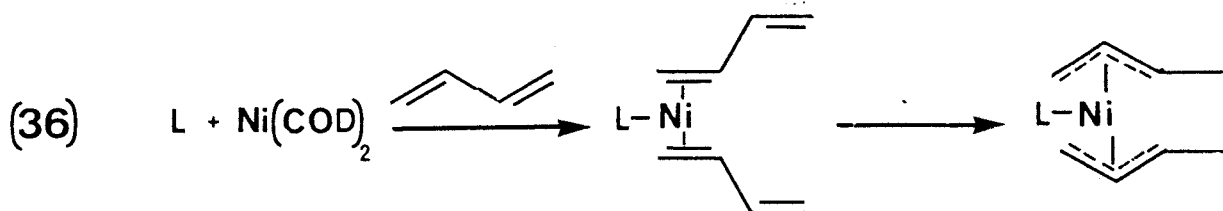
Un rapport BD/Ni plus élevé 950 augmente le temps de réaction à 35' seulement et ne diminue pas la sélectivité (92%) à un taux de conversion de 90%.

Dans notre travail, nous avons donc étudié le mécanisme de cette dimérisation linéaire sélective pour lequel deux approches ont été envisagées, soit à partir de l'étude du catalyseur lui même, soit en considérant les produits issus de cette réaction par l'utilisation des molécules marquées au deutérium.

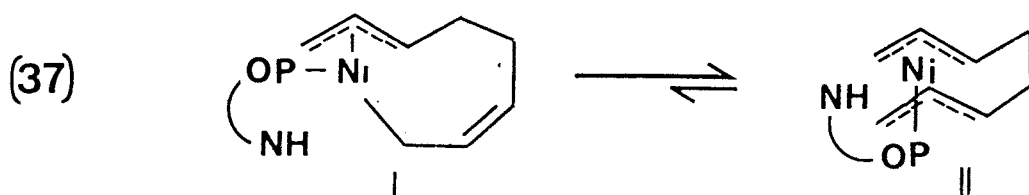
1. 2. Le cycle catalytique

On peut se référer à l'hypothèse formulée par Heimbach⁽⁶⁾ dans sa proposition de mécanisme avec la morpholine.

La première étape du cycle consiste en l'association de deux molécules de butadiène autour de l'espèce Ni⁰-ligandNH et conduit à la formation du complexe bis (η^3 allyl)nickel-L.

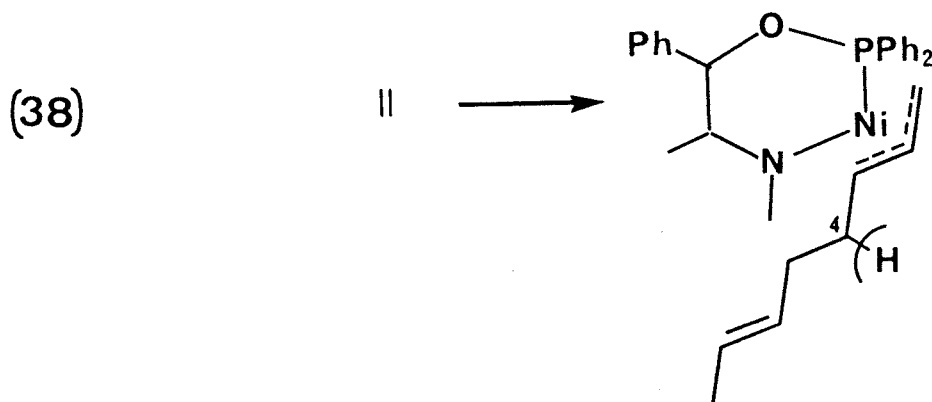


Du fait de la faible basicité du coordinat, on peut supposer que l'équilibre $(\eta^1 \eta^3 \text{octadièndiyl})\text{nickel-L} \rightleftharpoons (\eta^3 \eta^3 \text{allyl})\text{nickel-L}$ est en faveur de ce dernier.



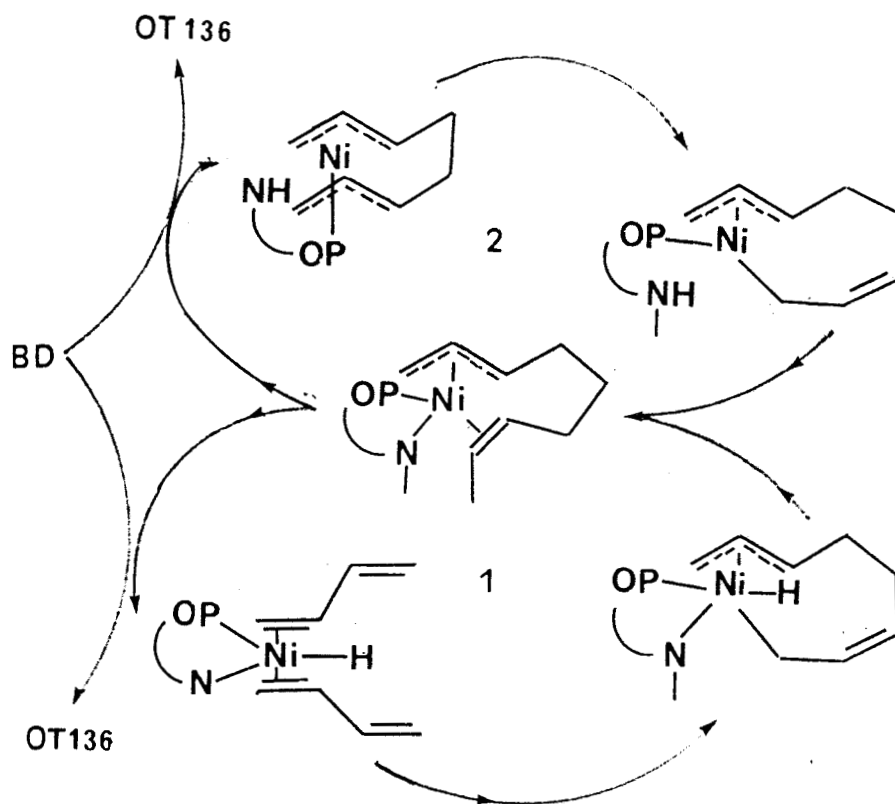
La structure de ces complexes permet une approche du groupe amino de la sphère de coordination du nickel.

Une migration d'hydrogène du ligand sur le carbone en C⁸ conduit à la formation du groupe méthyle en position finale.



L'arrachement de l'hydrogène sur le carbone C^4 permet soit (1) la formation d'un complexe hydro-nickel stabilisé par le couplage de deux molécules de butadiène, soit (2) le retour de cet hydrogène sur le groupe amino et la régénération du ligandNH, avec la libération de l'octatriène 136.

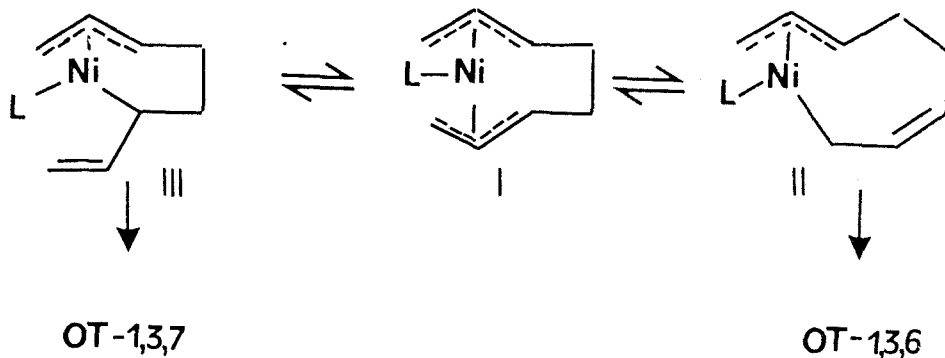
Schéma IX: Mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène avec un système EphosNH-Ni(COD)₂.



La voie (1) suppose la formation d'un hydridonickel qui n'a pas encore été isolé ou caractérisé.

On suppose un équilibre entre les complexes $(\eta^3\text{allyl})\text{nickel-L}$ isomères. L'addition de l'hydrogène en position C^8 sur le complexe II conduit à l'octatriène-1,3,6 tandis que sur le complexe III en position C^6 donne l'octatriène-1,3,7.

Schéma XI: Equilibre entre les complexes $(\eta^1\eta^3\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni-L}$
 $(\eta^3\eta^3\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni-L}$.



L'utilisation d'une molécule deutérée permettrait de suivre l'évolution de l'hydrogène dans la réaction.

1. 3. Les complexes organométalliques

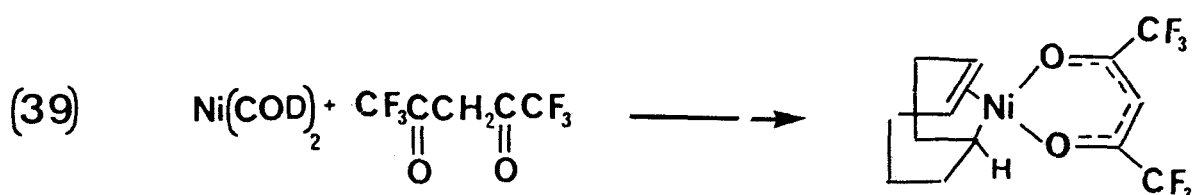
1. 3. 1. Les précurseurs catalytiques

a) Introduction.

La synthèse d'un précurseur catalytique peut nous renseigner sur la nature des liaisons (π et σ) existant entre le nickel zéro-

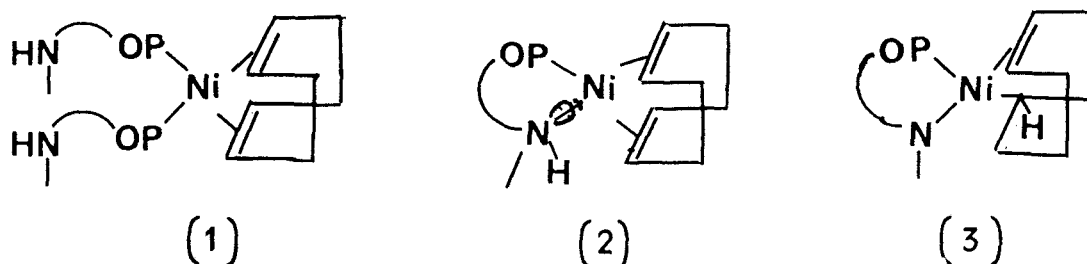
valent et le coordinat.

les travaux de Keim⁽³⁸⁾ ont permis la caractérisation par RMN^{1H, 13C} d'un complexe (η^2 cyclooctène-1yl) (hexafluoro pentadiolato-2,4)nickel catalysant les réactions d'oligomérisation des oléfines.



Le proton en α du nickel est caractéristique car résonne à champ fort ($\delta_{\text{ppm/TMS}} = -0,45$).

Nous avons supposé qu'en l'absence de butadiène, un complexe actif en catalyse de type $(\text{EphosNH})_2\text{Ni}(\text{COD})(1)$ ou $(\text{EphosNH})\text{Ni}(\text{COD})(2)$ dont le doublet de l'azote participe à la coordination pourrait ultérieurement conduire à l'espèce "Cyclooctadiénylnickel"(3) inactive en catalyse.



b) Résultats

Quelle que soit la température utilisée (-50 à 30°C) le solvant utilisé (toluène, pentane, ether), les coordinats (EphosNH GlyNHOP) ou le rapport coordinat/Nickel (1/1, 2/1), aucun complexe n'a cristallisé

ce qui empêche toutes purifications ultérieures.

Les spectres RMN ^{13}C reportés en annexe sont inexploitablement du fait de la complexité du mélange.

Le spectre RMN ^{31}P du mélange à basse température (-30°C) fait apparaître un fort déblindage du phosphore complexé par rapport au phosphore du coordinat libre dans un rapport L/Ni=1 et un déblindage beaucoup plus faible dans un rapport L/Ni=2 (tableau VI).

Tableau VI: RMN ^{31}P du mélange $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{AMP}$, -30°C , toluène d_8
 $\delta\text{ppm}/85\%\text{H}_3\text{PO}_4$.

Coordinat	libre δ	L/Ni=1 δ	L/Ni=2 δ
GlyNHOP	113	148	-
EphosNH	113	141	126

La comparaison avec d'autres complexes au nickel est difficile dû fait de la nature différente des coordinats (tableau VII)

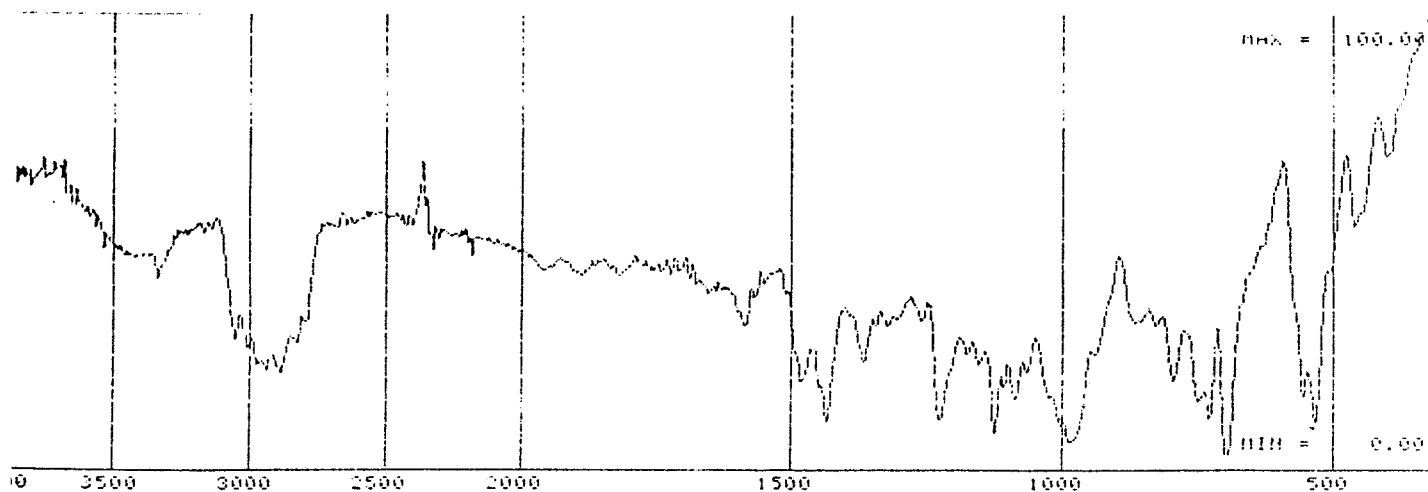
Tableau VII: RMN ^{31}P de quelques complexes au nickel⁽³⁹⁾

Coordinat	libre δ	$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ δ	$\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ δ	$\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}$ δ
$\text{P}(\text{OEt})_3$	141	157	160	
PPh_2	-6,6	+43	+32	
EphosNH	113,5	115,9	-	
Ephos	(P-O)111,1 (P-N)63,8			128,7 90,1

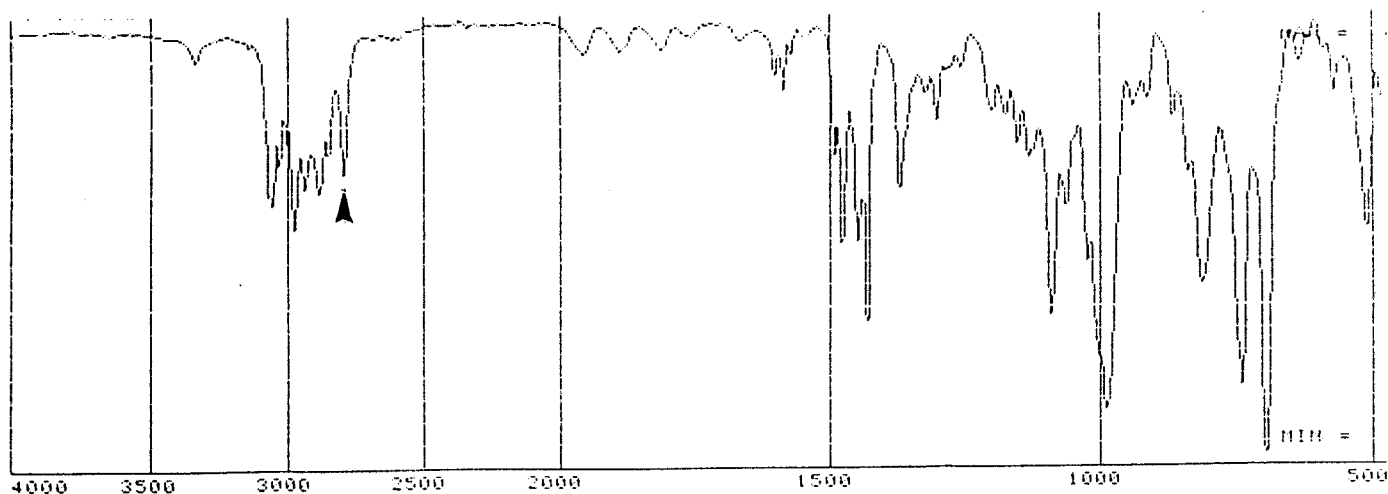
Nous pouvons supposer du fait des résultats obtenus, que deux complexes se forment, quand $L/Ni=1$ $NiL(COD)$ et $L/Ni=2$ $NiL_2(COD)$ qui sont actifs en catalyse.

Le spectre infrarouge du mélange Ni-coordinatNH étudié pour l'EphosNH dans un rapport $L/Ni=1$ sont représentés dans la figure 1:

figure 1: Spectre IR du complexe EphosNH : Ni : 1 : 1

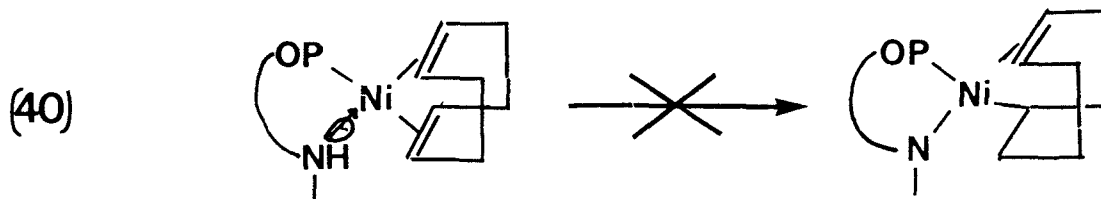


Spectre IR du coordinat EphosNH



Nous observerons que le coordinat libre présente une bande intense à $\nu=2790\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration (C-H) d'une alkylamine dont le doublet d'électrons reste libre. Cette bande disparaît dans le complexe $NiLCOD$, ce qui montre qu'une liaison s'est formée entre l'azote et le nickel.

D'autre part, la bande large à $\gamma=3340\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration (N-H) se retrouve dans le complexe ce qui laisse supposer que l'addition oxydante de l'EphosNH sur le nickel ne s'effectue pas, au moins à ce niveau :



c) Le complexe bis (Ephos)nickel

Il nous semblait intéressant de synthétiser un complexe stable à température ambiante, proche des complexes précédents. Nous avons synthétisé un complexe bis(aminophosphinephosphinite)nickel lequel précipite dans le toluène et permet une purification par recristallisation. Ce complexe se fait à température ambiante dans le toluène pendant 12h avec le rapport coordinat Ephos/Ni=2.

Le spectre des complexes $\text{Ni}(\text{Ephos})_2$ figure 2 montre un équilibre dynamique entre deux isomères (I) et (II)

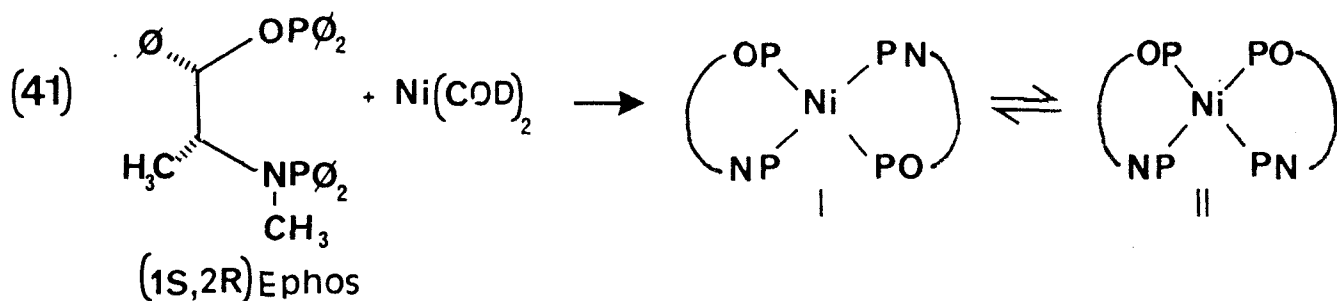
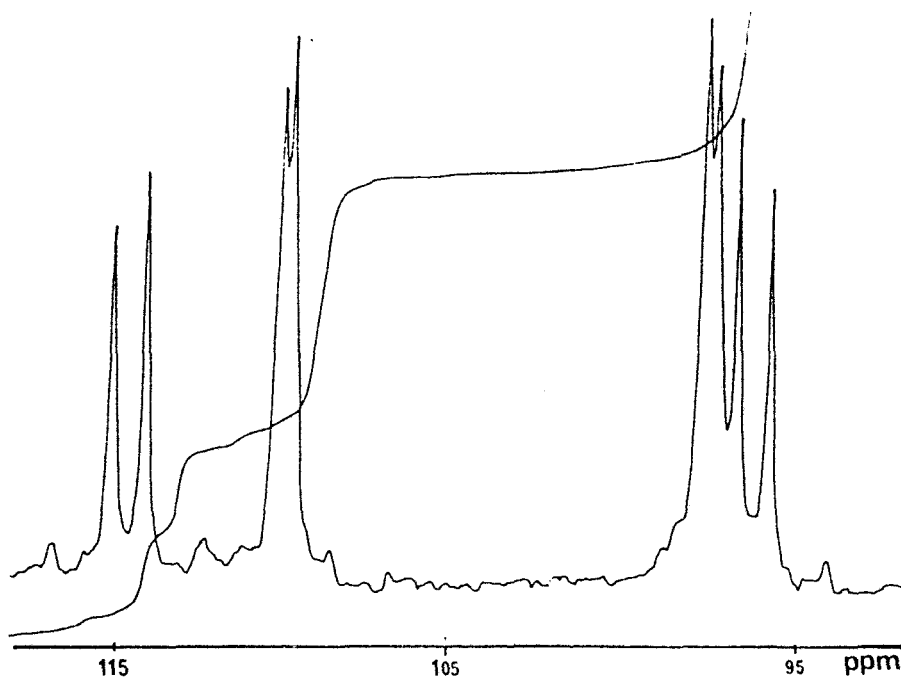


Figure 2: Spectre RMN³¹P du complexe Ni(Ephos)₂, -10°C,
toluène₈.



A température plus élevée (60°C) nous apercevons un déplacement chimique moyen des phosphores (P-O) et (P-N) du fait du réarrangement rapide entre les deux formes (I) et (II).

A basse température (-10°C), cet équilibre est fortement ralenti, le spectre fait apparaître deux ensembles de signaux. (P-O) et (P-N) couplés différemment. (tableau VIII).

Tableau VIII: RMN³¹P, Ni(Ephos)₂, toluène₈, δ ppm/85%³¹P₄

	L libre	60°C	-10°C	
			(IouII)	(IouII)
δ(P-O)	111	117-112(1)	116,2	111,1
δ(P-N)	63,8	96(1)	95,6	97,1
² J _{pp} (Hz)			33	12

Il est délicat d'attribuer les signaux obtenus aux isomères (I) et (II) du complexe $\text{Ni}(\text{Ephos})_2$ n'ayant aucune référence bibliographique.

Le couplage ${}^2J_{pp}=33\text{Hz}$ correspond au couplage de 2 phosphores d'un même coordinat via un métal de transition. On le retrouve dans les complexes de type $\text{RhCOCl}(\text{Ephos})^{(40)}$ et $\text{RhCl}(\text{Diène})(\text{Ephos})^{(41)}$ mais celui de ${}^2J_{pp}=12\text{Hz}$ ne correspond à aucun couplage déterminé dans ce type de complexe.

La comparaison avec les complexes $\text{Ni}(\text{EphosNH})(\text{COD})$ et $\text{Ni}(\text{EphosNH})_2(\text{COD})$ montre que le déblindage du groupe phosphore diminue avec le nombre de coordinat autour du centre métallique, ce qui confirme la formation de ces espèces dans le mélange $\text{EphosNH-Ni}(\text{COD})_2$ pour les rapports $L/\text{Ni}=1,2$.

d) Conclusion.

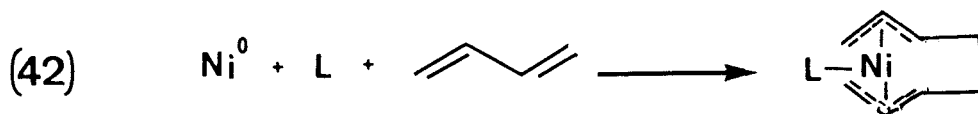
Malgré les difficultés rencontrés pour définir les espèces en présence dans un mélange précurseurs de la dimérisation linéaire, on peut définir une forme catalytique $\text{NiL}(\text{COD})$ prépondérante dans ce mélange.

1. 3. 2. Les complexes organométalliques intervenant dans le cycle catalytique.

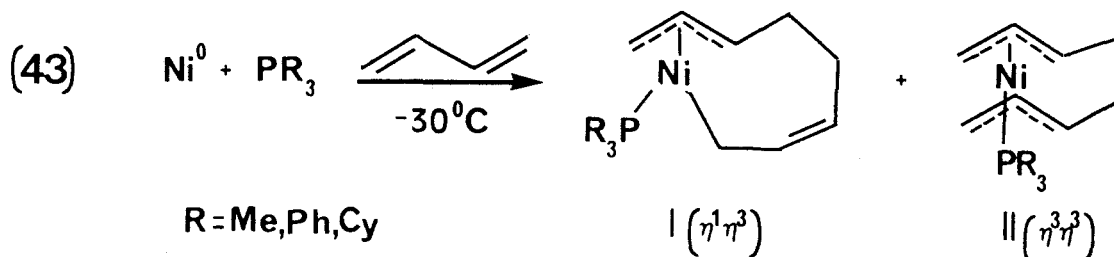
a) Introduction.

Les complexes organométalliques à base de nickel intervenant directement dans le cycle ont été en partie identifiés par Benn et Wilke⁽⁴²⁾ lors de la cyclodimérisation du butadiène.

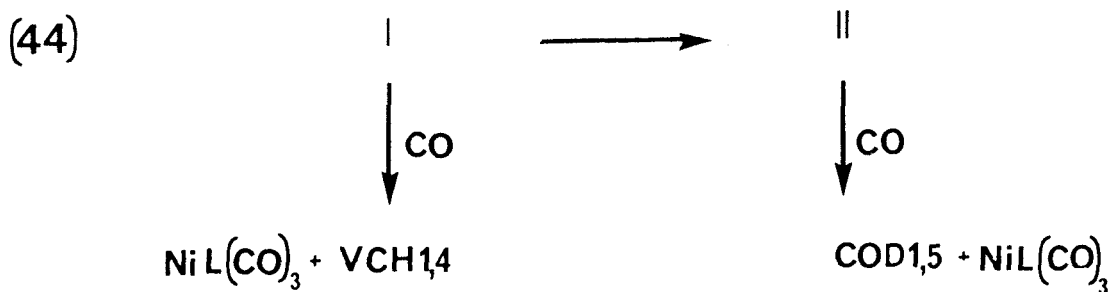
Il semble que les deux types de réaction, cyclodimérisation et dimérisation linéaire, empruntent le même chemin réactionnel d'initiation et débutent par la formation d'un complexe bis (η^3 allyl)nickel.



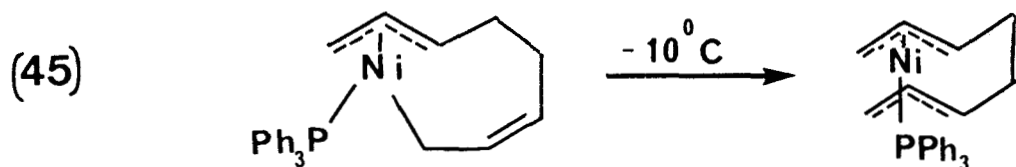
A basse température (-30°C), en présence d'un coordinat basique et volumineux, le tricyclohexylphosphine (Cy_3P), le complexe ($\eta^1\eta^3$ octadièndiyl)nickel-L(I) est isolé pratiquement pur. Un ligand moins volumineux, le triméthylphosphine (Me_3P), conduit à un mélange composé du complexe (I) et du complexe symétrique, le bis ($\eta^3\eta^3$ octadièndiyl)nickel-L(II).



Ces deux complexes, relativement stable à plus haute température, se décomposent à 60°C et ont un comportement différent vis à vis de l'oxyde de carbone :

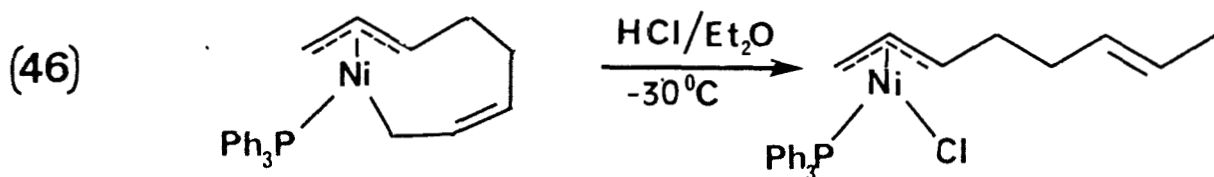


En utilisant un coordinaat peu basique, la triphénylphosphine (Ph_3P), le mélange de complexes (I) et (II) est par contre très sensible à la température. L'isomère (I) se réarrange irréversiblement dès -10°C en l'isomère symétrique (II).



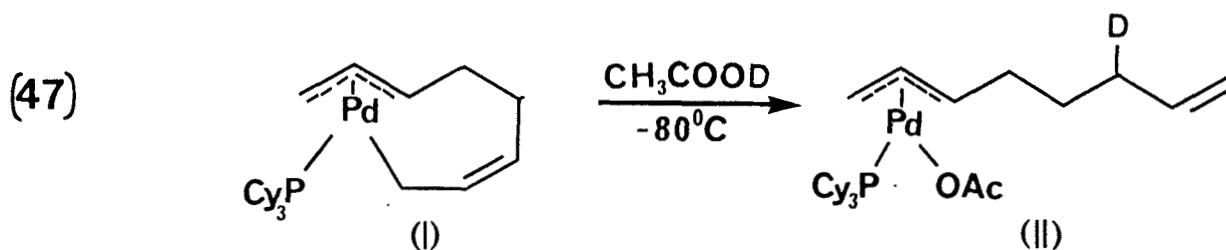
L'isomère $(\eta^1 \eta^3 \text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}-\text{PPh}_3$ (I) réagit avec l'acide chlorhydrique à -30°C pour donner un nouveau complexe chloro(η^3 allyl)nickel- PPh_3 .

L'analyse RMN¹H a permis de mettre en évidence la double liaison éthylénique en C^6C^7 .



Une étude de Jolly (27,28) effectuée sur la dimérisation du butadiène avec des complexes au palladium a permis de caractériser par RMN¹³C, ³¹P ces divers complexes.

RMN³¹P: $\delta_{\text{P}}^{-80^\circ\text{C}} = -14,4\text{ppm}$ (fin)(I) $\delta_{\text{P}}^{-30^\circ\text{C}} = -14,7\text{ppm}$ (large)(II)



La différence des déplacements chimiques est trop faible pour être significative, elle peut provenir de la différence de température entre ces deux mesures.

Nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation de ce type de complexe dans la dimérisation du butadiène avec nos coordinatNH.

b) Résultats expérimentaux-Discussion.

Dans un réacteur à basse température, nous avons introduit le coordinatNH (EphosNH ou GlyNHOP), le Ni(COD)₂ dans un rapport équimoléculaire dans le butadiène liquéfié comme solvant de réaction.

Contrairement aux complexes de Wilke, nos espèces n'ont pas cristallisées malgré les différentes températures de réactions (-80°C à -10°C) ou les solvants de cristallisation utilisés. (pentane, ether).

L'analyse RMN ¹³C, est délicate du fait de la complexité du mélange et sont reportés en annexe.

Lors de la préparation du complexe de Wilke, nous avons constaté par RMN ³¹P un déblindage important du phosphore lié au nickel, ainsi qu'un élargissement de ce signal.

L'analyse par RMN ³¹P de notre mélange réactionnel montre un effet similaire, ce qui laisse supposer une réaction entre notre coordinat, le métal et le butadiène.

Tableau IX: RMN ³¹P des complexes "Ni°-L-BD", -30°C, toluèned₈

δppm/85%H₃PO₄

Coordinats	libre δ	NiL(octadièndiyl) δ	Δδ
PPh ₃	6	42	+ 32
EphosNH	113,5	124	+ 10,5

c) Conclusion

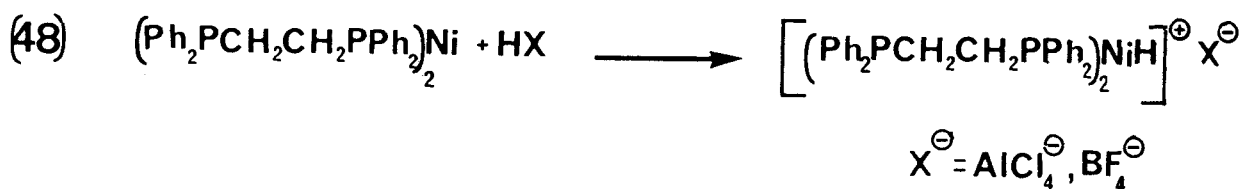
La complexité du mélange réactionnel et la non cristallisation des complexes organométalliques "Ni⁰-L-Butadiène" n'a pas permis de déterminer leurs structures par RMN, il n'empêche qu'une complexation entre les divers partenaires est évidente du fait de la variation des signaux en RMN³¹P entre le coordinat libre, et le complexe.

1. 3. 3. Les hydrures de nickel

a) Introduction.

Les hydrures de nickel sont souvent invoqués en tant qu'intermédiaires dans les réactions de dimérisation des oléfines de codimérisation diènes-oléfines ou de dimérisation des diènes. Toutefois, ces hydrures sont moins stable et d'un accès plus difficiles que ceux du Cobalt $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ⁽⁴⁴⁾ ou de Rhodium $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ⁽⁴⁵⁾.

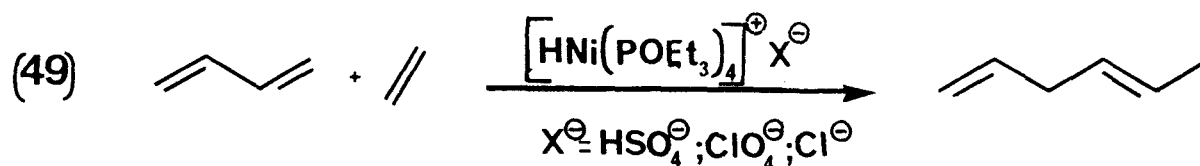
L'action d'un acide fort non aqueux sur le complexe bis(diphénylphosphinoéthane)nickel conduit néanmoins à la synthèse d'un complexe hydrido stable à température ambiante⁽⁴⁶⁾.



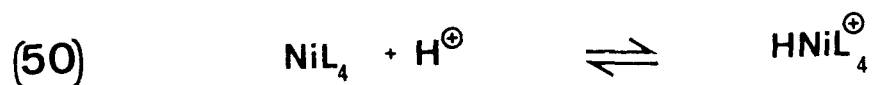
Ce complexe se caractérise par un signal en RMN¹H dont le déplacement chimique $\delta = -23\text{ppm/TMS}$ correspond à l'hydrogène lié au nickel. La structure fine fait apparaître un quintuplet du au couplage $^2J_{\text{PH}} = 6\text{Hz}$.

Les complexes hydrido-nickel, dont le coordinat est une monophosphine ou un phosphite, sont beaucoup plus instables et doivent être préparé à basse température pour être isolés.⁽⁴⁷⁾

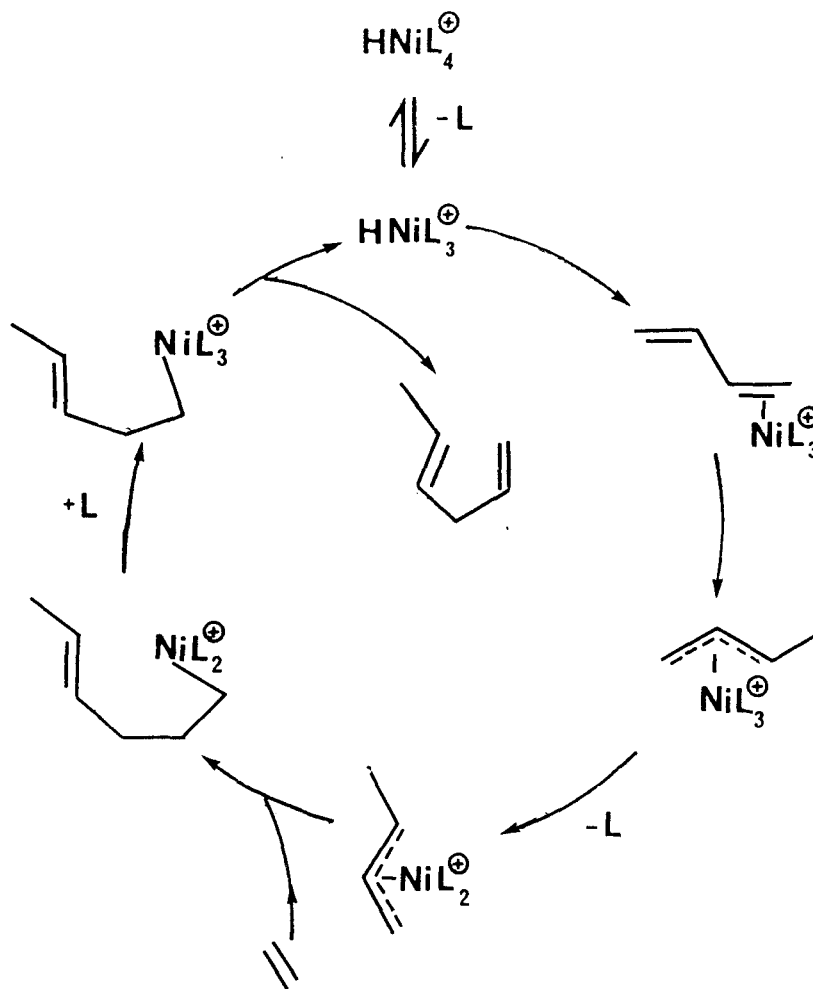
Les travaux de Tolman⁽⁴³⁾ ont mis en évidence la nécessité de l'intervention d'un complexe hydridonickel lors de la réaction de la codimérisation du butadiène et de l'éthylène :



Le complexe hydridotétrakis(triéthylphosphite)nickel⁺-X⁻ est préparé dans le méthanol à -50°C. Pour la simplification du schéma, Ni[P(OEt)₃]₄ sera représenté par NiL₄.



Le complexe [HNiL₃]⁺ réagit avec le butadiène pour donner un complexe (η³crotyl)nickel-L₃ qui perd un second coordinaat pour réagir avec l'éthylène et donner l'hexadiène-1,4 (Schéma XII).

Schéma XII: Codimérisation éthylène-butadiène⁽⁴³⁾

Ces complexes ont été mis en évidence par RMN^1H , ^{31}P et UV. Dans le contexte de notre recherche, nous avons tenté d'une part de synthétiser des complexes hydridonickel avec nos coordinats et de l'autre de caractériser in situ par RMN^1H la présence d'un complexe hydrure de nickel lors de la réaction de dimérisation linéaire du butadiène.

b) Résultats expérimentaux-Discussion.

- les hydrures de nickel.

A un mélange refroidi à -30°C de coordinat EphosNH et de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ dilué dans l'éther, nous avons ajouté lentement à -30°C une solution d'acide fort (HCl , HBF_4) dilué dans l'éther.

Les spectres RMN³¹P de ce mélange font apparaître une décomposition des coordinats. Les complexes hydrido semblables à ceux de Tolman n'ont pu être isolés.

L'utilisation du complexe cristallisé Ni(Ephos)₂ a fait apparaître le même phénomène en RMN³¹P lors de l'addition à basse température d'acide fort non aqueux.

- Caractérisation in situ d'un "Ni-H"

L'autre voie fut d'essayer de caractériser par RMN¹H la présence in situ d'un hydrure de nickel. Nous avons suivi à basse température l'évolution de la dimérisation linéaire par RMN¹H dans le toluène.

Les spectres obtenus n'ont fait apparaître aucun signal entre $\delta = 0$ et -50 ppm/TMS à basse température (-30°C à 0°C).

c) Conclusion

Il nous est apparu que nos coordinats étaient trop fragiles et se dégradait lors de l'addition de l'acide fort sur les mélanges Ni(COD)₂-coordinatNH ou Ni(COD)₂-Ephos.

La présence d'un complexe hydrure de nickel, principe actif de la réaction de dimérisation n'a pu être démontrée. Il se peut néanmoins que celui-ci existe en très faible concentration dans le milieu du fait de sa grande réactivité envers le butadiène.

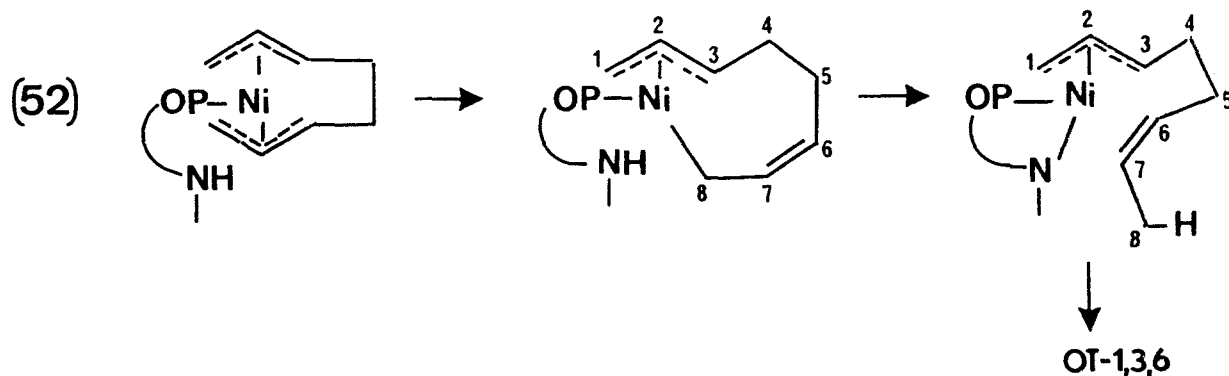
1. 4. Coordinat et butadiène deutérés.

1. 4. 1. Introduction

Dans le cycle catalytique, si l'hydrogène de la fonction amine intervient comme indiqué dans le schéma IX, celui-ci doit se retrouver en position C⁸.

L'équation suivante

explique ce phénomène:



Nous avons donc suivi l'évolution de l'hydrogène du coordina^tNH au cours du cycle catalytique.

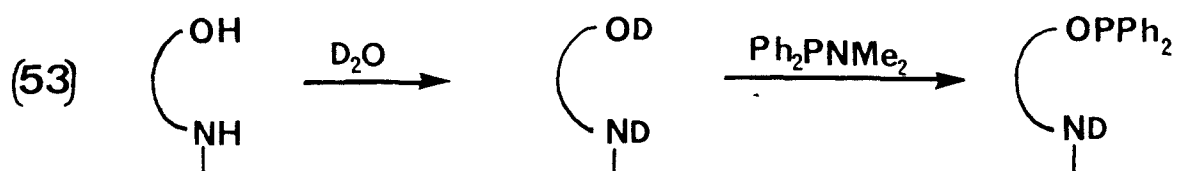
Deux approches ont été étudiées :

- 1) en utilisant un coordina^t-ND
- 2) en dimérisant le butadiène hexasubstitué par un système Ni⁰-coordina^t-NH.

1. 4. 2. L'aminophosphine deutérée

a) Synthèse et mise en oeuvre de la réaction.

Le coordina^t EphosND est obtenu par échange d'hydrogène-deutérium de l'éphédrine par le solvant D₂O. La phosphinylation de la fonction alcool n'influe pas sur la fonction amine N-D.



Le solvant utilisé pendant la réaction de dimérisation est le pentane facilement éliminé après la réaction. Pour étudier l'évolution du deutérium dans les produits, il nous fallait utiliser des rapports Ni:L=1 et BD:Ni=5, dans des conditions telles que l'octatriène deutéré se formant ne soit pas dilué dans de l'octatriène hydrogéné. Après la première rotation, l'EphosND est redevenue EphosNH, l'hydrogène provient du substrat butadiène. En outre, pour empêcher l'isomérisation de l'octatriène-1,3,6 en -2,4,6, nous avons stoppé la réaction après un faible nombre de rotations (1 à 2) et pour ce faire, la réactivité du système a été réduite en travaillant à basse température (0°C).

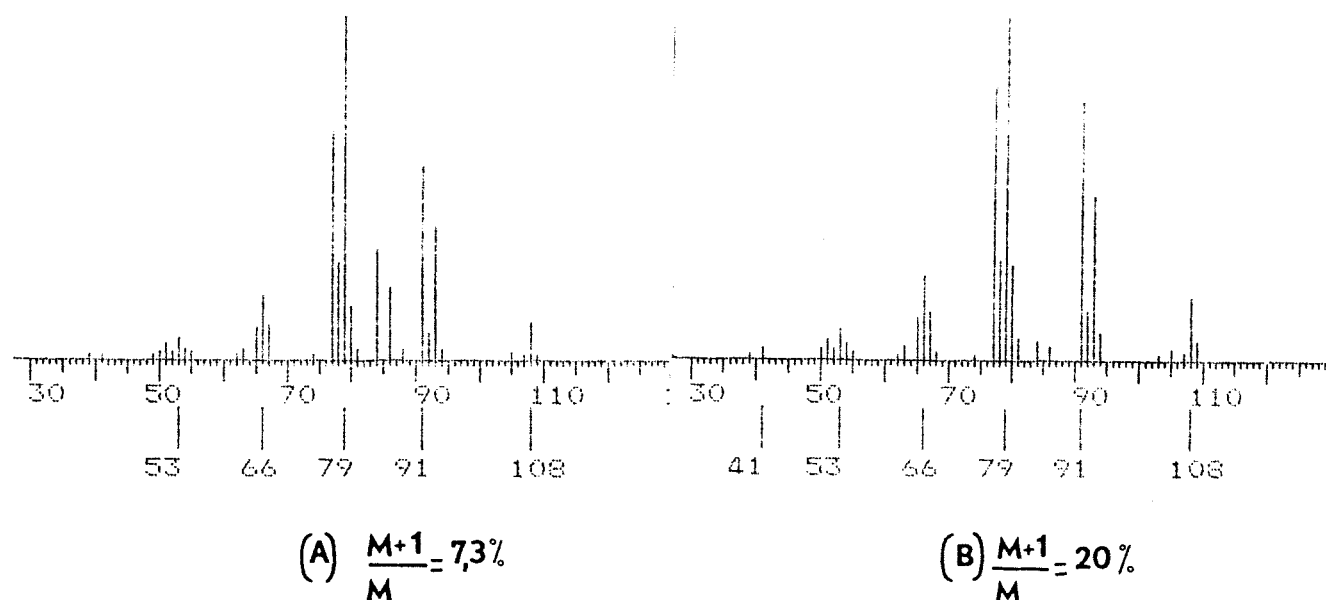
b) Résultats-discussion

- Spectroscopie de masse

La spectroscopie de masse effectuée sur l'octatriène-1,3,6 D à mis en évidence une faible quantité de deutérium dans la molécule obtenue au cours de cette réaction en comparaison de l'octatriène-1,3,6 pur.

Les deux spectres sont reproduits sur la figure 3

Figure 3: Spectrométrie de masse de l'octatriène-1,3,6 pur (A) et de l'octatriène-1,3,6 obtenue avec le système EphosND-Ni (B).

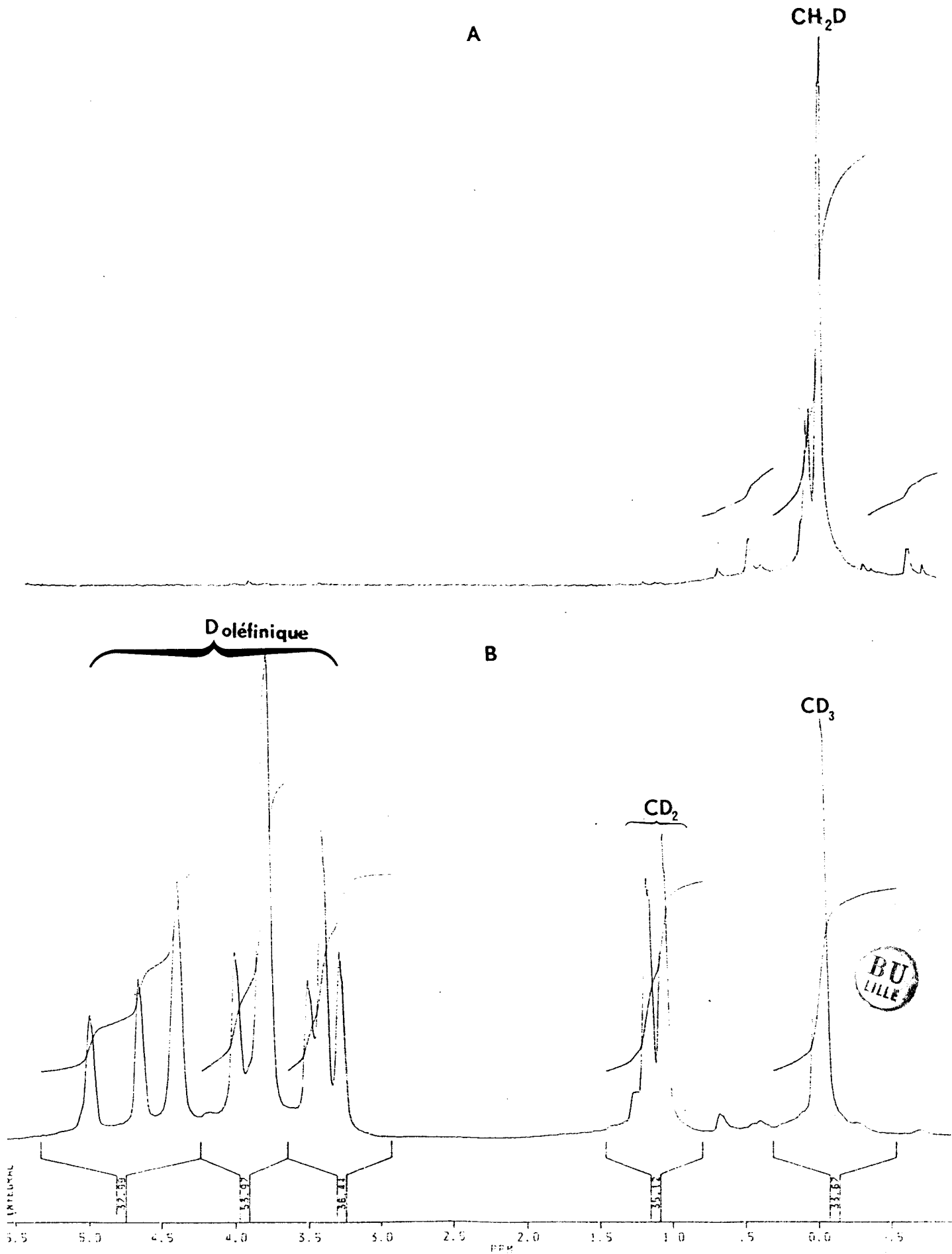


S'ils montrent qu'une partie du deutérium se retrouve effectivement dans l'octatriène-1,3,6, ces spectres ne permettent pas de déterminer sa place dans la molécule et nous avons donc eu recours à la RMN²D pour résoudre ce problème.

- Résonance Magnétique Nucléaire du Deutérium.

Le spectre RMN²D de cet octatriène-1,3,6 partiellement deutéré est représenté par la figure 4 et est à comparer avec celui de l'octatriène-1,3,6 totalement deutéré.

Figure 4: Spectre RMN²D de l'octatriène-1,3,6-D₁ (A) et de l'octatriène-1,3,6-D₈ (B) $\delta = \delta_{\text{lu}} + 2,05\text{ppm}$



Les spectres couplés Proton-Deutérium ne font apparaître aucune différence avec les spectres découplés. Le couplage $^1J_{\text{H-D}}$ est trop faible pour être perçu.

Le spectre de l'octatriène-1,3,6-D, montre que le deutérium de la fonction amine secondaire du coordinat se retrouve dans l'octatriène-1,3,6 sur le carbone C^8 du groupe méthyle final.

Les deux pics supplémentaires sont dûs aux groupes méthyle de l'octatriène-1,3,6 (ZZZ) et -2,4,6 (EEE), difficiles à éliminer totalement.

1. 4. 3. Le butadiène hexadeutééré

Cette manipulation a permis de confirmer la place de l'hydrogène dans l'octatriène-1,3,6 provenant de l'amine secondaire du coordinat par une analyse du spectre RMN^1H .

a) Mise en oeuvre de la réaction

Les conditions de réaction sont similaires à la précédente :

Rapport BD/Ni = 5

Température $T^\circ = 0^\circ\text{C}$

Nombre de rotation = 1, atteint au bout de 13 minutes

Les analyses sont effectuées sur les produits bruts car la séparation par chromatographie gazeuse préparative des différents produits est impossible vue la faible quantité d'octatriène D_7H obtenu.

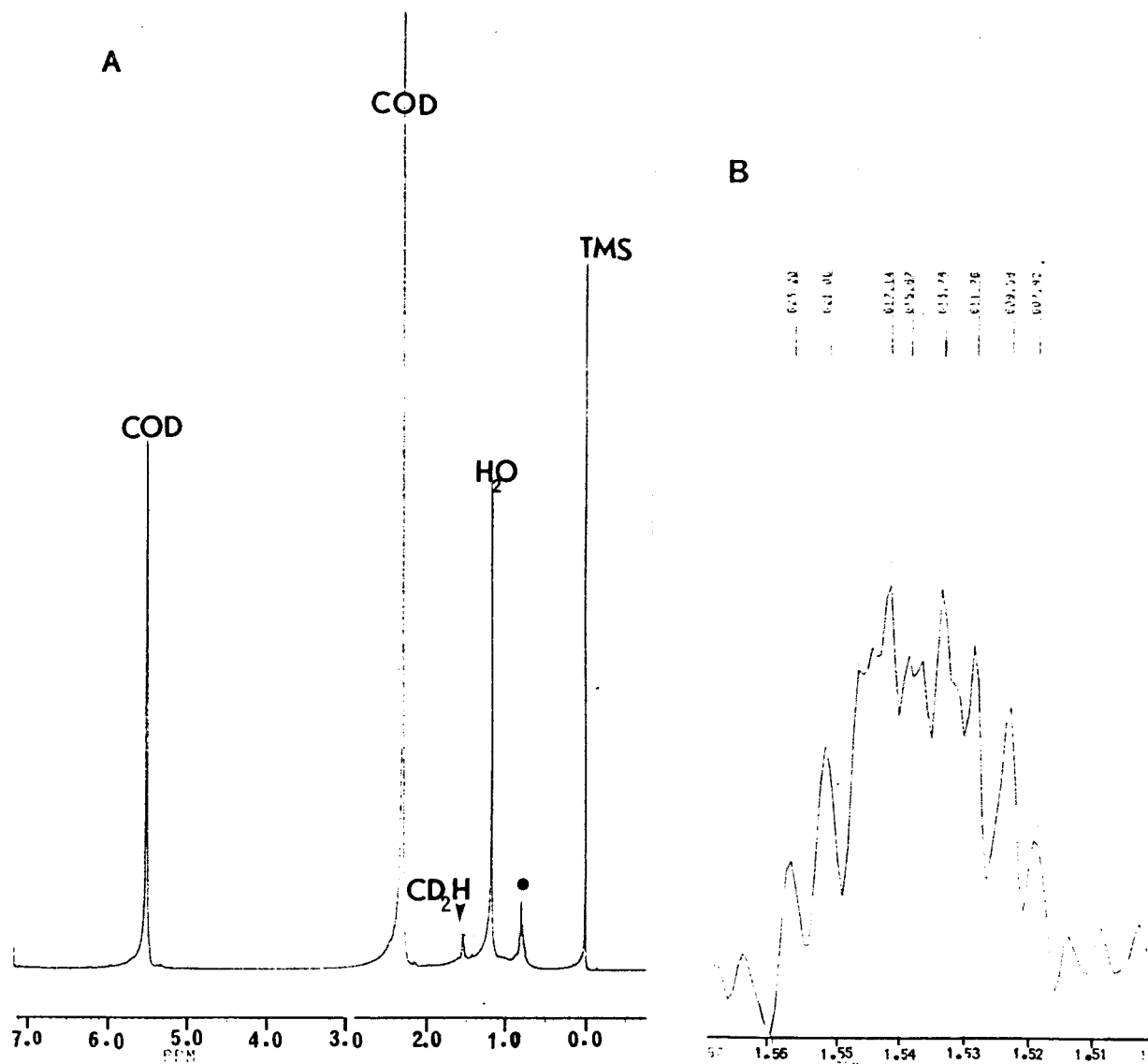
b) Résultats-Discussion.

La RMN^1H de l'octatriène-1,3,6 obtenue confirme la position C^8 de l'hydrogène provenait du coordinatNH.

La figure 5 représente le spectre RMN^1H du mélange réactionnel.

Figure 5: Spectre RMN¹H de l'octatriène-1,3,6 obtenue par le système EphosNH-Ni(COD)₂-butadiène₆.

A=C₈D₁₁H, B=agrandissement du massif CD₂H, ●=pentane



Le massif complexe $\delta = 1,52-1,56$ ppm correspond au proton du groupe méthyle CD₂H. La structure complexe de ce signal fait apparaître de nombreux couplages $^1J_{H-D}$, $^2J_{c/t, H-D}$, $^3J_{H-D}$ qui n'ont pas pu être complètement définis.

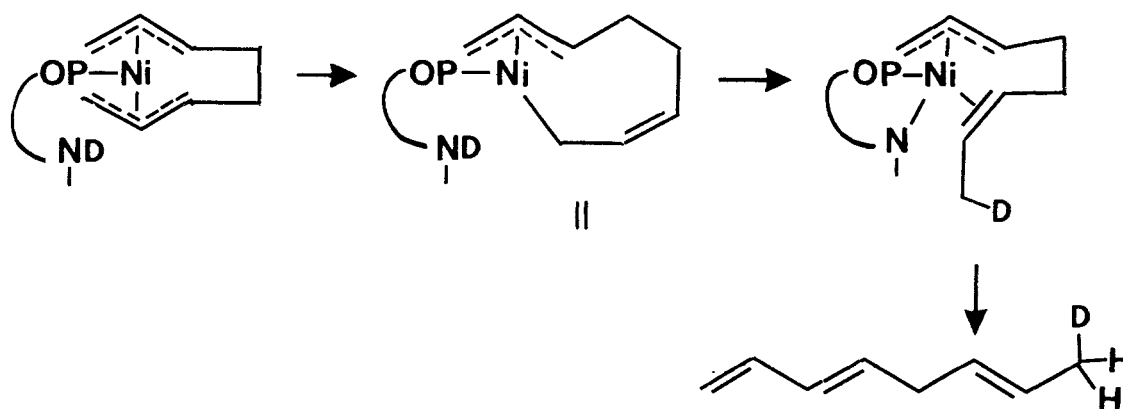


1. 4. 4. Conclusions.

Les résultats obtenus par la méthode du coordinat deutéré et du butadiène₈ montre que le deutérium provenait de coordinat s'additionnent en C⁸ sur l'octatriène-1,3,6.

Le mécanisme réactionnel passe donc par l'isomère (II) lié en C⁸ du bis (η^3 allyl)nickel pour donner l'octatriène-1,3,6.

(54)

2. Synthèse de l'octatriène-1,3,7

2. 1. Introduction

Nous pouvons relever dans la littérature que les réactions de dimérisation linéaire des diènes-1,3 par des systèmes de type Ni⁰-coordinat en présence d'une quantité contrôlée d'alcool conduisent à la formation sélective de l'octatriène-1,3,7⁽¹⁸⁾.

Nous avons donc testé nos systèmes Ni⁰-aminophosphine AMP en présence d'alcool. Dans ce contexte, les résultats préliminaires obtenus sont consignés dans les tableaux X et XI.

Tableau X: Synthèse de l'octatriène-1,3,7

Systèmes Catalytiques	T°C	t(h)	%Conv	sélectivité en OT-1,3,7
Ni ⁰ /EphosNH/MeOH	60	4	75	76,8
Ni ⁰ /ProNHOP/MeOH	60	6,5	85	74,2
Ni ⁰ /ProNOP/MeOH	60	6	85	68,5
Ni(acac) ₂ /P(NMe ₂) ₃ / MeOH/BuLi ⁽¹⁸⁾	80	1	98	78
Ni(acac) ₂ /PBu ₃ / MeOH/BuLi ⁽¹⁸⁾	80	1	100	92

Il semble que le ligand NH ne joue aucun rôle particulier ni sur la vitesse, ni sur la sélectivité de la réaction.

Le coordinat bidentate ProNOP en présence d'alcool conduit à l'octatriène-1,3,7 contrairement à l'Ephos qui oriente la réaction vers le méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane. Ce résultat particulier sera développé dans le chapitre suivant (3).



Tableau XI: Influence du coordinat et du cocatalyseur sur l'orientation de la réaction.

$\text{Ni}^\circ : \text{L} : \text{ROH} = 1 : 1 : 50, T^\circ = 60^\circ\text{C}, \text{BD/Ni} = 60-80$

Coordinats	ROH	t(h)	%Conv	OT-1,3,7	OT-1,3,6	VCH 1,4	télomères
CH_3OPPh_2	MeOH	2	90	80	-	-	20
Pr^iOPPh_2	MeOH	2	80	70	-	30	-
CH_3OPPh_2	Pr^iOH	8	60	-	75	-	-
Ph_2PNMe_2	MeOH	1	90	94	-	-	6
Ph_2PNMe_2	PhCH_2OH	1	80	95	2	3	-

Aussi bien les coordinats phosphinites que aminophosphines conduisent en présence d'alcool à l'octatriène-1,3,7.

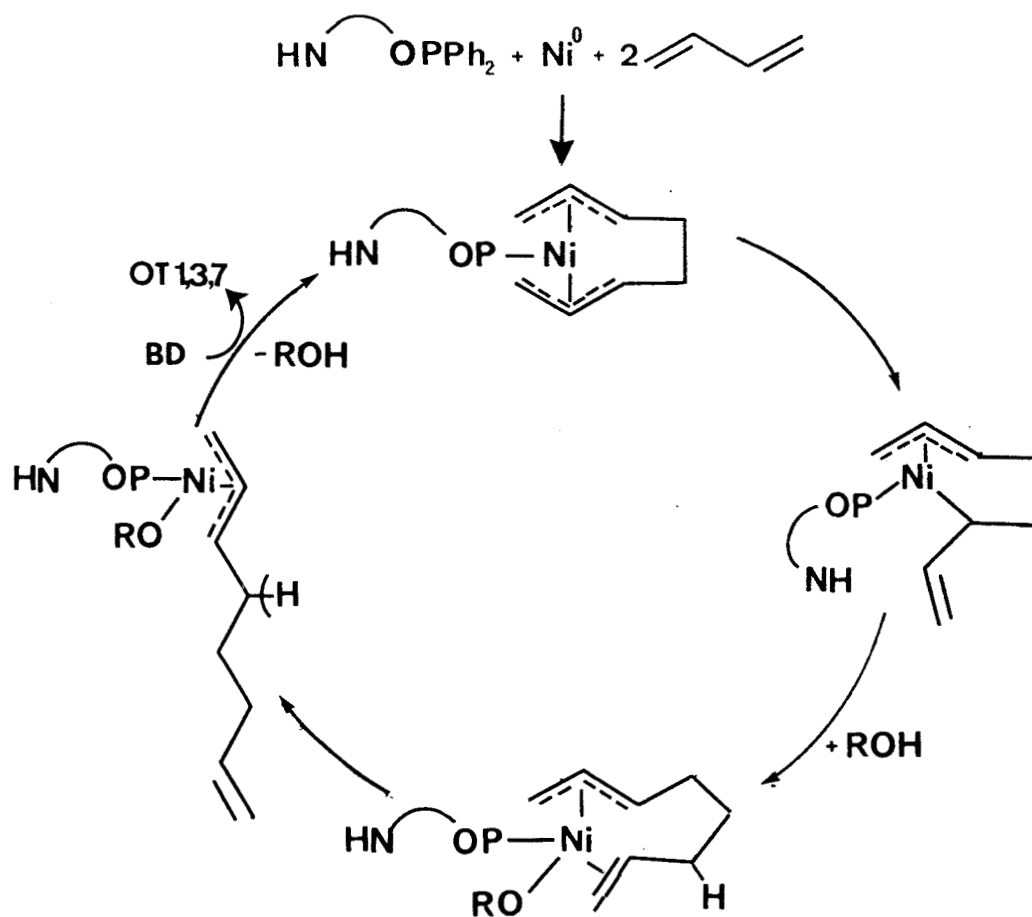
Un alcool secondaire volumineux, tel l'isopropanol gênant la coordination de l'alcool sur le nickel, oblige la migration de l'hydrogène en C⁸ et conduit à l'octatriène-1,3,6.

2. 2. Mécanisme réactionnel.

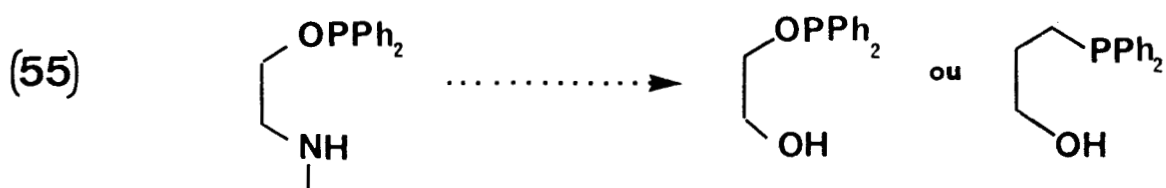
Le schéma XIII décrit ce mécanisme réactionnel en accord avec celui de la littérature. Il apparaît que le rôle de l'alcool est similaire à celui de l'amine secondaire lors de l'obtention sélective de l'octatriène-1,3,6



Schéma XIII: Synthèse sélective de l'octatriène-1,3,7 par le système Ni^0 -ligandNH-MeOH.



Sur la base de ces résultats, nous avons donc cherché à synthétiser de nouveaux coordinats sélectifs possédant une fonction phosphinite ou phosphine et une fonction alcool primaire de structure semblable à l'EphosNH.



2. 3. Résultats expérimentaux-Discussion.

a) Synthèse de nouveaux coordinats dérivant des diols (1,2)

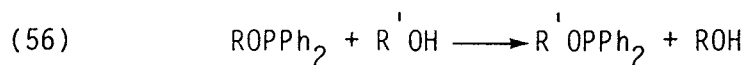
- Par réactions avec Ph_2PX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou NMe_2).

Nous avons constaté lors de ces réactions, une dégradation importante du milieu et la formation d'oxyde de phosphine.

- Par transphosphinylation

Dans l'étude de l'influence d'un alcool sur un coordinat AMPP, nous avons remarqué un phénomène d'échange entre un alcool et une fonction aminophosphine.

Ce type de réaction a été utilisé par ces synthèses.



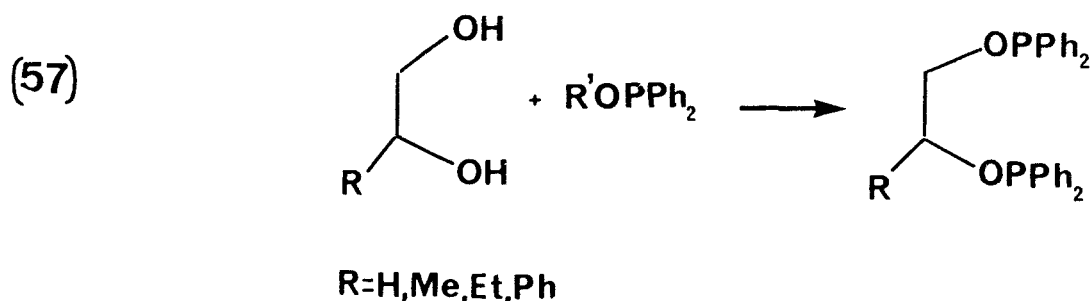
Le tableau XII suivant montre les résultats obtenus.

Tableau XII: alcoolyse d'un phosphinite

	CH_3OPPh_2	Pr^iOPPh_2	Bu^tOPPh_2
Alcool I ^e	+	+	décomposition
Alcool II ^e	+	+	décomposition
Alcool III ^e	-	-	

Les réactions d'échanges ont été suivi par RMN³¹P

Nous avons constaté que la différence de réactivité des alcools I^e ou II^e sont trop faible pour synthétiser sélectivement un coordinat phosphinite-alcool.



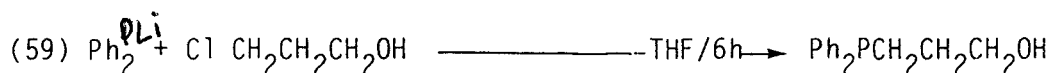
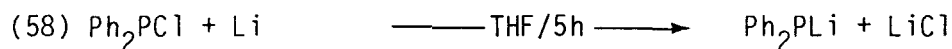
A plus basse température, ces réactions ne s'effectuent pas.

b) Catalyse : dimérisation du butadiène

Ce type de coordinat diphénylphosphinite éthane glycol substitué conduit aux cyclooligomères COD-1,5 et COT-1,5,9 et en présence de méthanol à l'octatriène-1,3,7.

c) La synthèse du diphénylphosphino-3-propanol

Les résultats obtenus par Beger⁽¹⁸⁾ ont montré qu'une phosphine simple (PBU₃) en présence d'alcool conduisait à l'octatriène-1,3,7. De ce fait nous avons synthétisé le diphénylphosphino-3-propanol.



Les résultats obtenus lors de la dimérisation du butadiène sans alcool sont consignés dans le tableau XIII et comparé avec ceux de Beger.

Tableau XIII: Dimérisation du butadiène en utilisant un coordinat de type phosphino-alcool.

Ni : L = 1 : 1

Coordinat	MeOH	T°C	t(h)	%conv.	MVCP	OT-1,3,7	VCH-1,4	COD-1,5
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	60	9	65	10	30	40	20
$\text{PBU}_3^{(18)}$	50	80	1	98	-	73	10	7

La réactivité et la sélectivité de ce système est très inférieure à celle de Beger mais il apparaît que l'on obtient un système de sélectivité non nulle en OT-1,3,7 ; ce qui constitue une voie de synthèse de coordinat phosphine-alcool.

2. 4. Conclusion

Une étude plus complète de l'influence des substituants sur la réaction de transphosphylation des diols (1,2) devrait permettre la synthèse de coordinat phosphinite-OH.

Les synthèses de coordinats phosphine-OH avec des substituants portés par le phosphore moins volumineux et un nombre de carbone de la chaîne différent pourrait améliorer la sélectivité en octatriène-1,3,7

Ces deux types de coordinat devraient être ainsi une voie d'obtention sélective de l'octatriène-1,3,7 par dimérisation du butadiène sans la présence d'un cocatalyseur.

3. Synthèse du méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane

3. 1. Introduction

Les réactions de dimérisations du butadiène par des systèmes Ni⁰-Ephos en présence d'alcool conduisent à la formation d'un nouveau cyclodimère, le méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane (MVCP-1,2)⁽⁴⁾.

Ce type de réaction est spécifique à l'Ephos, un coordinat bidentate tel la ProNOP conduit avec un système similaire à l'octatriène-1,3,7.

Le tableau XIV suivant récapitule les différentes voies de synthèse du MVCP-1,2.

Tableau XIV: Synthèse sélective du MVCP-1,2

Système	ROH	T°C	t(h)	%Conv.	MVCP	OT-1,3,7	OT-1,3,6	Cyclodimères
Ni ⁰ /Ephos	MeOH	60	10	75	49	27	-	17
Ni ⁰ /ProNOP	MeOH	60	60	85	9,5	68,5	-	6
Ni(acac) ₂ / P(NMe ₂) ₃ /BuLi	MeOH	nd	10	12,8	60	-	13	-
NiCl ₂ / P(NMe ₂) ₃ /BuLi	PhCH ₂ OH	nd	20	11,5	85	11	-	-
(PBu ₃) ₂ NiBr ₂ / BuLi	MeOH	60	3	70	90	nd	nd	nd

Cyclodimères =VCH-1,4, COD-1,5

Les systèmes de Beger⁽¹⁸⁾ sont très sensibles aux conditions de réaction. Les meilleurs résultats ont été obtenus par KIJI⁽³¹⁻³⁴⁾.

Dans notre cas, nous avons cherché à comprendre l'influence de l'alcool sur le coordinat AMPP(Ephos) ainsi que de synthétiser de nouveaux coordinats sélectifs en MVCP-1,2.

3. 2. Résultats expérimentaux-Discussion.

a) Etudes préliminaires.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration en alcool et sa nature sur la sélectivité de la réaction.

Tableau XV: Influence de l'alcool sur l'orientation de la réaction

Ni° : Ephos : BD = 1 : 1 :60-80 ; 60°C

Alcool ROH/Ni	t(h)	%conv.	MVCP	OT-1,3,7	OT-1,3,6	VCH	COD	Téломères	
	0	80	75	5	-	12	75	13	-
	12	80	90	41	23	26	5	2	2
MeOH	50	10	75	49	27	17	-	-	6
	100	12	70	45	25	16	-	-	13
	150	10	50	50	22	5	-	-	18
EtOH	50	10	70	12	-	80	8	-	-
PrOH	50	7	60	-	-	75	-	-	25

Les meilleures conditions de sélectivité ont été obtenues avec un alcool primaire et un rapport ROH/Ni=50.

L'augmentation de la quantité de méthanol entraîne la formation d'alkoxytélomères et affecte le taux de conversion.

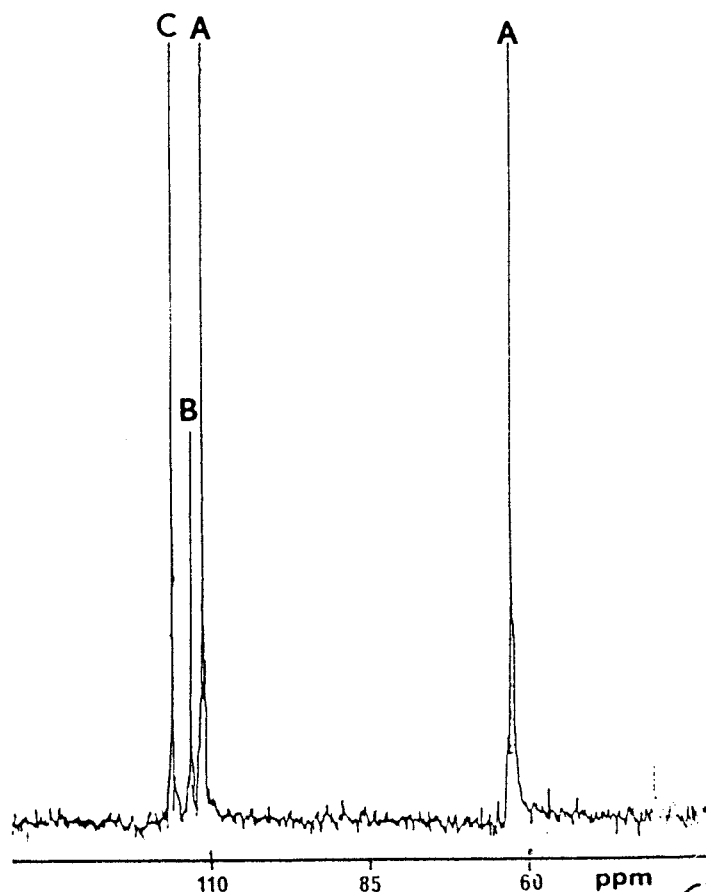
Un alcool encombré tel l'isopropanol, donne sélectivement l'octatriène-1,3,6.

Pour mieux cerner ce phénomène de la formation sélective du MVCP-1,2, et définir les paramètres influençant cette réaction, nous avons analysés un milieu Ephos-MeOH par spectroscopie RMN³¹P. (figure 6).

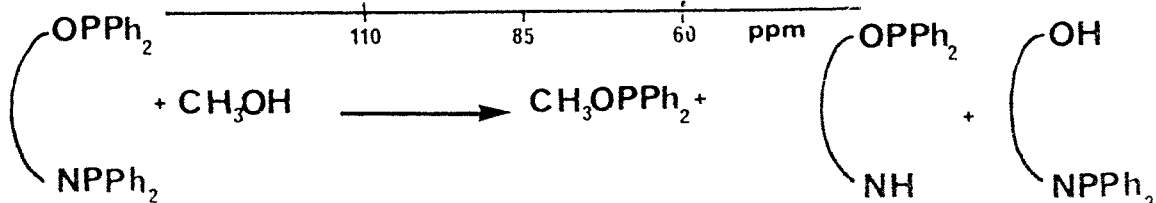
L'alcoolyse de la fonction aminophosphine conduit à la formation d'un ligandNH.

Figure 6: Spectre RMN³¹P du mélange Ephos-MeOH=1 : 50, 60°C, 3h.

A=Ephos, B=EphosNH, C=CH₃OPPh₂



(60)



L'élargissement du pic correspondant au signal (P-N) $\delta_p=63,5\text{ppm}$ provient peut-être de la formation d'un coordinat $\text{Ph}_2\text{PN} \curvearrowright \text{OH}$.

b) Catalyse : Cyclodimérisation du butadiène.

L'octatriène-1,3,6 est dû à la présence du coordinat NH , ce même coordinat et l'oxydiphénylphosphinite en présence d'alcool conduit à la formation de l'octatriène-1,3,7. Le VCH 1,4 présent en faible quantité (<1%) est dû essentiellement au coordinat AMPP seul.

Les paramètres susceptibles d'orienter sélectivement les réactions sont les suivantes:

- le nombre de coordinat autour du Nickel
- la nature des coordinats
- la nature du cocatalyseur
- la nature du substituant sur la structure Ephos

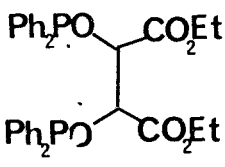
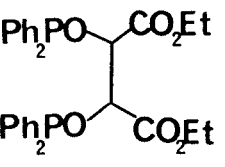
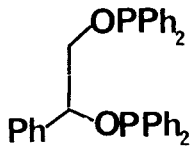
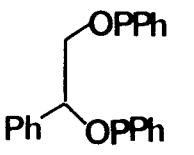
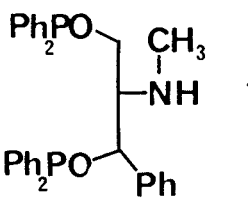
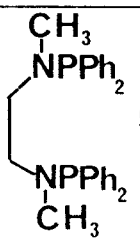
c) Synthèse de nouveaux coordinats

La plupart des coordinats du tableau XVI ont été synthétisés, par les méthodes décrites dans le chapitre précédent.

Les coordinats $\text{Ph}_2\text{PN} \curvearrowright \text{OH}$ n'ont pu être synthétisés du fait de la réactivité très importante de la fonction alcool envers les réactifs de phosphinylation classique.

La fragilité de la liaison (N-P) empêche d'utiliser les méthodes de protection classique.

Tableau XVI: Synthèse de MVCP-1,2 ; Ni : L : BD = 1 : 1 : 60 - 80

Coordinats	MeOH	T°C	t(h)	% Conv.	MVCP	VCH	COD	CDT	OT-136	OT-137
	-	60	5	80	3	21	26	50	-	-
	50	60	17	50	45	12	-	-	4	39
	-	60	6	85	-	-	30	70	-	-
	50	60	15	50	-	-	-	-	-	70
	-	40	11	60	25	45	30	-	-	-
	50	60	2	50	-	-	-	51	22,6	26,6
CH ₃ OPPh ₂ + EphosNH	50	60	1	85	10	-	-	-	4	86

Les essais consignés dans le chapitre précédent ont montré que la nature de l'alcool, primaire ou benzylique, n'influe pas sur l'orientation de la réaction.

Un coordinat bis aminodiphénylphosphine conduit en présence de méthanol à l'octatriène-1,3,7.

Le résultat le plus intéressant provient du diphénylphosphiniteNH substitué par un groupe phényle (25 % de MVCP) sans cocatalyseur ZH mais ces sélectivités sont plus faibles que celles obtenues avec les systèmes Ephos-MeOH (50%) ou le diphénylphosphinite dérivant du diacide tartrate-MeOH (45 %). L'influence du substituant phényle porté par le carbone en α de la fonction phosphinite des coordinats, Ephos et diphénylphosphiniteNH, n'a pas encore été définie.

3. 3. Conclusion

La synthèse d'un coordinat $\text{Ph}_2\text{PN} \overset{\text{OH}}{\curvearrowright}$ devrait apporter des renseignements complémentaires sur le rôle joué par un coordinat aminophosphine-alcool dans l'orientation de la réaction. Il semble que les coordinats bidentates possédant une fonction donneur d'hydrogène provenant d'un alcool devraient être sélectifs en MVCP-1,2.

CONCLUSION GENERALE

Bien que la synthèse de complexes organométalliques pouvant intervenir directement dans le cycle catalytique, octadienylnickel-ligand ou hydridonickel, n'a pas donné les résultats attendus, nous avons démontré que dans la dimérisation linéaire du butadiène en octatriène-1,3,6, par l'utilisation de $\text{Co}(\text{ND})$ et de butadiène_6 , l'hydrogène provenant du $\text{Co}(\text{ND})$ s'additionnait sur le groupe méthyle terminal de l'octatriène-1,3,6. Ces résultats confirment l'hypothèse mécanistique que nous avons formulé.

La dimérisation linéaire du butadiène par des coordinats aminophosphinites AMP en présence d'alcool conduit à la formation sélective de l'octatriène-1,3,7. La nature du $\text{Co}(\text{ND})$, phosphinite ou aminophosphine n'influe pas sur l'orientation de la réaction. La synthèse de nouveaux coordinats phosphines-alcool plus abordables que les coordinats phosphinites-alcool étudiés dans ce mémoire, devrait permettre d'améliorer la sélectivité en cet octatriène-1,3,7.

L'étude des paramètres orientant la cyclodimérisation du butadiène en méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane a permis de définir une structure de $\text{Co}(\text{ND})$ partiellement sélectif en ce cyclodimère. Les coordinats bidentates possédant une fonction donneur d'hydrogène pourraient servir de base à de futures études. Dans ce contexte, il serait intéressant de synthétiser sélectivement le méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane optiquement actif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

1. Rampe

La synthèse des catalyseurs organométalliques, des coordinats, la charge des réacteurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide et d'une ligne à gaz neutre (Argon ou Azote), (Annexe 1.).

2. Réacteur

Les tests catalytiques sont effectués dans un tube réactionnel en verre pouvant supporter une pression de plusieurs bars. L'étanchéité est assurée par un joint torique en téflon. Une tubulure latérale permet le dégazage et la mise sous atmosphère inerte du réacteur. L'agitation est assurée par un barreau aimanté et la température maintenue constante par un bain thermostaté à circulation d'eau ($20^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$).

Les complexes organométalliques sont préparés dans un réacteur en verre à double enveloppe pourvu d'une arrivée d'azote et d'une agitation magnétique.

Un cryostat à circulation d'isopropanol permet de maintenir la basse température ($-80^{\circ}\text{C} < T < 10^{\circ}\text{C}$).

3. Les Solvants

Après déperoxydation par passage sur alumine basique WOELM super-activée, les solvants sont distillés sur des agents desséchants sous atmosphère inerte.

Les solvants apolaires (benzène, toluène) sont distillés sur CaH_2 .

Les solvants polaires aprotiques sont séchés sur CaCl_2 puis distillés sur fils de sodium.

Les solvants polaires protiques (alcools) sont préparés par distillation magnésienne.

4. Les coordinats

Les précurseurs des coordinats sont en général utilisés sans prétraitement.

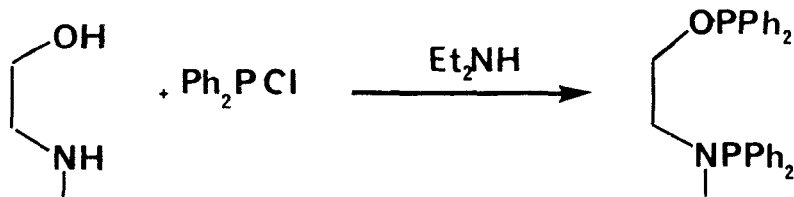
Les aminoalcools naturels peuvent être séchés par entraînement azéotropique en solution toluéniques ou purifiés par formation d'un sel d'ammonium quaternaire.

Les alcools sont purifiés par distillation magnésienne.

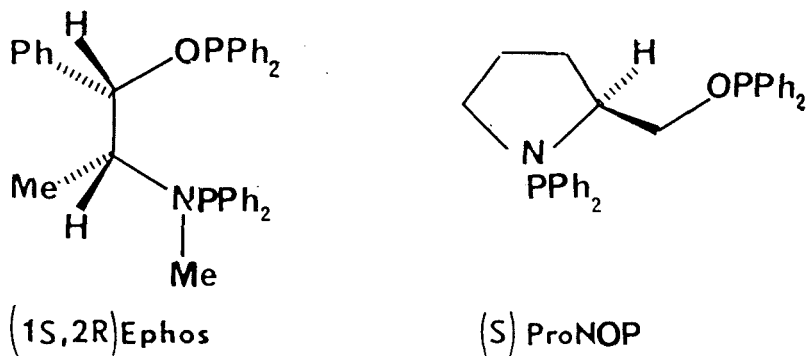
Le chlorodiphénylphosphine (PPh_2Cl) est obtenue par distillation sous vide poussé.

4. 1. Les aminophosphine phosphinites mixtes AMPP

Ces coordinats chiraux sont synthétisés en une seule étape à partir des alcools naturels, par réactions avec la chlorodiphényl phosphine (Ph_2PCl).



Nous avons synthétisé des ligands aminophosphine-phosphinites mixtes dérivés de la D(+) Ephédrine, conduisant à l'Ephos et de la S(+) Proline donnant la S ProNOP.



Dans un ballon sous azote, on dissout 0,025 moles d'aminoalcool dans 100ml de toluène anhydre, on ajoute 0,050 moles de diéthylamine.

Sous agitation à 0°C, on additionne goutte à goutte 0,050 moles de Ph_2PCl diluées dans 50ml de toluène anhydre.

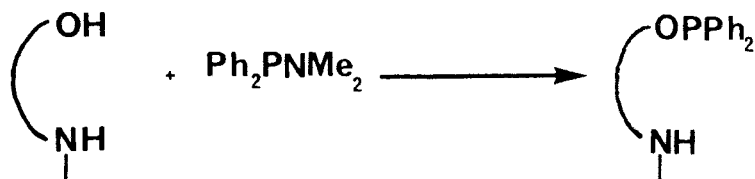
Après agitation à température ambiante pendant 12 heures, on filtre le précipité de chlorhydrate formé puis on élimine le solvant.

L'analyse RMN³¹P met en évidence des impuretés dues à l'oxydation des fonctions phosphinites. Celles-ci sont éliminées par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange d'acétate d'éthyle et de diéthylamine dans le rapport 98/2.

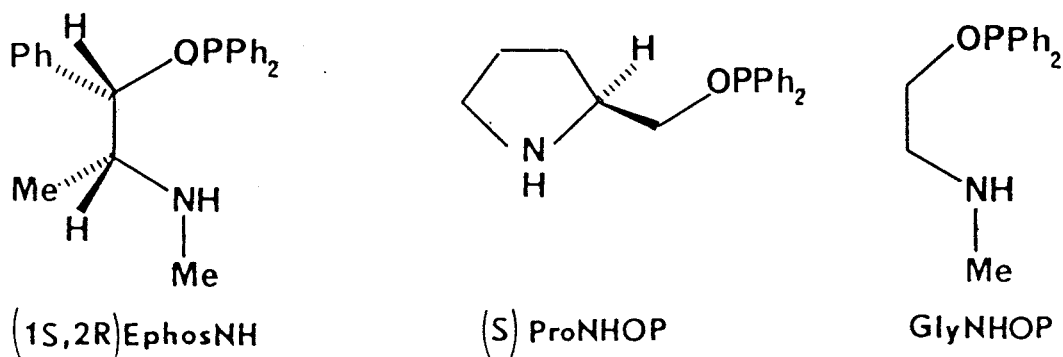
4. 2. Les aminophosphinites AMP: "ligandNH"

Ce coordinat est obtenu par l'action de la diméthylamino diphénylphosphine (Ph_2PNMe_2) sur l'aminoalcool. le diméthylaminodiphénylphosphine est préparé par réaction à -10°C de la chlorodiphénylphosphine sur la diéthylamine.

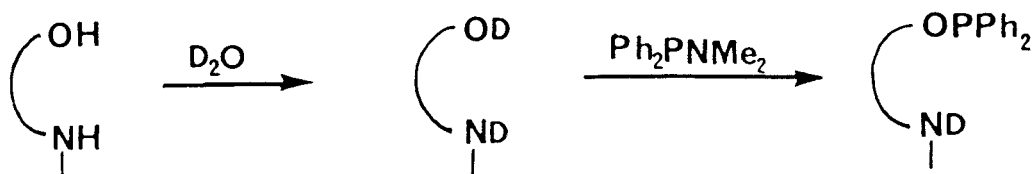
La faible réactivité de Ph_2PNMe_2 sur la fonction amine secondaire permet de conserver l'hydrogène qui sera libéré dans le milieu réactionnel lors de la dimérisation linéaire.



Les coordinats optiquement actifs ou non sont dérivés de la D(+) Ephédrine, la S Proline ou la N méthyl éthanol amine.



Le coordiat deutéré est obtenu par échange d'hydrogène-deutérium sur l'éphédrine puis la phosphinylation s'effectue comme pour un coordiat NH



a) La diméthylamino diphenylphosphine Ph_2PNMe_2 .

Dans un ballon sous azote refroidi à -10°C , 100ml (1,5 moles) de diméthylamine sont dissous dans 150ml d'éther anhydre. Sous agitation, on ajoute goutte à goutte 48,2g (0,22 moles) de Ph_2PCl dissous dans 150ml d'éther anhydre. La solution est ramenée à température ambiante et est agitée pendant 2 heures. Le chlorhydrate formé est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'éther anhydre. Le solvant est éliminé du filtrat sous vide poussé.

Le Ph_2PNMe_2 est distillé sous vide puis stocké sous atmosphère inerte.

$$\text{Eb}_{0,1\text{mmHg}} = 125-130^\circ\text{C} \quad \text{RMN}^{31}\text{P} = 65\text{ppm}/\text{H}_3\text{PO}_4$$

b) Les coordinats aminophosphinite AMP

Dans un ballon sous azote, 0,043 moles d' aminoalcool sont dissoutes dans 25ml de toluène anhydre. On ajoute à cette solution 9,70g (0,043 moles) de Ph_2PNMe_2 dissous dans 25ml de toluène.

On porte le mélange à reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux de diéthylamine (environ 15 heures).

Le solvant est éliminé sous vide poussé. Une purification ultérieure peut être nécessaire et se fait par chromatographie sur gel de silice.

Les spectres RMN^1H , ^{13}C , ^{31}P sont reportés en annexes.

c) Le coordinat EphosND

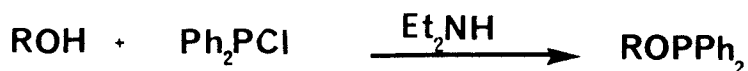
Dans un ballon sous azote, 8g d'Ephédrine sont dissous dans 20 ml de benzène anhydre. On ajoute 10ml de D_2O puis on porte à ébullition pendant 1 heure. On laisse décanter la solution, on élimine la fraction aqueuse ($\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) et l'opération est recommencée deux fois. La réaction d'échange est suivie par RMN^1H .

On distille l'azéotrope benzène / D_2O puis le solvant est éliminé sous vide poussé.

Cette Ephédrine " D_2 " est phosphorylé suivant le processus décrit en (4. 2. b).

4. 3. Les coordinats oxydiphénylphosphine alkyle.

Les coordinats diphénylphosphinites (ROPPh_2) sont obtenus par l'action de Ph_2PCl sur les alcools purifiés par distillation magnésienne.

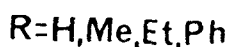
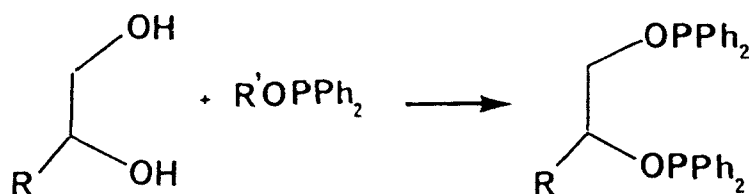


Les alcools utilisé sont le méthanol, l'isopropanol et le tertio-butanol conduisant aux oxydiphénylphosphine méthane, 2 propane et 2 méthyl 2 propane.

La méthode utilisé est semblable à celle de l'Ephos (4. 1.).

4. 4. Les coordinats bis (diphénylphosphinite)

Les coordinats sont obtenus par transphosphinylation entre un alkydiphénylphosphinite et un diol (1,2).



Dans un ballon sous azote, 0,05 moles de diol (1,2) sont dissoutes dans 25ml de toluène anhydre, 0,05 (1/1) à 0,1 moles (1/2) d'oxydiphénylphosphinite (CH_3OPPh_2) dissoutes dans 25ml de toluène sont ajoutées dans le mélange. On porte le mélange à ébullition.

La durée de réaction est déterminée par le spectre RMN³¹P obtenue et varie de 12 à 24h.

On élimine le toluène sous vide.

RMN³¹P des bis diphénylphosphinites sont reportés en annexes.

4. 5. Le diphénylphosphine-3-propanol.

Ce coordinat est préparé par réaction d'un sel de diphénylphosphine lithium sur le chloro-3-propanol.



Dans un ballon sous azote, 12,95g (0,058 moles) de chlorodiphénylphosphine sont dissous dans 50ml de THF anhydre, 2,05g (0,29 moles) de lithium métallique coupé en rondelles sont ajoutés à ce mélange. On porte à reflux, pendant 5 heures, la solution se colore en rouge.

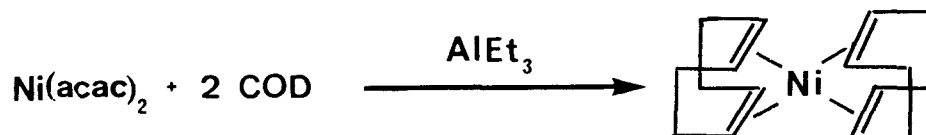
Dans une solution contenant 3,84g (0,040 moles) de chloropropanol dissous dans 50 cm² THF anhydre, on ajoute après filtration le sel de diphénylphosphine lithium. Après 6 heures d'agitation, on ajoute une quantité double d'eau que de LiCl formé, on sépare les deux fractions par décantation, extraction, élimination du solvant sous vide.

5. Les complexes organométalliques

Les complexes organométalliques mis en oeuvre dans les réactions de dimérisation résultent de l'association du nickel zérovalent avec des coordinats donneur d'électrons.

5. 1. Préparation du bis cyclooctadiène-1,5 nickel

La principale source de nickel zérovalent utilisé provient de l'association du nickel avec deux molécules de cyclooctadiène-1,5. Il est synthétisé par réduction par des composés aluminiques (AlEt₃, AlEt₂Cl) ou métallique (Mn) sur des sels de nickel^{II} en présence de cyclooctadiène-1,5.



5. 2. Préparation de l'acétylacétonate de nickel anhydre

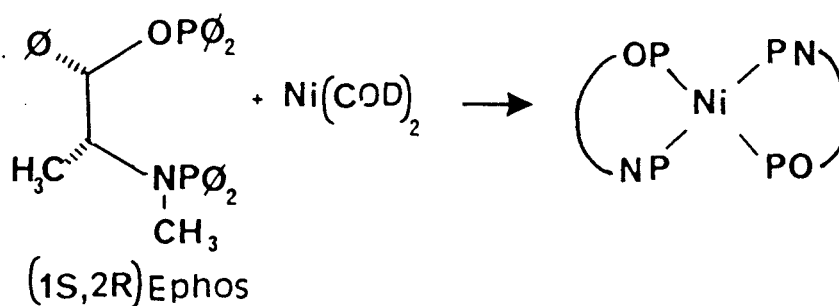
Dans un ballon muni d'une colonne à distillation azéotropique et d'une arrivée d'azote, on dissous 15g (0,058 moles) de Ni(acac)₂ dans 250 ml de toluène anhydre. La solution est portée à reflux pendant 12 heures. On observe une dissolution totale du sel de nickel à chaud (coloration verte foncée). L'azéotrope eau-toluène (85°C) est éliminé ainsi que les 2/3 du solvant. Le produit anhydre est cristallisé dans un bain de glace+sel puis filtré sous atmosphère anhydre et séché sous vide poussé.

5. 3. Le bis cyclooctadiène-1,5 nickel

Dans un tricol sous azote, on dissous 15g (0,058 moles) d'acétylacétonate de nickel anhydre dans 90 ml de toluène anhydre. On y ajoute 35 ml (0,29 moles) de cyclooctadiène-1,5 puis après refroidissement (-10°C), 2g (0,04 moles) de butadiène-1,3. Une solution contenant 16 ml (0,116 moles) de trialkylaluminium (AlEt₃) dilué dans 30ml de toluène est ajoutée goutte à goutte. Après agitation pendant 2 heures, la solution brune contient le précipite jaune de Ni(COD)₂. Après décantation et élimination du solvant, on lave plusieurs fois le précipite avec du toluène froid puis à l'éther froid. Le produit peut être éventuellement cristallisé dans un mélange de toluène-cyclooctadiène-1,5 (90/10), Rdt=70%.

5. 4. Le complexe Ni(Ephos)₂

Ce complexe a été préparé par association de deux molécules de coordinat Ephos phényl-1-oxydiphénylphosphino-1 Nméthylamino-2-méthyl-2-éthane et du Ni(COD)₂



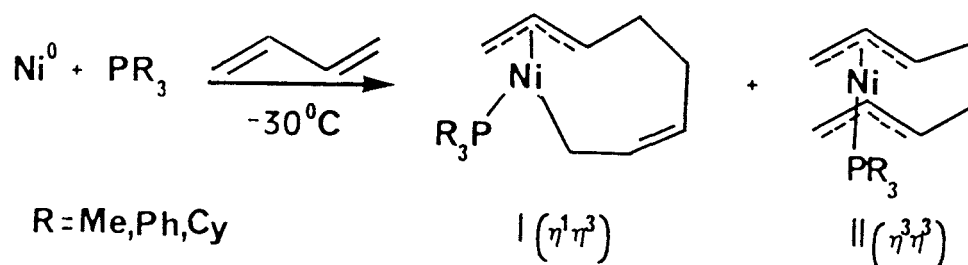
Dans un ballon sous azote, on introduit 5g (0,018 moles) de Ni(COD)₂ dissous dans 50ml de toluène. Une solution contenant 19,18g (0,036 moles) d'Ephos dilué dans 50ml de toluène est ajoutée goutte à goutte. Après agitation pendant 12 heures à 0° ambiante, le produit est laissé cristallisé à -30°C, puis filtré, lavé au toluène et séché sous vide poussé Rdt=90%.

5. 5. Le bis (diphénylphosphinoéthane) nickel⁽⁴⁶⁾

Le complexe a été préparé par action du diphénylphosphinoéthane sur le nickelcyclooctadiène-1,5.

5. 8. Les complexes $(\eta^1 \eta^3)$ et $(\eta^3 \eta^3)$ octadiènyl nickel-triphénylphosphine

A basse température, ces complexes sont formés par réaction du butadiène avec les système Ni(COD)₂-ligand.



Dans un réacteur en verre sous atmosphère vide, refroidit à -30°C , on introduit 3g (0,011 moles) de Ni(COD)₂ dilué dans 50ml de butadiène. Une solution contenant 2,88g (0,011 moles) de triphénylphosphine diluée dans 20ml de butadiène liquéfié à -30°C et ajouté goutte à goutte.

Après agitation pendant 12 heures à -30°C , un précipité jaune se forme. Il est filtré à froid puis lavé plusieurs fois avec 20ml pentane froid, puis séché sous vide poussé.

Le précipité jaune orange et un mélange des deux formes:

$(\eta^3 \eta^3)$ et $(\eta^1 \eta^3)$ octadiènyl nickel-triphénylphosphine.

Rdt=90%.

5. 9. Les complexes organométalliques non isolés

Les essais entrepris pour la synthèse des complexes NiLCOD et NiL₂COD ont été effectués procédé suivant la méthode 5. 3. à basse température (-30°C). Ceux concernant les complexes $(\eta^3 \eta^3 \text{C}_8\text{H}_{12})$ NiL suivant la méthode 5. 7. et les hydrido-nickel avec des acides tel HBF₄, AlCl₃+HCl, à des températures variables (-80 à 0°C) suivant la méthode 5. 5.

Tous ces essais sont soldés par des échecs.

Réactions catalytiques

1. Dimérisation linéaire du butadiène sans cocatalyseur

Dans un tube réactionnel en verre équipé d'un bouchon torique en teflon, 1,4 moles de bis cyclooctadiène-1,5 nickel sont dissoutes dans 5cm³ de toluène anhydre sous atmosphère inerte.

Dans un tube de Schlenck, on introduit 1,4 mmoles de coordinat 2g d'étalon interne (heptane) dilué dans 5cm³ de toluène anhydre et après refroidissement 86 mmoles de butadiène.

Cette solution est introduite par l'intermédiaire d'un tube de transfert dans le tube réactionnel froid. Après fermeture du bouchon, on place ce mélange dans un bain thermostaté. L'agitation étant assurée par un barreau aimanté.

Des prises d'échantillons sont effectués régulièrement après refroidissement du mélange réactionnel.

En fin de réaction, le mélange est filtré sur silice, on récupère la solution incolore contenant les dimères linéaires. La séparation des divers composés se fait par distillation puis par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Dans des manipulations concernant le butadiène deutéré et le coordinat EphosND. Nous avons utilisé comme solvant de réaction, le pentane facilement éliminé par distillation. Le cyclooctadiène provenant du Ni(COD)₂ est utilisé comme étalon interne.

2. Dimérisation avec cocatalyseur

Le mode opératoire est sensiblement identique au butane, le cocatalyseur pesé précisément est introduit dans le tube réactionnel froid après le transfert du mélange coordinat-heptane.

Analyses

1. Analyses du mélange réactionnel

L'analyse des cyclodimères, dimères linéaires est effectuée par chromatographie phase gazeuse sur un chromatographe GIRDEZ 030 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne est une colonne capillaire de 50m de longueur garnie de carbowax 20M. Les conditions sont les suivantes :

- température du four : 90°C à 110°C.
- température injecteur, détecteur : 200°C.
- Gaz vecteur N_2 , pression d'entrée 1 bar, diviseur d'entrée 100.

La composition massique des différents mélanges sont calculées directement par un intégrateur calculateur INTERSMAT ICR 1B. Les sélectivités en produits ainsi que le taux de conversion sont calculés à l'aide d'un étalonnage préalablement effectué pour chaque produits ; référence heptane.

2. Traitement du mélange réactionnel

Le mélange réactionnel est filtré sur silice pour éliminer le catalyseur puis distillé sur colonne vigreux pour supprimer le diène non converti et une partie du toluène.

Un seconde distillation sur colonne à bande tournante permet d'obtenir une solution concentrée en les différents dimères.

La séparation de ces dimères se fait par chromatographie préparative en phase gazeuse sur un appareil AEROGRAPH (AUTOPREP A700) équipé de colonnes remplies de 3m de longueurs et de 3/8 de diamètre. Les conditions sont les suivantes :

- température du four : 30°C-110°C
- débit H_2 : 50-100cm³/mm
- colonnes utilisées : SE 30 (100°C)
: Reoplex 400 (80-110°C)
: BB' oxopropionitrile (30°C)

3. Résonance Magnétique Nucléaire

Les ligands, les complexes organométalliques, le produits de réaction ont été caractérisés par RMN¹H, ¹³C, ³¹P sur un appareil de type BRUKER WP80 avec coffret de régulation de température BRUKER BVT 1000.

Les produits obtenus avec les système EphosND et butadiène hexa-deutééré ont été caractérisés par RMN²D, ¹H sur un appareil BRUKER AM 400.

4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres I.R ont été tirés sur un appareil Rerkin Elmer type 683-PE 3500 DATA STATION.

5. Spectromètre de masse

Les spectres de masse ont été obtenus par un spectromètre de masse R-10-10, contrôlé par un système DPP8M.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

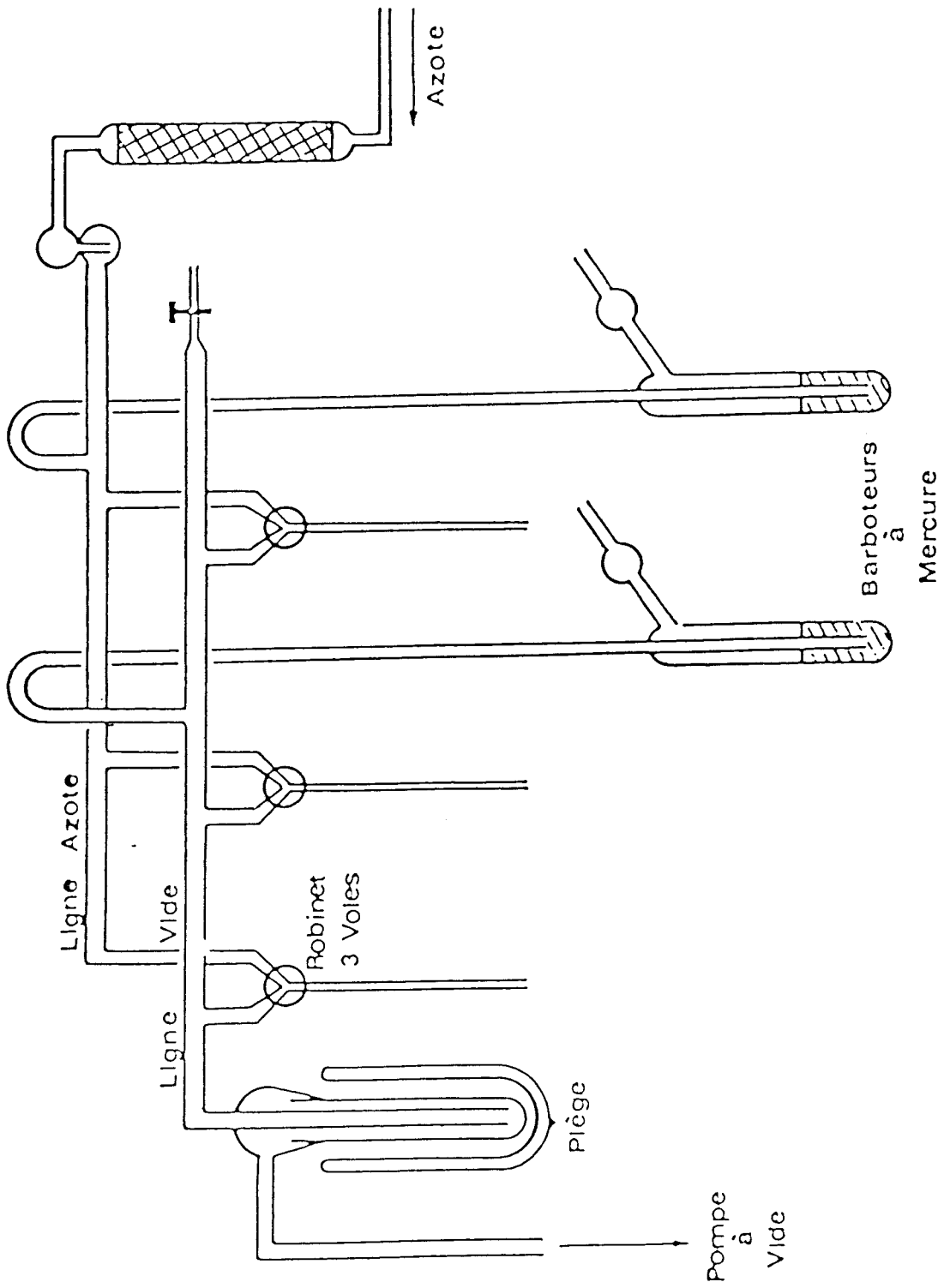
- 1 - H.W.B. REED ; J. Chem. Soc., 685 (1951).
- 2 - G. WILKE ; Angew Chem., 72, 581 (1960).
- 3 - P. DENIS, A. MORTREUX, F. PETIT ; J. Org. Chem., 49, (26), 5275 (1984).
- 4 - P. DENIS, Thèse Docteur Ingénieur, Lille I (1985).
- 5 - J. BEGER, C. DUSCHEK, H. FULLBIER, W. GAUBE ; J. Prakt. Chem., 316 (1), 43 (1974).
- 6 - P. HEIMBACH ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7, 882 (1968).
- 7 - N. YAMAZAKI, T. OHTA ; Polym J., 4, 616 (1973).
- 8 - C.U. PITTMAN. JR, R.L. SMITH ; J. Amer. Chem. Soc., 97, 341 (1975).
- 9 - N.J. RICHTER ; J. Mol. Cat (1985).
- 10 - H. TAKAHASHI, S. TAI, M. YAMAGUCHI ; J. Org. Chem., 30, 1661 (1965).
- 11 - S. TANAKA, K. MABUCHI, N. SHIMAZAKI ; J. Org. Chem., 29, 1626 (1964).
- 12 - S. OTSUKA, K. TAKETOMI ; Eur. Polym. J., 2, 289 (1966).
- 13 - G. NATTA, U. GIANNINI, P. PINO ; Chem. Ind. (Milan) 47, 524 (1965).
- 14 - J. ANDERSON, E.L. JENNER ; J. Amer. Chem. Soc., 87, 5638 (1965).
- 15 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. MAGIHARA ; Tetrahedron Lett., 2541 (1967).
- 16 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. MAGIHARA ; Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 454 (1968).
- 17 - E.J. SMUTNY, H. CHUNG ; Sym. Hom. Catal. Réac. Organomet. Sub. Am. Chem. Soc., B112 (1969).

- 18 - J. BEGER, C. DUSCHEK, H. FULLBIER, W. GAUBE ; J. Prakt. Chem., 316, 26 (1974).
- 19 - H. MULLER, D. WITTENBERG, H. SEIBT, E. SCHARF ; Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 4, 327 (1965).
- 20 - J. BEGER, C. DUSCHEK, H. FULLBIER ; J. Prakt. Chem., 315, 1077 (1973).
- 21 - A. MUSCO ; J. Mol. Catal., 1, 443 (1976).
- 22 - A.D. JOSEY ; J. Org. Chem., 39, 139 (1974).
- 23 - J. MOCHIDA, S. YVASA, T. SEIYANA ; J. Catal., 41, 101 (1976).
- 24 - H.B. JONASSEN, R.I. STEARNS, J. KENTTAMAA, D.W. MOORE, A.G. WITTAKER ; J. Am. Chem. Soc., 80, 2586 (1958).
- 25 - J. SMUTNY, H. CHUNG ; Ann. N. Y. Acad. Sci., 214, 125 (1973).
- 26 - P. ROFFIA, F. CONTI, G. GREGORIO ; Réac. Kin. Cat. Lett., 1, (2) 129 (1974).
- 27 - P.W. JOLLY, R. MYNOTT ; Organometallics, 5, 476 (1986).
- 28 - R. BENN, P.W. JOLLY, R. MYNOTT, B. RASPEL, G. SCHENKER, KP. SCHICK, G. SCHROTH ; Organometallics, 4, 1945 (1985).
- 29 - W. BRENNER, P. HEIMBACH, H. HEY, E.W. MULLER. Liebigs Ann. Chem., 727, 161 (1969).
- 30 - W. BRENNER, P. HEIMBACH, H. HEY, E.W. MULLER. Liebigs Ann. Chem., 727, 143 (1969).
- 31 - J. KIJI, K. MASUI, J. FURUKAWA ; Tetrahedron Lett., 29, 2561 (1970).
- 32 - J. KIJI, K. MASUI, J. FURUKAWA ; Bull. Chem. Soc. Jap., 44, (7) 1956 (1971).
- 33 - J. KIJI, K. MASUI, J. FURUKAWA ; Chem. Comm., 1310 (1970).
- 34 - J. KIJI, K. YAMAMOTO, S. MITANI ; Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 1791 (1973).
- 35 - J. FURUKAWA, J. KIJI, S. MITANI, S. YOSHIKAWA, Chem. Lett., 1211 (1972).

- 36 - P. HEIMBACH, W. BRENNER ; Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 6, 800 (1967).
- 37 - M.L.H. GREEN, T. SAITO ; Chem. Comm., 208 (1969).
- 38 - W. KEIM, B. HOFFMANN, R. LODEWICK, M. PEUCKERT, G. SCHMITT ; J. Mol. Cat.,6, 79 (1979).
- 39 - J. F. NIXON, A. PIDCOCK.
- 40 - Y. POTTIER ; D.E.A. Chimie Organique Lille I (1983).
- 41 - A. KARIM ; Thèse Doctorat d'Etat, Lille I (1986).
- 42 - R. BENN, B. BUSSEMEIER, S. HOLLE, P.W. JOLLY, R. MYNOTT, J. TKATCHENKO, G. WILKE ; J. Organomet. Chem., 279, 63 (1985).
- 43 - C. TOLMAN ; J. Am. Chem. Soc., 92 (14), 4217 (1970).
J. Am. Chem. Soc., 92 (23), 6777 (1970).
J. Am. Chem. Soc., 92 (23), 6786 (1970).
J. Am. Chem. Soc., 94 (9), 2994 (1972).
- 44 - TRANSITION. METAL. CHEMISTRY, M. Dekker, Inc. N.Y., 1, 111 (1965).
- 45 - W. KEIM ; J. Organometal. Chem., 8, 25 (1967).
- 46 - R.A. SCHUNN. Inorg. Chem., 9 (2) 3946 (1970).
- 47 - W.C. DRINKARD, D.R. EATON, J.P. BESSON, R.U. LINDSEY,
- 48 - R.A. SCHUNN. Inorg. Synth. Vol XIV.

ANNEXES

ANNEXE 1



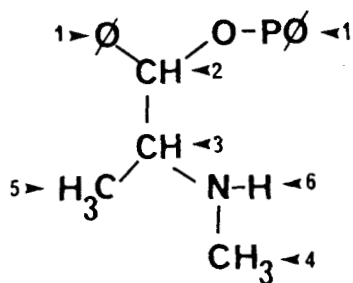
Rampe mixte "azote vide"

ANNEXE 2

Caractéristiques R.M.N. ^1H , ^{13}C , ^{31}P des coordinats

1) Les aminophosphinites (AMP)

- EphosNH



$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

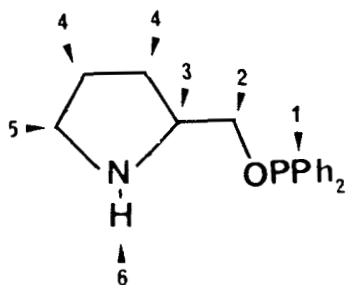
- (1) = 7-8 (m, 15H)
- (2) = 4,9 (q, 1H)
- (3) = 2,82(m, 1H)
- (4) = 2,23(s, 3H)
- (5) = 0,98(d, 3H)
- (6) = 1,59(1H)

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

- (1) = 127-132
- (2) = 84,1(d, $^2\text{J}=19,5\text{Hz}$)
- (3) = 60,7(d, $^3\text{J}=6,15\text{Hz}$)
- (4) = 33,7(s)
- (5) = 15,2(s)

$^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/H}_3\text{P}^{\text{O}}_4) : (\text{P-O}) = 113,5$

- PrONHOP



$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

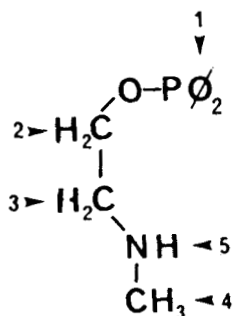
- (1) = 7-8(m, 10H)
- (2) = 3,7(m, 2H)
- (3) = 2,85(m, 1H)
- (4) = 1,70(m, 4H)
- (5) = 3,1(m, 2H)
- (6) = 1,70(1H)

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

- (1) = 128-133
- (2) = 71,6(d, $^2\text{J}=17,2\text{Hz}$)
- (3) = 58,7(d, $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$)
- (4) = 23,4-27,2(s)
- (5) = 49,3(s)

$^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/H}_3\text{P}^{\text{O}}_4) : (\text{P-O}) = 113,0$

- GlyNHOP



$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

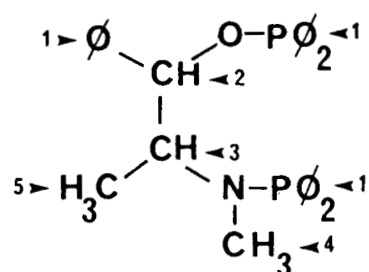
- (1) = 7-8(10H)
- (2) = 3,7(2H)
- (3) = 2,74(2H)
- (4) = 2,30(3H)
- (5) = 1,31(1H)

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ ppm/TMS})$

- (1) = 124-130
- (2) = 67,2(d, $^2\text{J}=17,1\text{Hz}$)
- (3) = 50,7(d, $^3\text{J}=7,4\text{Hz}$)
- (4) = 33,9(s)

2) Les aminophosphine-phosphinites mixtes

- Ephos



$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/TMS})$

(1) = 7,8 (m, 25H)

(2) = 4,95 (m, 1H)

(3) = 4,0 (m, 1H)

(4) = 2,3 (d, H)

(5) = 1,15 (d, 3H)

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/TMS})$

(1) = 129-134

(2) = 86,9 (d-d, $^2J=18,4\text{Hz}$,
 $^3J=10,5\text{Hz}$)

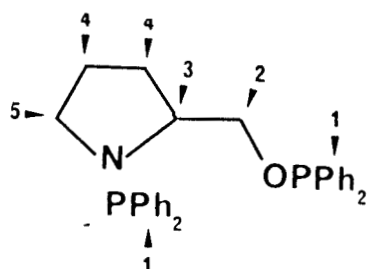
(3) = 65,8 (d-d, $^2J=37,9\text{Hz}$,
 $^3J=7,2\text{Hz}$)

(4) = 31,8 (d, $^2J=10\text{Hz}$)

(5) = 17,1 (d, $^2J=4,6\text{Hz}$)

$^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/TMS})$; (P-O) = 111,1
(P-N) = 63,8

- ProNOP



$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/TMS})$

(1) = 7-8 (m, 20H)

(2) = 3,3-4 (m, 2H)

(3) = 2,7 (m, 1H)

(4) = 1,5-2,1 (m, 4H)

(5) = 3,05 (m, 2H)

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/TMS})$

(1) = 128-133 (m)

(2) = 73,1 (d-d, $^2J=17,2\text{Hz}$;
 $^3J=5,7\text{Hz}$)

(3) = 63,8 (d-d, $^2J=19,3\text{Hz}$.
 $^3J=8,1\text{Hz}$)

(4) = 25,5-29,6 (d, $^2J=5,6\text{Hz}$)

(5) = 47,2 (d, $^2J=9\text{Hz}$)

$^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/H}_3\text{PO}_4)$: (P-O) = 108,8
(P-N) = 46,6

3) Les oxydiphénylphosphinite-alkyles

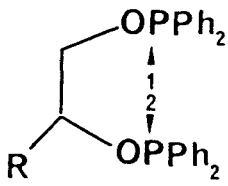
- R.M.N. ^{31}P : ($\text{C}_6\text{D}_6, \delta\text{ppm/H}_3\text{PO}_4$)

$\text{CH}_3\text{OPPh}_2 = 116,9$

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOPPh}_2 = 105,9$

$(\text{CH}_3)_3\text{COPPh}_2 = 81,9$

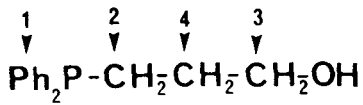
4) Les bis diphénylphosphinites



^{31}P (C_6D_6 , δ ppm/ H_3PO_4)

R = H	(1) = 116	(2) = 116
R = CH_3	(1) = 115,3	(2) = 109,5
R = Ph	(1) = 115,5	(2) = 111,8

5) Le diphénylphosphino-3 propanol

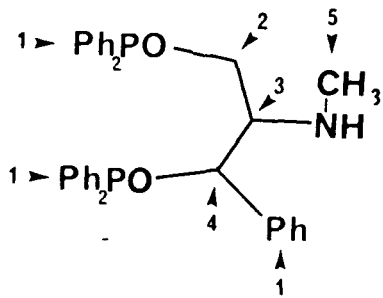


^{13}C (C_6D_6 , δ ppm/TMS)

(1) = 126-127	(2) = 59.1
(3) = 41,8	(4) = 35.7

^{31}P (C_6D_6 , δ ppm/ H_3PO_4) = - 40.8

6) Le diphénylphosphinite-NH



^{13}C (C_6D_6 , δ ppm/TMS)

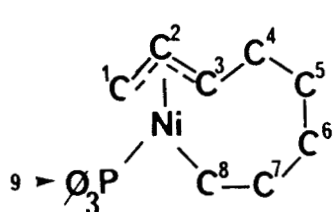
(1) = 124-140	(2), (3), (4) = 66,05(d.d)
(2), (3), (4) = 89,0(d.d)	(2), (3), (4) = 90,0 (d.d)
(5) = 32,0	

ANNEXE 3

Caractéristiques R.M.N. ^1H , ^{13}C , ^{31}P des complexes

1) Le système Nickel-Triphénylphosphine-Butadiène

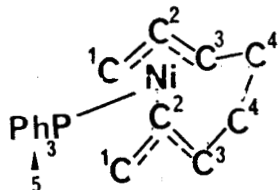
- Le $(\eta^1\eta^3)$ octodiénylnickel- PPh_3



$^{13}\text{C}(\text{C}_7\text{D}_8, \delta \text{ppm/TMS})$

(1) = 57,3	(2) = 109,4	(3) = 70,9
(4) = 27,2	(5) = 27,2	(6) = 109,5
(7) = 133,3	(8) = 11,4	(9) = 129-136

- Le $(\eta^3\eta^3)$ octadiénylnickel- PPh_3



$^{13}\text{C}(\text{C}_7\text{D}_8, \delta \text{ppm/TMS})$

(1) = 42,4	(2) = 100,8	(3) = 75,2
(4) = 38,4	(5) = 129-135	

- R.M.N. ^{31}P par ces deux complexes ($\delta \text{ppm}/\text{H}_3\text{PO}_4$)

$$\delta p = 42$$

2) Principaux massifs des complexes obtenus à partir de l'EphosNH

- $\text{Ni}(\text{Ephos NH})(\text{COD})$:

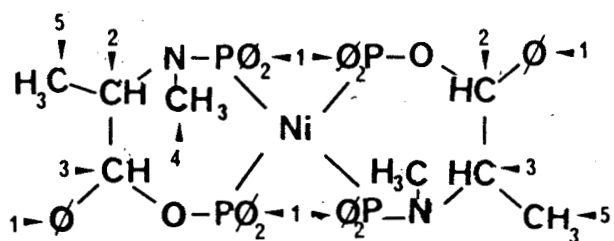
R.M.N. $^{13}\text{C}(\text{C}_7\text{D}_8, \delta \text{ppm/TMS-Intensité})$: 13,8(12,85) .. 14,3(15,18),
15,7(9,62), 22,8(9,70), 27,3(22,3), 30,6(5,93), 34,5(5,35), 36,9(6,77)
60,4(8,54), 61,4(8,31), 81,6(8,34), 82,8(4,63), 86,5(6,69),
125-142.

R.M.N. ^{31}P , $\delta = 141,4 \text{ ppm}/\text{H}_3\text{PO}_4$

- $\text{Ni}(\text{Ephos NH})(\text{Butadiène})$:

R.M.N. $^{13}\text{C}(\text{C}_7\text{D}_8, \delta \text{ppm/TMS})$: 15,3 ; 28,3 ; 30,0 ; 60,4 ; 61,8 ; 81,6
86,5 ; 89,0 ; 120-145.

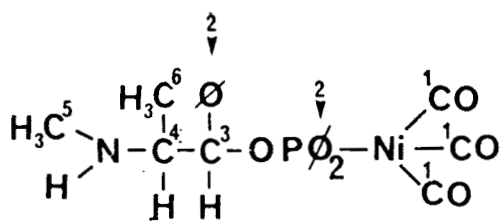
3) Le bis (Ephos) Nickel :



$^{13}\text{C}(\text{C}_7\text{D}_8, \delta \text{ppm/TMS})$

- (1) = 120-130 (2) = 81
 (3) = 59.03-65,9 (4) = 35,6 (large)
 (5) = 15,15

4) Le complexe (Ephos NH)Ni(CO)₃



R.M.N. $^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta \text{ppm/TMS})$

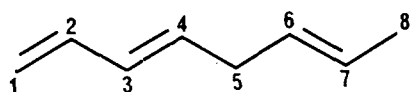
- (1) = 204,1 (2) = 120-130
 (3) = 86,1 (d) (4) = 62.07 (d)
 (5) = 34,12 (6) = 14,65

ANNEXE 4

Caractéristiques R.M.N. ^1H , ^{13}C , ^2D des dimères obtenus

1) Les dimères linéaires

- L'octotriène-1,3,6 (E,E)



R.M.N. ^1H (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

= 1,66 (triplet dédoublé, 3H)

= 2,76 (m, 2H)

= 4,9-6,7 (H oléfinique (7H))

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

(1) = 115,10

(2) = 137,09

(3) = 133,54

(4) = 131,28

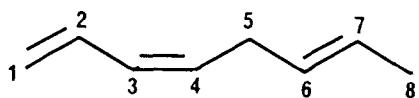
(5) = 35,50

(6) = 128,67

(7) = 126,19

(8) = 17,93

- L'octotriène-1,3,6 (Z,E)



R.M.N. ^1H (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

ne diffère du précédent que dans la région oléfinique qui est plus large

= 4,90-7,05 ppm

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

(1) = 117,22

(2) = 132,06

(3) = 130,43

(4) = 129,46

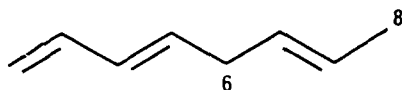
(5) = 30,90

(6) = 128,79

(7) = 125,76

(8) = 17,87

- L'octotriène-1,3,6 deutéré



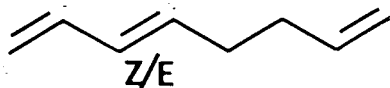
R.M.N. ^2D (pentane, δ ppm/ D_2O)

(8) = 2,05 (3D)

(6) = 2,74 (2D)

= 5,45 à 6,66 D oléfiniques (7D)

- L'octatriène-1,3,7 (Z) et (E) :



R.M.N. ^1H (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

= 2,25 (4H) H allyliques

= 4,9-5,4 (4H) CH_2

= 5,5-6,9 (4H) H éthylénique

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

C sp^3 = 27,4 ; 31,92 ; 33,31 ; 33,62

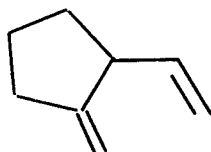
C sp^2 = 114,86 ; 117,04 ; 129,52 ;

131,33 ; 131,76 ; 132,18 ;

134,36 ; 137,15 ; 138,0

2) Cyclodimère

- Le méthylène-2-vinyl-1-cyclopentane :



R.M.N. ^1H (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

(2) = 3,0 (m, 1H) (3) = 2,38(m, 2H)

(4) (5) = 1,40-2,10(m, 4H) (6) = 5,18(2 singulets
2H)

(7) = 5,5-6,1(large, 1H) (8) = 4,85-5(d.d, 2H)

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm/TMS)

(1) = 154,84 (2) = 49,49

(3)(4) = 32,71 et 33,86 (5) = 24,53

(6)(8) = 106,26 et 114,31 (7) = 141,09

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. DYMMENT 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. SIGNOT 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. BOSCO 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. 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. JOURNAL 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, auto- matique
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
Mlle 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 analytique
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
Mlle 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. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

