

50376
1987
301

N° d'ordre : 418



50376
1987
301

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean - François CROIZY

Ingénieur E.N.S.C.L.

OLIGOMERISATION LINEAIRE REGIO ET ENANTIOSELECTIVE
DE DIENES FONCTIONNALISES OU NON SUR CATALYSEURS
AU NICKEL MODIFIES PAR DES LIGANDS AMINOPHOSPHINITES CHIRAUX

Soutenue le 16 Décembre 1987 devant la Commission d'Examen

F. PETIT	: Président
S. DELAVARENNE	: Rapporteurs
A. MORTREUX	
M.L.H. GREEN	: Examineurs
H. SLIWA	

A mes parents,

A Edith,

pour sa patience et sa compréhension

A Pauline.

En hommage et reconnaissance à

Messieurs les professeurs F. PETIT et A. MORTREUX

qui ont inspiré et orienté ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis Petit, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je suis très honoré de la présence du Professeur M.L.H. Green, Professeur à l'université d'Oxford (inorganic department), pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury.

Monsieur S. Delavarenne, Chef de secteur à la Direction des Recherches de CDF Chimie S.A, représente ici le milieu industriel. Il me fait l'honneur de juger ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie Monsieur H. Sliwa, Professeur à l'Université de Lille I, pour avoir aimablement accepté de juger ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. Mortreux, Professeur à L'Université de Lille I, pour m'avoir guidé dans ce travail en me faisant bénéficier de son expérience.

Je remercie également Monsieur B. Mouchel et Madame C. Méliet, pour les conseils et la participation active dans la réalisation des études spectroscopiques.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont toujours témoignée. Qu'ils soient assurés de mon souvenir.

PLAN

	Pages
INTRODUCTION	1
A - BIBLIOGRAPHIE	
I - LES REACTIONS D'OLIGOMERISATION DES DIENES CONJUGUES	5
1 - Les réactions de cyclo-oligomérisation	
a) les complexes π - et σ -allyliques	
b) les cyclo-oligomères (BD et Ni)	
c) les cyclodimères substitués	
2 - Les réactions d'oligomérisation linéaire	
a) les oligomères linéaires supérieurs du BD	
b) les dimères linéaires du BD (Ni/Pd)	
c) les oligomères linéaires substitués	
II - LES REACTIONS DE CO-OLIGOMERISATION ET DE TELOMERISATION	15
1 - Les réactions de co-oligomérisation	
a) co-oligomérisation diènes - éthylène	
b) co-oligomérisation butadiène - oléfine fonctionnalisée	
2 - Les réactions de télomérisation	
a) télomérisation du BD	
b) télomérisation de l'isoprène (Pd)	
3 - Dimérisation et codimérisation de diènes fonctionnalisés	
a) quelques exemples	
b) cyclo-oligomérisation sur complexes du Ni	
c) oligomérisation linéaire sur complexes du Pd	
III - LES COORDINATS AMINOPHOSPHINEPHOSPHINITES (AMPP) ET AMINOPHOSPHINITES (AMP) EN DIMERISATION SUR Ni ZEROVALENT	30
1 - Les coordinats chiraux	

a) généralités	
b) les AMPP et AMP	
2 - Les coordinats AMPP : cyclodimérisation et co-oligomérisation asymétrique	
a) cyclodimérisation asymétrique du BD	
b) codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3 - éthylène	
3 - Les coordinats AMP : dimérisation linéaire	
a) dimérisation linéaire du BD	
b) approche mécanistique	
c) dimérisation linéaire de butadiènes substitués	
 CONCLUSION	 41
 B - LE SYSTEME CATALYTIQUE : DIMERISATION DU BUTADIENE	
 I - STRUCTURE DES AMINOPHOSPHINITES	 43
1 - AMP monodentates, Ligands-NH	
a) la L-PrONHOP	
b) la GlyNHOP	
c) autres Lig-NH monodentates	
2 - AMP monodentates, Ligands-NH ₂	
3 - Autres Ligands-NH et AMP bidentates, Lig ₂ -NH	
 II - STEREOCHIMIE DES AMP : HYPOTHESE MECANISTIQUE	 51
1 - Le système catalytique Ni ⁰ /Ψ EPHOS-NH	
2 - Hypothèse mécanistique	
 CONCLUSION	 61
 C - DIMERISATION LINEAIRE DE DIENES SUBSTITUES	

I - CAS DES HEXADIENE-1,3 ET HEXADIENES-2,4	62
1 - Isomérisation de l'hexadiène-1,3	
2 - Isomérisation de l'hexadiène-2,4	
3 - Mécanisme de l'isomérisation	
II - CAS DU NORBORNADIENE-2,5	65
1 - Oligomérisation du NBD	
2 - Caractérisation des oligomères	
3 - Approche cinétique et organométallique	
a) approche cinétique	
b) approche organométallique	
4 - Effet de la dilution	
III - DIMERISATION DE L'ISOPRENE	70
IV - DIMERISATION LINEAIRE ASYMETRIQUE DU PIPERYLENE	70
1 - Caractérisation des dimères linéaires	
2 - Détermination des puretés optiques des dimères	
a) méthodes diverses	
b) la chromatographie chirale	
c) résolution de complexes chiraux par RMN	
CONCLUSION	90
D - DIMERISATION LINEAIRE DE DIENES CONJUGUES FONCTIONNALISES	
I - CHOIX DES DIENES FONCTIONNALISES DE DEPART	91
1 - Position du substituant Z	
2 - Nature du substituant Z	
a) diènes conjugués "azotés"	
b) diènes conjugués "oxygénés"	
c) diènes conjugués substitués par une fonction dérivée	

d'un acide (ou aldéhyde)

d) autres diènes fonctionnalisés

II - DIMERISATION LINEAIRE DES DIENES CONJUGUES FONCTIONNALISES	95
1 - Résultats	
a) comportement des diènes	
b) aspects cinétiques	
2 - Caractérisation des oligomères linéaires	
a) de l'AcO-1 BD-1,3 et du Me ₃ SiO-1 BD-1,3	
b) du pentadiène-2,4 oate de méthyle	
c) du sorbate de méthyle	
3 - Discussion des résultats	
a) diènes "azotés"	
b) diènes "oxygénés"	
c) diènes dérivés d'un acide (ou aldéhyde)	
4 - Détermination des ee des dimères du sorbate de méthyle	
a) la chromatographie chirale : colone Chirasil-L-Val	
b) résolution par RMN de complexes de Ln chiraux	
CONCLUSION	115
CONCLUSION GENERALE	116
PARTIE EXPERIMENTALE	118
ANNEXES	132
PUBLICATION	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153

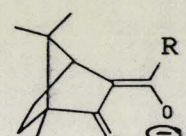
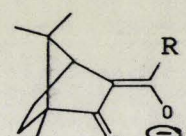
LISTE DES ABREVIATIONS

acac : acétylacétonate
AcO : Acétoxy
AM : Anhydride Maléique
Ar : Aryle
BD : Butadiène-1,3
Bipy : Bipyridine-2,2'
c : cis
C* : Carbone asymétrique
cD : Cyclodextrine
CDD : Cyclodécadiène
CDT : Cyclododécatriène
COD : Cyclooctadiène
Cy : Cyclohexyle
conv. : conversion des diènes (en %)
d : doublet
DMDTDC : Diméthyle Décatriène Dicarboxylate
DMOT : Diméthyle Octatriène
DT : Décatriène
DTDC : Décatriène Dicarboxylate
DVCB : Divinyle cyclobutane
ee : excès énantiomérique
L ou Lig : Ligand donneur de 2 électrons
m : massif ou multiplet
mCPBA : Acide méta chloro perbenzoïque
MVCP : Méthylène vinyl cyclopentane
NBD : Norbornadiène
OD : Octadiène
Ol : Oléfine

OT : Octatriène
 p. : page
 Ph : Phényle
 PO : Pureté optique
 q : quadruplet ou queue
 Rdt : Rendement
 s : singulet ou sélectivité
 t : trans ou tête
 tech. : technique
 THF : Tétrahydrofurane
 tps : temps de réaction



Abréviations courantes citées avec les complexes de lanthanide

abréviation	nomenclature	structure de l'anion
thd (dpm)	tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5	$\begin{array}{c} \text{tBu}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{tBu} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \ominus \quad \text{O} \end{array}$
fod	heptafluoro-6,6,7,7,8,8,8 diméthyl-2,2 octanedione	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{F}_7-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{tBu} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \ominus \quad \text{O} \end{array}$
tfc* (facam)	trifluoroacétyl-3-d-camphre	 $\text{R} = \text{CF}_3$
hfc* (hfbc)	heptafluorobutyryl-3-d-camphre	 $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$

* rappelle un anion optiquement actif

INTRODUCTION

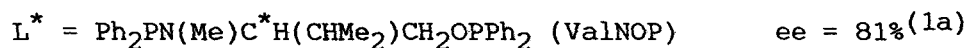
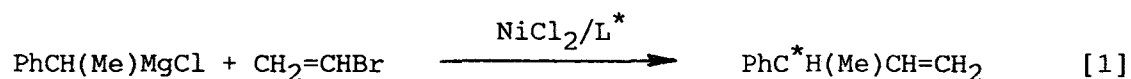
Grace à ses avantages, la catalyse homogène de coordination a pris un essor important notamment en synthèse organique hautement sélective de molécules spécifiques en chimie fine.

Des conditions douces, une activité importante, la sélectivité et parfois l'énantiométrie sont contrôlées en modifiant les coordinats liés au centre métallique.

Depuis 1975, de nombreuses recherches s'orientent vers le développement de catalyseurs énantiosélectifs à l'aide de coordinats chiraux.

Différents modes de formation asymétrique de liaisons carbone-carbone sont envisagés par le biais de la catalyse homogène.

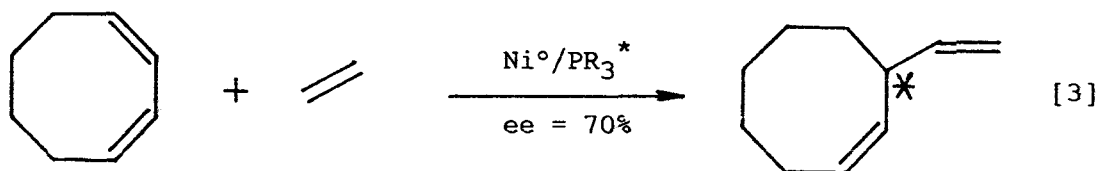
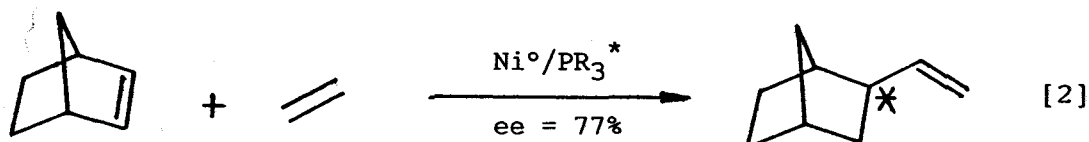
Dans ce contexte, citons le couplage magnésien de Grignard catalysé par le Nickel modifié par un ligand phosphoré. Plusieurs ligands ont donné de bons rendements optiques dans la synthèse du phényl-3 butène-1 (réaction 1).



Toutefois, ces réactions nécessitent des quantités stoechiométriques de l'organomagnésien.

Un autre mode de couplage asymétrique C-C développé par Bogdanovic (2a,b) consiste en la codimérisation catalytique oléfine-oléfine ou diène

conjugué-oléfine à l'aide d'autres coordinats chiraux (réactions 2 et 3).

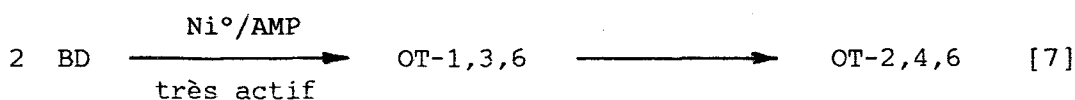
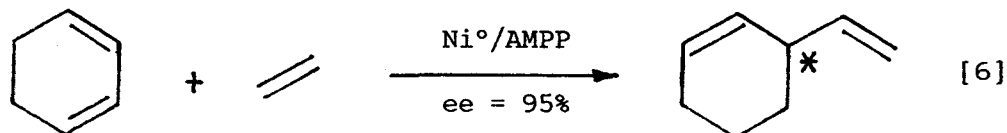
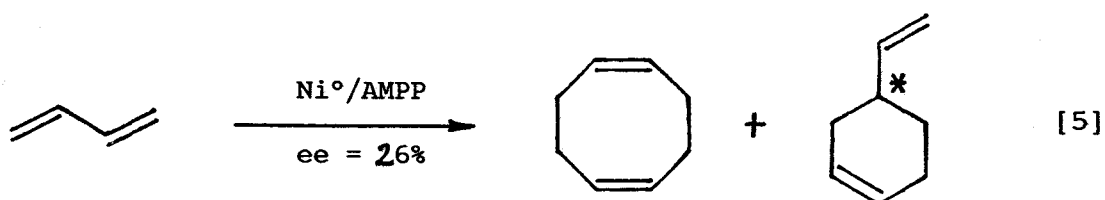


Dans la chimie des diènes conjugués, quelques réactions de télomérisation asymétrique (3) permettent aussi d'accéder à des produits fonctionnalisés spécifiques en chimie fine (réaction 4).



D'autres dimères ou codimères fonctionnalisés utilisés comme synthons sont également accessibles par ce type de réaction.

Au laboratoire, la découverte de nouveaux complexes catalytiques Nickel(0)/Aminophosphinephosphinite (AMPP) et Nickel(0)/Aminophosphine (AMP) ont conduit à de bons résultats dans la chimie des diènes : cyclodimérisation asymétrique du butadiène, codimérisation asymétrique diène-éthylène, et dimérisation linéaire très active et sélective de diènes (réactions 5 à 7).



Ce travail est en continuité directe avec les résultats de dimérisation linéaire des diènes que l'on se propose de développer.

Ces résultats (4) et une approche mécanistique (5) concernant les ligands AMP (possédant un hydrogène libre) seront donc présentés, puis une généralisation à d'autres ligands AMP en dimérisation du butadiène sera effectuée.

Nos efforts se sont portés par la suite sur l'application du plus actif de ces ligands AMP à d'autres diènes dont la dimérisation linéaire fournit des molécules chirales : une détermination des rendements optiques obtenus fera l'objet d'une étude particulière.

Enfin, une extension aux diènes conjugués fonctionnalisés sera entreprise sur la base des travaux de Ténaglia (6) dans le but d'accéder à quelques polyènes difonctionnalisés linéaires : synthons à exploiter.

BIBLIOGRAPHIE

Dans ce premier chapitre, nous allons aborder les différentes réactions concernant les diènes conjugués avec les complexes des métaux de transition en milieu homogène. Les métaux mis en jeu sont essentiellement le Nickel et le Palladium.

D'autre part, l'accent sera mis sur les réactions de dimérisation, de dimérisation linéaire, avec aspect fonctionnalisation. Ce troisième point entraîne les réactions de co-oligomérisation avec une oléfine fonctionnalisée, de télomérisation et de dimérisation de diènes fonctionnalisés.

Toute cette chimie est attrayante pour les chimistes de synthèse, car il existe parfois dans ce domaine de la catalyse des réactions présentant de hauts degrés de sélectivité, sélectivité en produit ou encore régiosélectivité, voire énantiosélectivité. Il n'est donc pas surprenant d'observer une abondance de publications, de brevets et plusieurs débouchés industriels.

I- LES REACTIONS D'OLIGOMERISATION DES DIENES CONJUGUES

Nous distinguons les réactions de cyclo-oligomérisation et d'oligomérisation linéaire.

1 - Les réactions de cyclo-oligomérisation

La dimérisation du butadiène en cyclooctadiène-1,5 en présence de catalyseurs au Nickel a été décrite par Foster (7) en 1947.

En 1950, Reed (8) dimérise le butadiène avec les catalyseurs $\text{Lig}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ utilisés par Reppe (9) pour la cyclisation de l'acétylène.

Depuis, les chimistes organiciens s'intéressent à toute une partie de la chimie organométallique, celle des intermédiaires π -allyle métal pour lesquels beaucoup de groupes de recherches ont contribué, notamment ceux de Corey (10), Wilke (11) et Chiusoli (12).

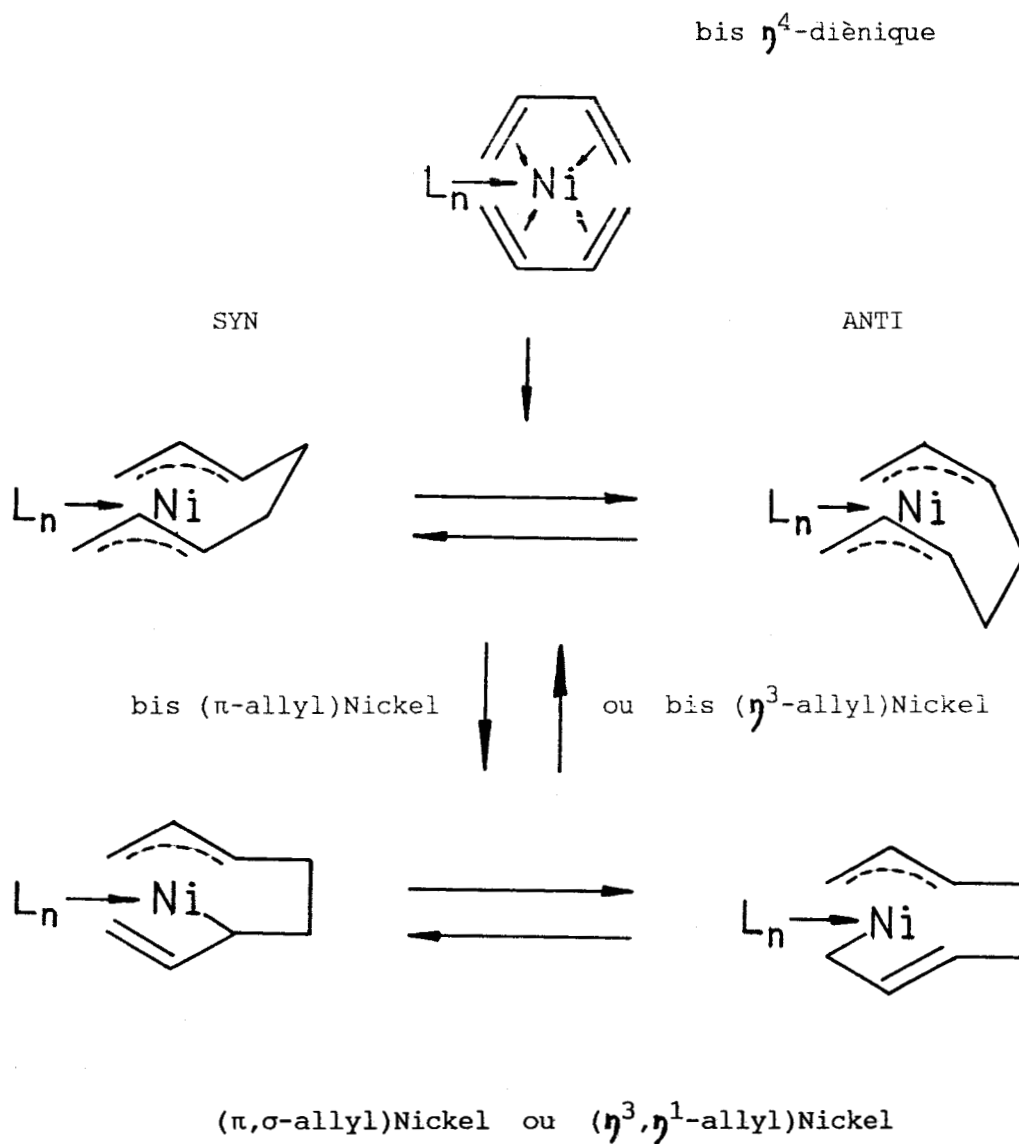
Mais, c'est à G. Wilke et coll. (11) que l'on doit la connection entre tous les cyclo-oligomères du butadiène. Dans les années 1960, les intermédiaires mis en jeu dans les réactions catalytiques ont en effet été isolés (11,13) et les mécanismes proposés ne sont depuis lors plus mis en cause.

a) les complexes π - et σ -allyliques

La stabilité des complexes π -allyle métal augmente avec Z (14) : (Ti>W>Mo>Cr>Pt>Pd>Ni). Cependant les complexes les plus étudiés sont ceux du Nickel zérovalent.

Les diènes réagissent avec des complexes Ni(0)-Ligand de façon stoechiométrique pour donner des complexes octadiènediyls-Nickel-ligand. La structure, les réarrangements avec le monoxyde de carbone et les ligands de type L de ces espèces ont été étudiés à l'aide de la RMN ^1H et ^{13}C (15).

Intermédiaires clefs, la nature et la stéréochimie des complexes allyliques expliquent la formation des oligomères des diènes-1,3, rappelons en donc quelques notions (schéma I).



SCHEMA I : Les complexes allyle Nickel

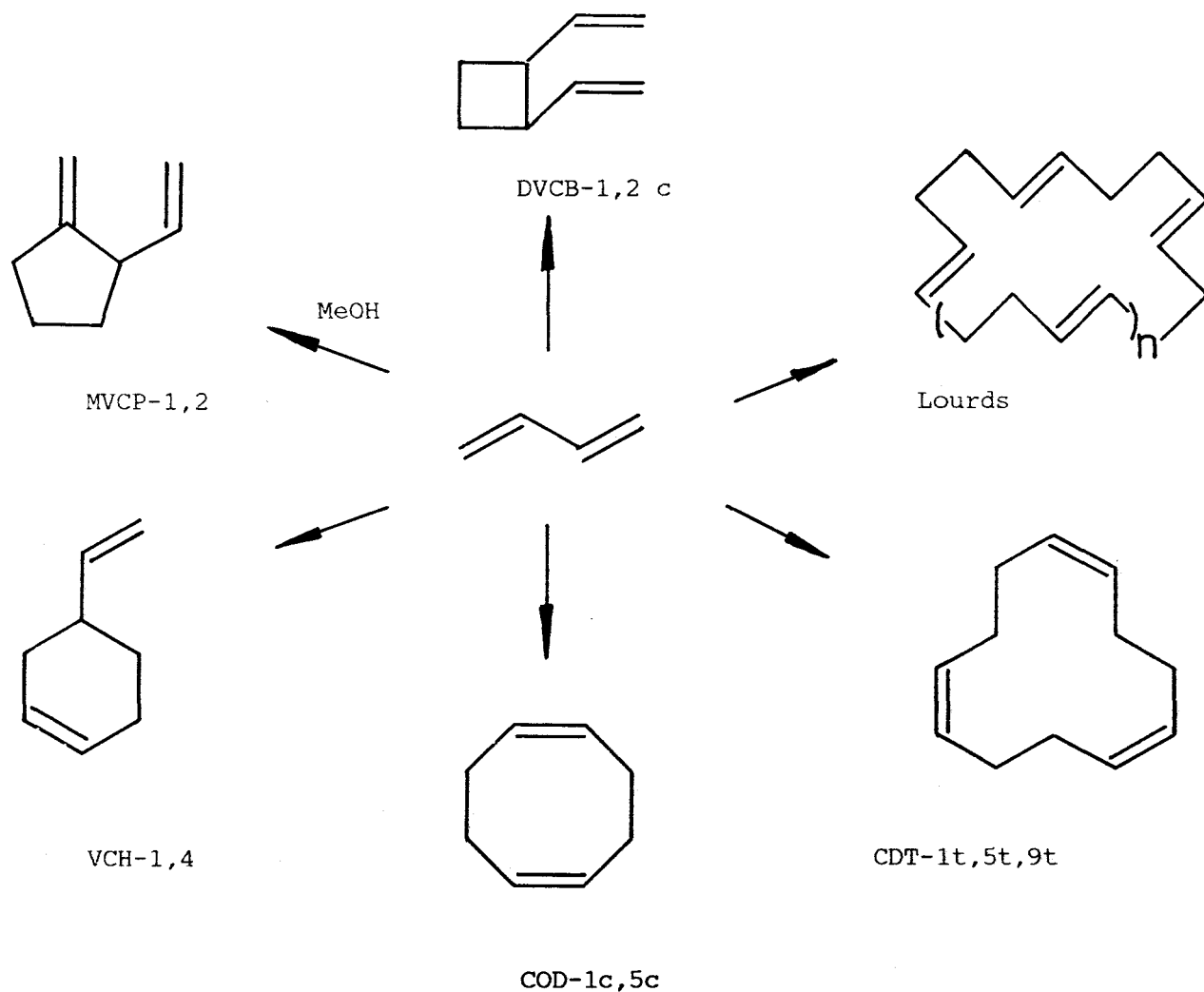
- Il existe un équilibre entre le π -allyle Nickel et le σ -allyle Nickel dépendant fortement de la nature du ligand.

- Avec un substituant, l'allyle Nickel existe sous deux formes isomères : syn et anti (16).

- Avec deux motifs diéniques, par couplage oxydant et formation d'une liaison C-C, on obtient deux intermédiaires bis(π -allyl)Nickel syn et anti, eux mêmes en équilibre avec deux formes (π,σ -allyl)Nickel.

b) les cyclo-oligomères (BD et Ni)

Présentés dans le schéma II.



SCHEMA II : Les cyclo-oligomères du Butadiène

les cyclo-oligomères supérieurs

Mentionnés la première fois par Reed (8) des oligomères cycliques du BD à 16, 20, 24, 28 carbones et plus sont obtenus en utilisant des catalyseurs mixtes préparés à partir de bis(π -allyl)Nickel et de chlorure d'allyl Nickel (17,18). Les rendements sont faibles (<10%).

le CDT-1,5,9

Observé par Reed (8), synthétisé par Wilke (19), en absence de ligand le Ni(0) "nu" trimérise le BD en CDT-1,5,9. Différents isomères sont obtenus (20): t,t,t, t,c,c et t,t,c. Les proportions varient essentiellement avec la température et la concentration en BD (ou la conversion). Baker (14) présente quelques systèmes sélectifs en CDT à base de Ti, Ni et Cr.

le COD-1,5 et le VCH-1,4

En bloquant un site de coordination vacant autour du Ni avec une phosphine ou un phosphite (11,12,22), un mélange de COD-1,5 et de VCH-1,4 est obtenu. Le rapport Lig/Ni = 1/1 est le plus efficace (23).

Le rapport COD/VCH est surtout fonction du ligand utilisé (23,24). Un phosphite (bon π accepteur) favorise les intermédiaires π -allyles et par conséquent le COD, une phosphine (bon σ donneur) les σ -allyles et le VCH. Ces sélectivités sont également fonction du taux de transformation.

Le DVCB-1,2 cis est généralement obtenu à taux de conversion faible et se transforme en COD par réarrangement de Cope (11). Ce réarrangement est lui aussi fonction du ligand et de la température (17).

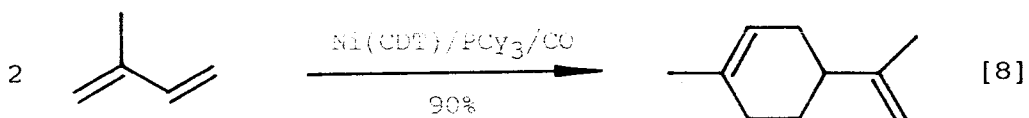
En présence d'un alcool, le MVCP-1,2 est obtenu (22). Le mécanisme de formation a été élucidé en utilisant un alcool deutéré (25).

c) les cyclodimères substitués

En présence de ligand du type L et de Ni(0), le pipérylène, l'isoprène et le diméthyl-2,3 butadiène se cyclodimérisent en cycles à 8 ou

6 carbones (dérivés du COD ou du VCH di ou tétra méthylés). Quand le nombre de méthyles augmente, la sélectivité en cycles C_8 diminue et la réaction est plus lente (11). On suppose que les groupes méthyles stabilisent les complexes intermédiaires. La densité électronique du Nickel augmentant, l'isomérisation des π -allyles en σ -allyles est favorisée, engendrant la formation de cycles en C_6 .

Pour exemple, prenons la synthèse du limonène à partir de l'isoprène par Wilke et coll. (26) (réaction 8).



A faible conversion (<10%), des dérivés méthylés du DVCB en C_4 sont également obtenus. La sélectivité en C_4 varie avec la position du groupe méthyle (27). La synthèse du Grandisol à partir de l'isoprène (p. 15) est un exemple d'application de ce type de dimère.

2 - Les réactions d'oligomérisation linéaire

En 1959, Wilke (28) oligomérisa d'abord le diméthyl-2,3 butadiène et l'isoprène sur catalyseur au Ti et au Cr en dimères linéaires, et plus tard, le BD en méthyl-3 heptatriène-1,4,6 en présence de catalyseurs au Co et au Fe.

a) les oligomères linéaires supérieurs du BD

Dans le tableau I figurent quelques systèmes oligomérisant le butadiène en dimères linéaires lourds.

Catalyseur	Oligomère linéaire majoritaire	Réf.
$\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$	dodécatétraène-1,3,6,10	13 14
$\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{OAc}$	"	" "
bis(cyclooctatétraène)fer	"	29
$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$	méthyl-3 undécatétraène-1,5,7,9	30

TABLEAU I : Oligomères linéaires supérieurs du BD

Avec le Palladium, un mécanisme similaire aux réactions avec le bis(π -allyl)Nickel a été suggéré dans lequel des intermédiaires analogues sont formés. Ils ne conduisent pas à une cyclisation à cause du volume plus important de l'atome Pd.

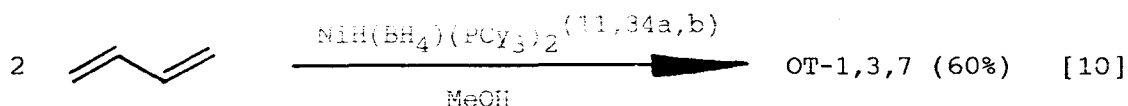
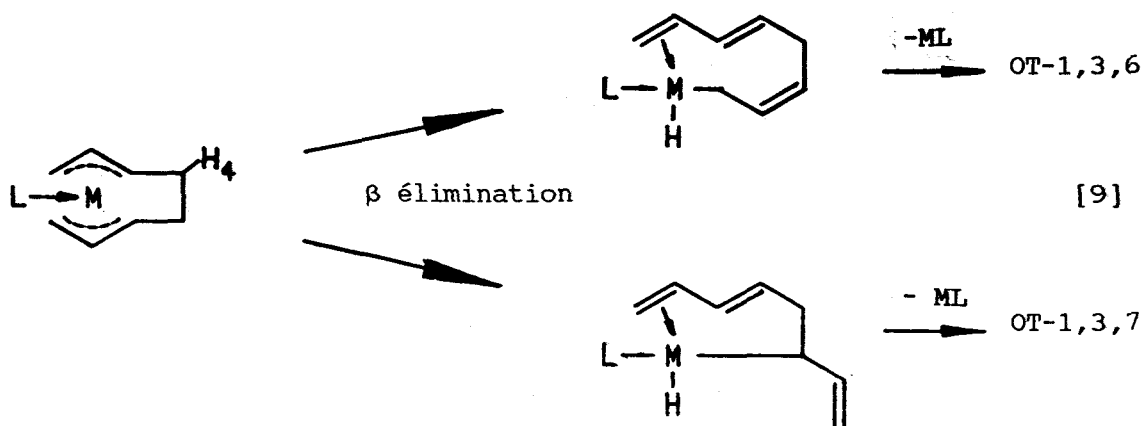
b) les dimères linéaires du BD (Ni/Pd)

l'octatriène-1,3,7

Avec le Pd, en bloquant plusieurs sites de coordination, la réaction de dimérisation devient majoritaire. Avec les systèmes de Takahashi : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AM})_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (31,32) et de Medema : $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{OAc}/\text{PPh}_3$ (33) l'octatriène-1,3,7 est obtenu sélectivement (>80%).

Ce sont les mêmes types d'intermédiaires qu'avec les réactions de cyclodimérisation, mais la formation de produits linéaires nécessite un transfert d'hydrogène (β -élimination). Avec le Pd, le Co et le Fe, ce transfert est spontané (réaction 9).

Ce transfert d'hydrogène peut nécessiter la présence d'un agent de transfert (cas du Ni). Les alcools (réaction 10) et les amines sont les plus efficaces.



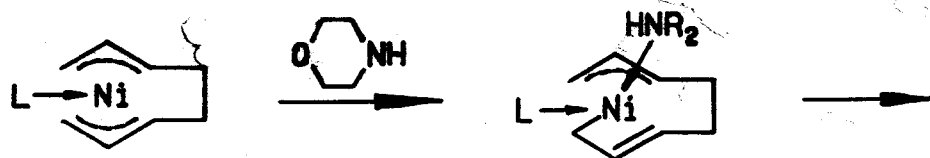
En général, le couple Pd,L donne en milieu aprotique l'OT-1,3,7. En présence d'alcool, l'OT-1,3,7 et des alkoxyoctadiène-2,7 sont obtenus. Les proportions sont fonction de l'alcool utilisé (14,35,36).

les octatriènes-1,3,6 et -2,4,6 (sur nickel)

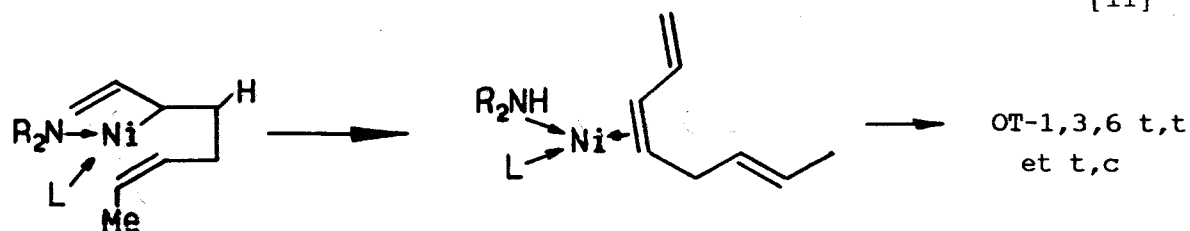
En présence d'alcool, les diènes-1,3 sont également oligomérisés par des catalyseurs Nickel-Ligand en dimères linéaires dépendant surtout de la nature du ligand. Pour le BD, l'OT-1,3,6 et l'OT-2,4,6 sont formés avec $L = \text{P}(\text{OEt})_3$, PBu_3 (22,37) et $\text{P}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O})_3$.

Un effet similaire est observé en présence d'amines. Heimbach (38) obtient avec le système $\text{Ni}^0/\text{P}(\text{OEt})_3/\text{Morpholine}/\text{BD} = 1/1/50/800$ l'OT-1,3t,6t et l'OT-1,3c,6t (Rdt 90% pour une conversion de 50% à 60°C). Ce système dépend peu de la nature du ligand.

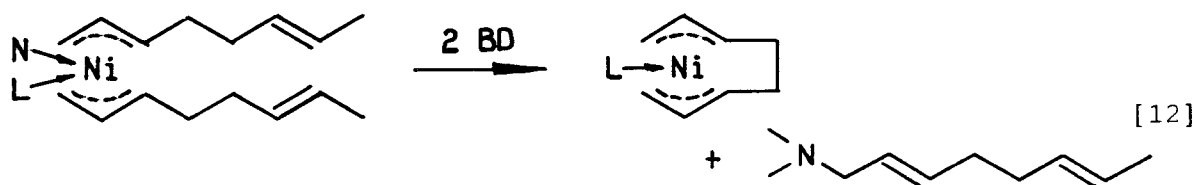
Le mécanisme proposé invoque un intermédiaire (π,σ -allyl) Nickel avec formation d'une liaison Ni-Azote (38) (réaction 11).



[11]

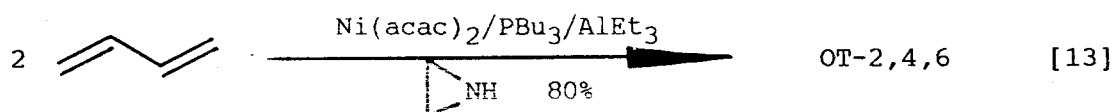


Ce mécanisme est conforté par la formation d'octadiénylamine (14) majoritaire pour une conversion du BD supérieure à 75% (réaction 12).

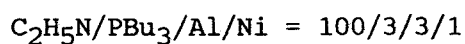


[12]

En utilisant une base plus forte (l'éthylène imine) Dzhemilev (39) obtient l'OT-2,4,6 (réaction 13).



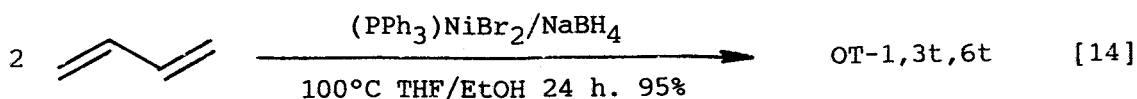
[13]



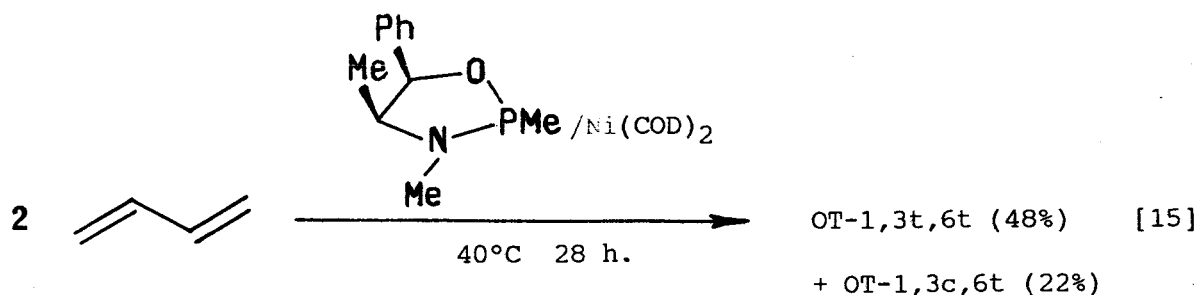
L'éthylène imine, base plus forte que la morpholine (utilisée par Heimbach), augmente la densité électronique du Nickel et favorise l'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6.

Ces systèmes ont été nettement améliorés au laboratoire par P. Denis (40) en utilisant un ligand comportant une fonction amine secondaire (§ A, III, 3).

Toujours sur Nickel, signalons encore deux systèmes sélectifs en OT-1,3,6. Le système de Pittman (41) (réaction 14).

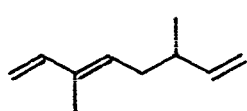


Celui de Richter (42) (réaction 15).

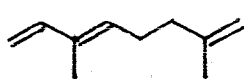


c) les oligomères linéaires substitués

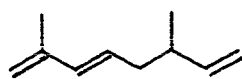
L'oligomérisation linéaire de l'isoprène a été la plus étudiée dans le but d'accéder aux diterpènes (odoriférants, pigments, ...). L'isoprène étant une molécule dissymétrique, quatre couplages sont possibles (13) : tête-tête, tête-queue, queue-tête et queue-queue.



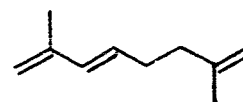
(t,t)



(t,q)



(q,t)



(q,q)

Cependant le principal produit issu de la dimérisation de l'isoprène en présence de nombreux systèmes catalytiques est le diméthyl-2,6 octatriène-1,3,6 résultant d'une addition q,t (tableau II).

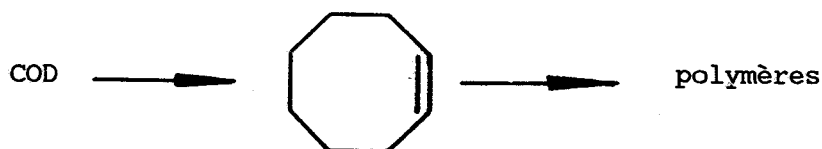
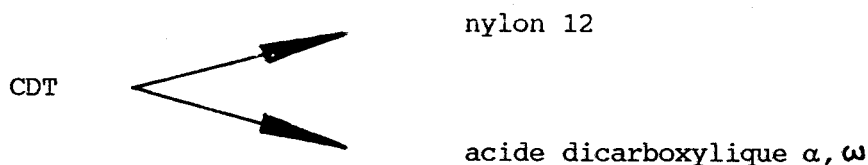
Avec le Palladium, un couplage q,q prend place et le diméthyl-2,7 octatriène-1,3,7 est produit. Il n'a toutefois jamais été possible

d'obtenir un enchainement t,q rencontré dans les terpènes linéaires naturels.

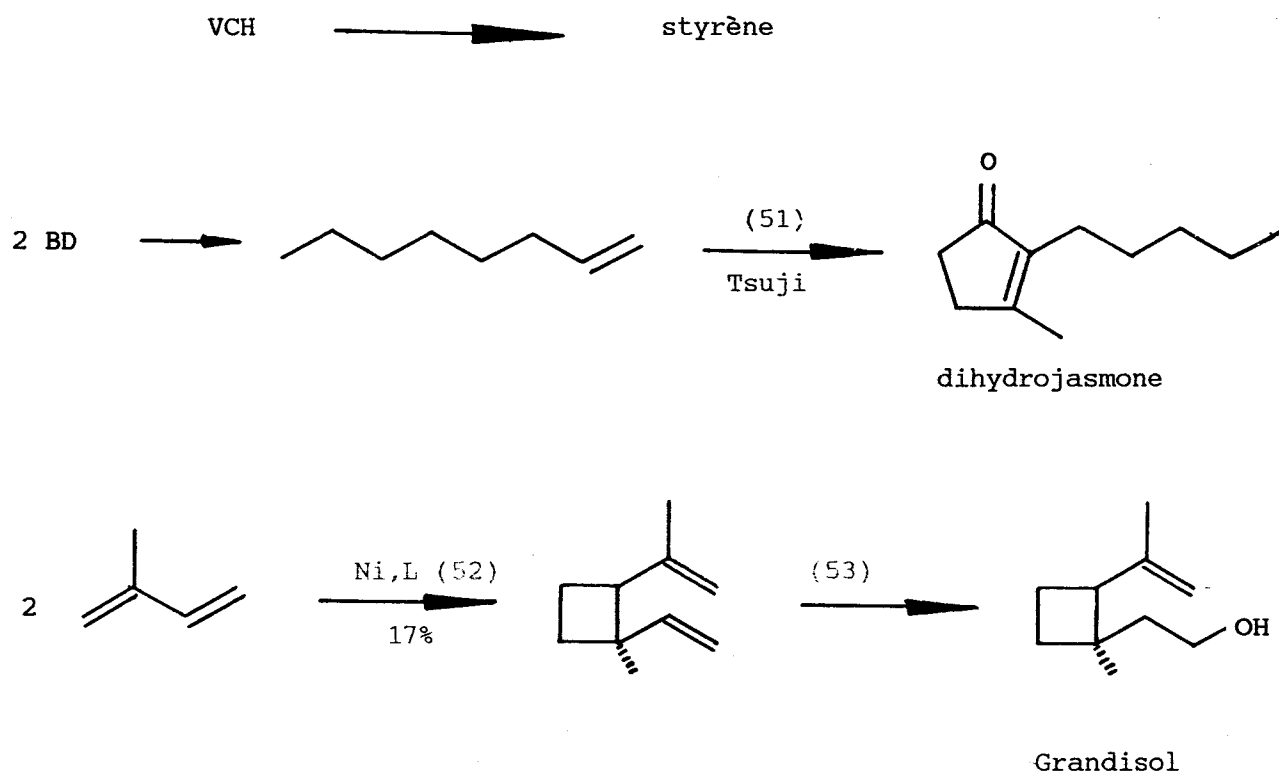
CATALYSEUR	DIMERES LINEAIRES	Rdt %	Réf.
(PPh ₃)NiCl ₂ ou (PPh ₃)Ni/EtMgCl	DM-2,6 OT-1,3,6	35	43
(PPh ₃)NiCl ₂ /NaBH ₄ /iBuNH ₂	" "	48	44
Pd(PPh ₃) ₂ (AM) ₂	DM-2,7 OT-1,3,7	100	45(a-c)
PdBr ₂ /diphos/PhONa/PhOH	DM-3,6 OT-1,3,7	89	46
PdCl(η ³ -C ₃ H ₅) ₂ /MeOH/iPrOH/PBu ₃	DM-2,6 OT-1,3,7	75	47
TiCl ₂ (pTosyl) ₂ /Et ₂ AlCl	DM-2,7 OT-1,3,7		48
TiCl ₄ /Et ₂ AlCl/P(OPh) ₃	DM-2,6 OT-1,3,6		49
Zr(IV)/Et ₂ AlCl/PPh ₃	DM-2,6 OT-1,3,6	50	50

TABLEAU II : Dimérisation linéaire de l'isoprène

Tous ces oligomères sont loin d'être dépourvus d'intérêt, en voici quelques applications (industrielles ou non) (24) (schéma III).



début schéma III



SCHEMA III : Applications de quelques dimères

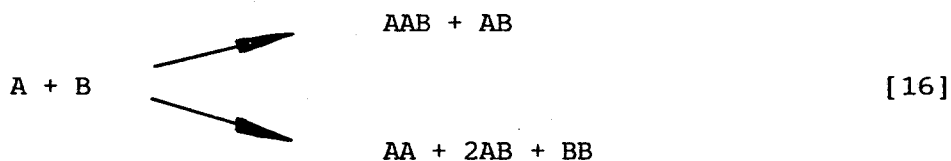
II - LES REACTIONS DE CO-OLIGOMERISATION ET DE TELOMERISATION

1 - Les réactions de co-oligomérisation

Dans la co-oligomérisation des diènes-1,3 avec d'autres composés insaturés, deux types de réactions doivent être distingués. Les premières contiennent une réaction de cyclisation dans laquelle se forment des liaisons C-C par simple mouvement d'électrons, c'est le cas des réactions non catalytiques de Diels-Alder. Le second type de réaction donne des co-oligomères cycliques ou linéaires, lesquels sont formés par des liaisons C-C et une migration d'hydrogène.

Avec les monoènes, les diènes et les alcynes, beaucoup de réactions de co-oligomérisation cyclique ou linéaire sont concevables. Si on

considère l'oligomérisation de deux molécules A et B, différents produits sont théoriquement possibles (réaction 16).



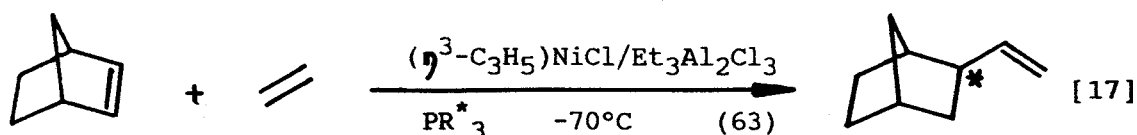
Parfois A ou B ne réagira pas sur lui-même. De plus il est possible que les co-oligomères entrent dans une seconde co-oligomérisation ou une homo-oligomérisation.

Si bien qu'il est impossible de décrire toutes les possibilités et une sélection doit être faite (§ II 1a). D'autre part nous choisirons de favoriser l'aspect fonctionnalisation (§ II 1b).

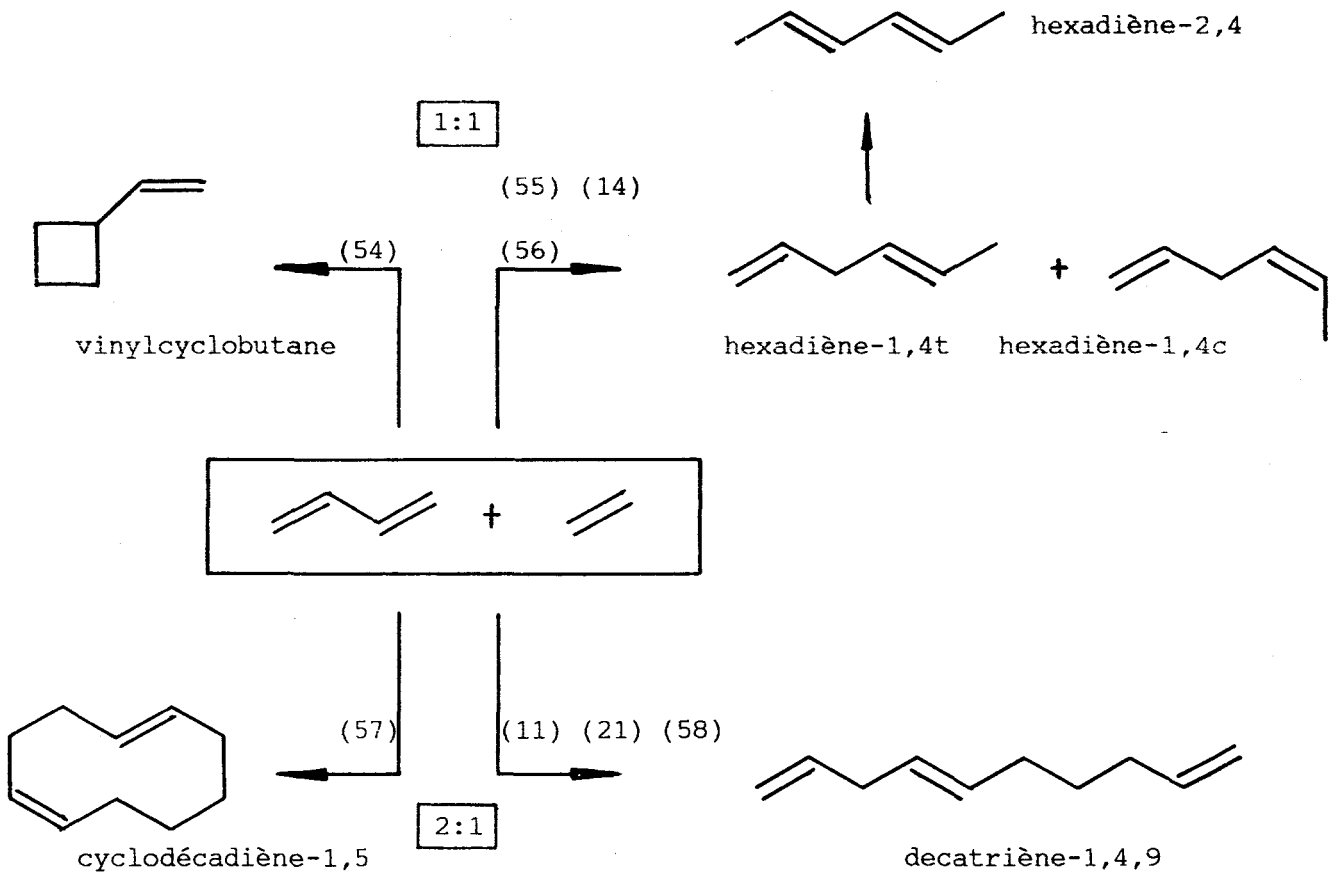
a) co-oligomérisation diènes-éthylène

A cause de son importance commerciale, prenons l'exemple de la codimérisation du butadiène et de l'éthylène qui a été étudiée intensivement avec une grande variété de catalyseurs et de métaux différents (schéma IV).

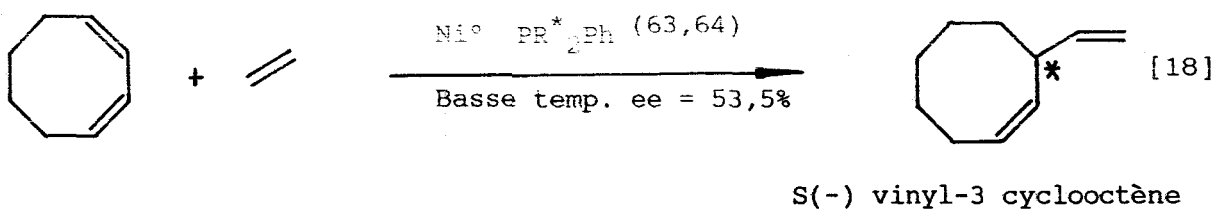
Un second aspect mérite d'être signalé, la co-oligomérisation ASYMETRIQUE. En effet, l'un des plus ambitieux champs d'investigation de la catalyse est d'induire une activité optique en utilisant un catalyseur optiquement actif. En général, une phosphine chirale est utilisée (réactions 17 et 18).



$\text{PR}^*_3 = (-)$ isopropyldimenthylphosphine Rdt : 50% ee=77%



SCHEMA IV : Co-oligomération BD-éthylène : principaux oligomères.



$R^* = \text{menthyl}$, avec PR^*_3 : ee = 70%

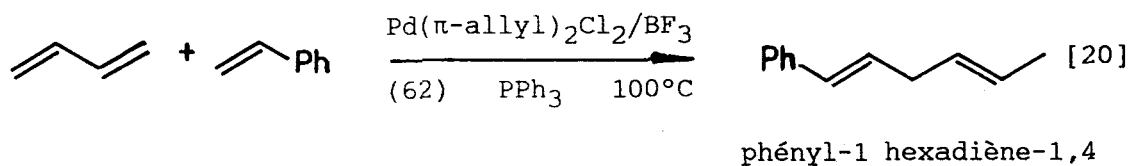
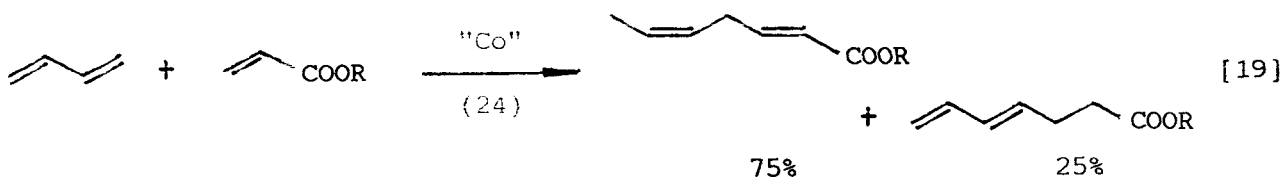
b) co-oligomérisation butadiène - oléfine fonctionnalisée

C'est le cas le plus étudié, les oléfines fonctionnalisées étant disponibles ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}$ avec $\text{Z}=\text{Ph}$, COOR , CN) et bon marché. A l'in-

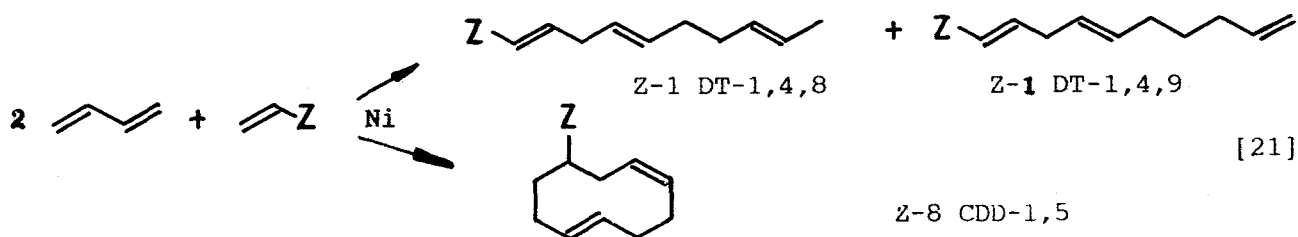
verse, la co-oligomérisation d'un diène fonctionnalisé avec une oléfine ou un autre diène a été moins étudiée (61).

Dans la co-oligomérisation diène-oléfine fonctionnalisée, on distingue deux types de produit : avec une unité diénique et avec deux unités diéniques.

Le premier type est favorisé par les catalyseurs au Cobalt et Palladium. Ainsi, par exemple, le BD et l'acrylate de méthyle donnent les esters heptadiénoïques (réactions 19 et 20).



Le second type de réaction est favorisé par les catalyseurs au Nickel (réaction 21, tableau III).





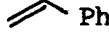
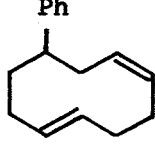
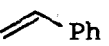
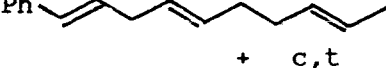

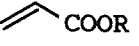
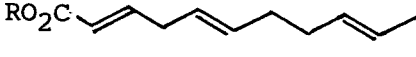
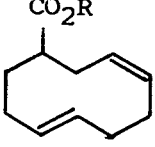
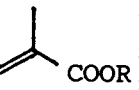
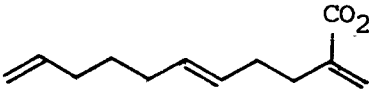
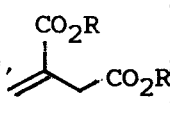
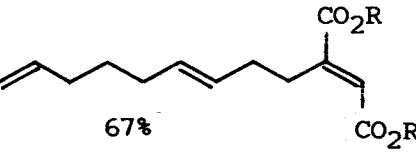
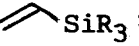
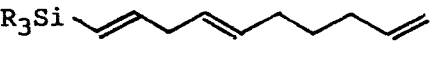
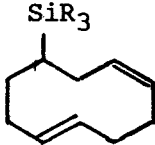


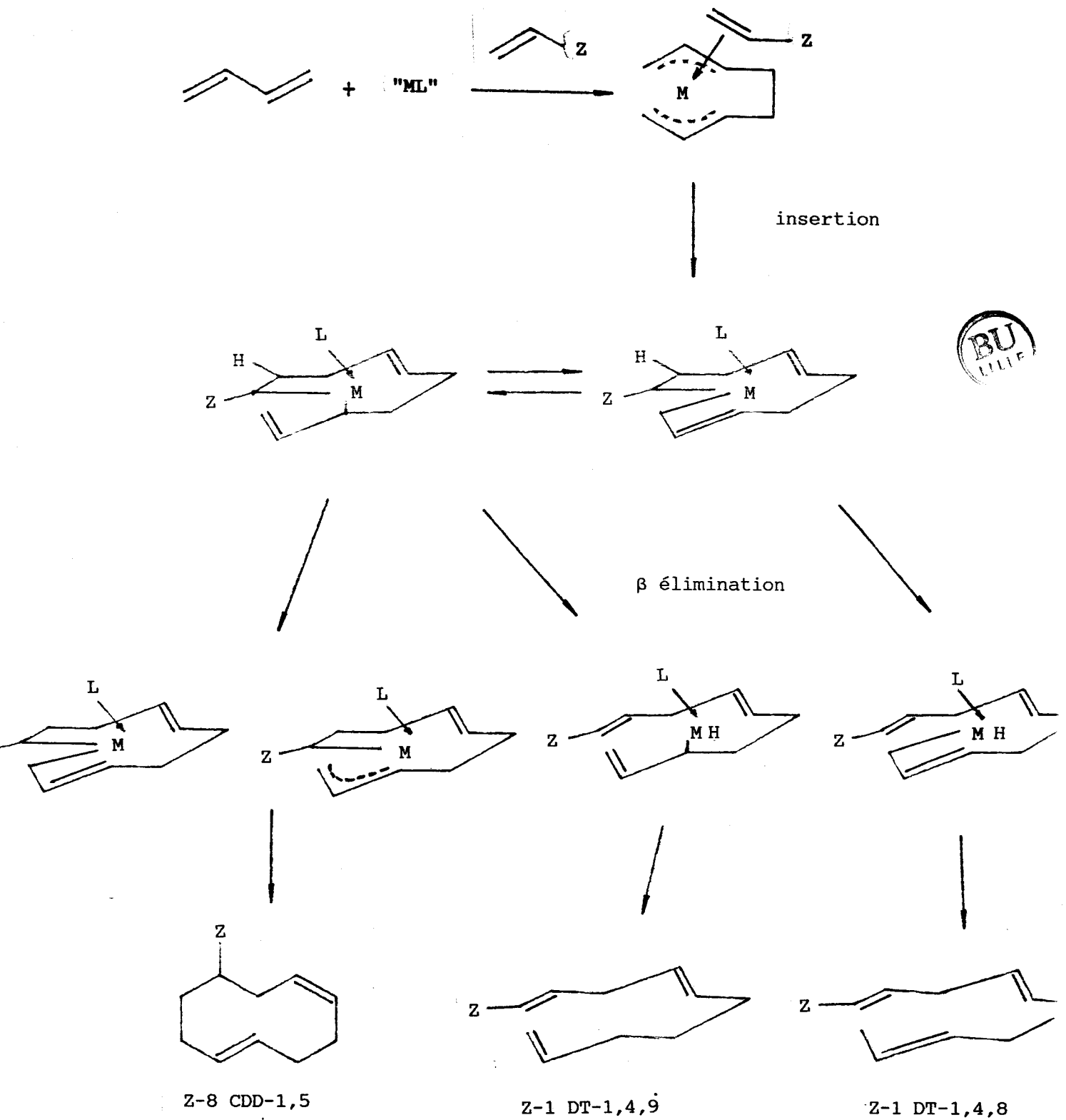
REACTIFS	PRODUITS (Rdt %)	COMPLEXES	Réf.
BD, 	 75%	$P(O-C_6H_4-Ph)_3/Ni^0$	11
BD, 	 + c,t  t:32% ; c:21% 43%	Ni nu	11 22
BD, 	 97% +  2%	$P(OPh)_3/Ni^0$	11
BD, 	 27%	$Ni(acac)_2/AlEt_3/AsPh_3$	11 63
BD, 	 67%	$Ni(acac)_2/AlEt_3/SbPh_3$	64
BD, 	 + 	$Ni(COD)_2/Phosphine$	65
BD, 		" "	65

TABLEAU III : Co-oligomérisation BD-oléfine fonctionnalisée



SCHEMA V : Mécanisme de la co-oligomérisation BD-oléfine fonctionnalisée

Le rapport co-oligomères cycliques/linéaires est certes fonction de la température et du ligand (une température élevée et un phosphite favorisent les co-oligomères cycliques), mais aussi de la nature de Z. Les substituants Z=Ar et COOR favorisent les réactions de transfert d'hydrogène, et par conséquent les co-oligomérisations linéaires.

Les mécanismes font généralement intervenir l'insertion de l'oléfine sur un bis(π -allyl)métal pour donner une chaîne à 10 carbones contenant un alkyle et un π -allyle métal.

Un couplage du groupe alkyle et du carbone terminal du π -allyle donne le composé cyclique.

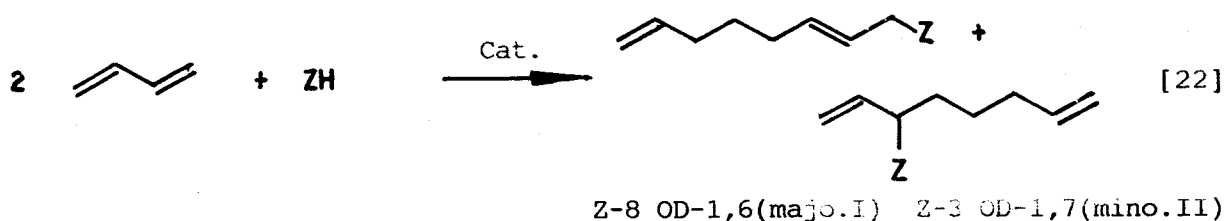
Une β -élimination d'un hydrogène suivie d'une addition sur le groupe σ -allyle donne le composé linéaire (schéma V).

2 - Les réactions de télomérisation

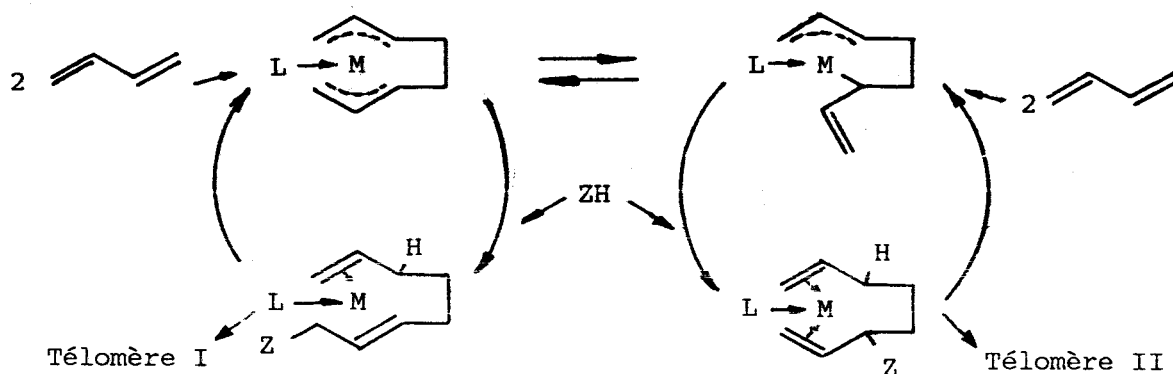
Elles ont été découvertes en 1967 par Smutny (36) et Hagihara, Takahashi (32). Depuis de nombreuses publications sont apparues. Ce sont les réactions de télomérisation du BD et de l'isoprène qui ont été les plus étudiées (bonnes réactivité et sélectivité avec le BD, télomères intéressants avec l'isoprène).

a) télomérisation du butadiène

La plupart de ces réactions sont catalysées par des complexes du Pd. Il s'agit d'une dimérisation avec l'incorporation d'un nucléophile Z-H. Les principaux produits télomères sont l'octadiène-1,6 substitué en position 8 (majoritaire) et l'OD-1,7 substitué en position 3 (minoritaire) (réaction 22).



Deux mécanismes sont envisagés : un proposé par Keim faisant intervenir des complexes bimétalliques, et un plus couramment admis avec des intermédiaires types "Wilke" monométalliques (schéma VI).



SCHEMA VI : mécanisme de la téloomérisation

De nombreux nucléophiles réagissent avec le BD pour former des téloères : l'eau, les acides carboxyliques, les alcools primaires et secondaires, les phénols, l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, les énamines, les composés à méthylènes actifs, les nitroalcanes, les hydrosilanes et même le CO. Ces réactions sont généralement classées par nucléophiles (télogènes).

Quelques exemples illustrant la diversité de ces réactions sont reportés dans le tableau IV.

Quelques téloères sont des synthons dans la synthèse de produits naturels. On pourra consulter les travaux de Tsuji (74) avec l'AcO-3 OD-1,7, l'AcO-8 OD-1,6 et d'autres téloères du BD : synthèse de l'acide lipoïque, de la muscone, la réciféiolide, le méthyldihydrojasmonate, etc...

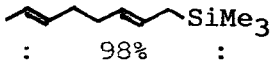
Télogène Z-H	Catalyseur	Rendement en télomères			Réf
		Type I	Type II	Autres	
HO-H	Pd(acac) ₂ /PPh ₃ /CO ₂	65%	19%	8%	67 68
CH ₃ O-H	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	85%	5%	3%	31
PhO-H	PdCl ₂ /PhONa	95%	5%	0%	36
AcO-H	Pd(acac) ₂ /PPh ₃ / Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH	71%	21%	8%	68
H ₂ N-H	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	R _x NH _y :y=0;x=3:87%: :y=1;x=2: 4%:	---	---	69
$\begin{array}{l} \text{MeO} \\ \diagdown \\ \text{CH-H} \\ \diagup \\ \text{EtOCO} \end{array}$	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /PhONa	$\begin{array}{l} \text{COMe} \\ \diagdown \\ \text{R}_x\text{CH}_y \\ \diagup \\ \text{COOMe} \end{array}$:y=1;x=1:78%: :y=0;x=2:12%:	---	---	70
O ₂ NCH ₂ -H	Pd(acac) ₂ /PPh ₃	R _x H _y CNO ₂ :y=1;x=2: 9%: :y=0;x=3:53%:	---	---	71
Me ₃ SiO-H	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	majo	0%	mino	72
Me ₃ Si-H	Pd(PPh ₃) ₂ (AM)	---	---	 98%	45b
RO-H, CO	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	majo	---	---	71
NH ₃ , CO ₂	L _n PdH	R _x NH _y CHO :x=1:y=1:I: :x=2:y=0:II: :I+II=55%:	---	---	73

TABLEAU IV : télomérisation du butadiène



Le n-octanol (composé d'importance industriel) peut être préparé à partir de télomères du butadiène comme le triméthylsiloxy-8 octadiène-1,6, ou l'acétoxy-8 OD-1,6.

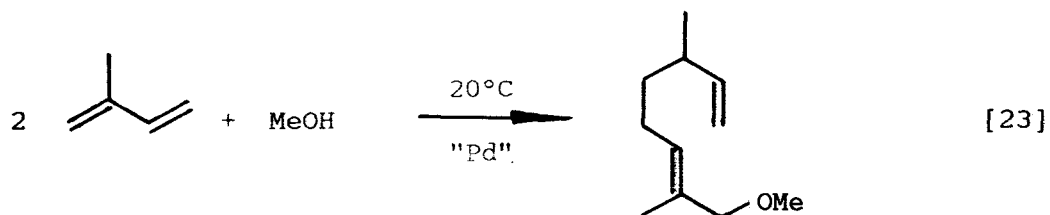
b) télomérisation de l'isoprène (Pd)

Ces réactions sont également très variées en fonction des télogènes. En général, elles sont plus lentes qu'avec le BD et on obtient un mélange de dimères et de télomères dont la distribution est fonction de la nature du ligand, du solvant, du télogène et de la température. Un abaissement de la température accroît la sélectivité en télomères.

Avec l'isoprène, le nombre de télomères est plus nombreux : quatre couplages possibles (qq, qt, tq, tt) plus deux positions du substituant Z.

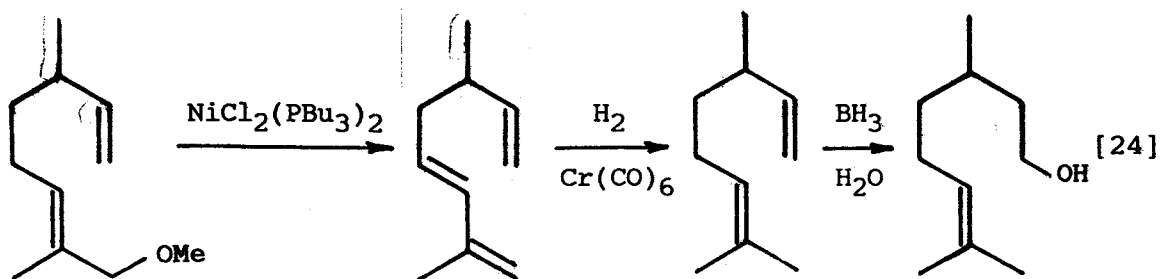
Dans certains cas, couplage tête-queue, la télomérisation peut constituer une méthode élégante de synthèse de terpènes. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le méthanol, telle la synthèse du citronellol.

Yamazaki (75) obtient par télomérisation de l'isoprène le méthoxy-1 diméthyl-2,6 octadiène-2,7 (réaction 23).



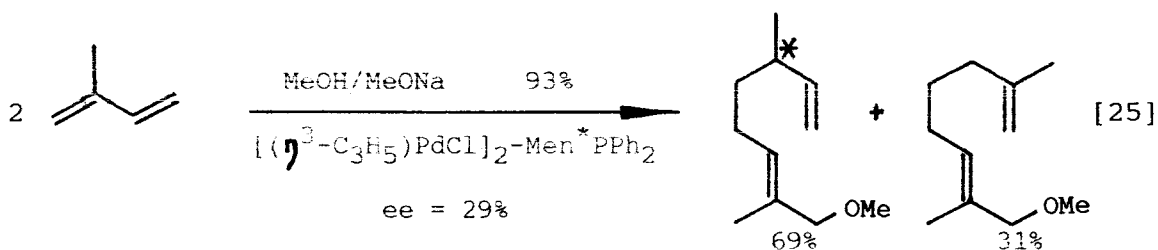
Le couplage tête-queue est sélectif, mais le groupe méthoxy n'est pas en bonne position. Hidai et Uchida (76) ont converti le télomère en citronellol par la séquence suivante (réaction 24).

Ces mêmes auteurs ont obtenu une télomérisation asymétrique (77) grâce à l'utilisation du ligand chiral menthildiphénylphosphine MenPPh₂ (réaction 25).

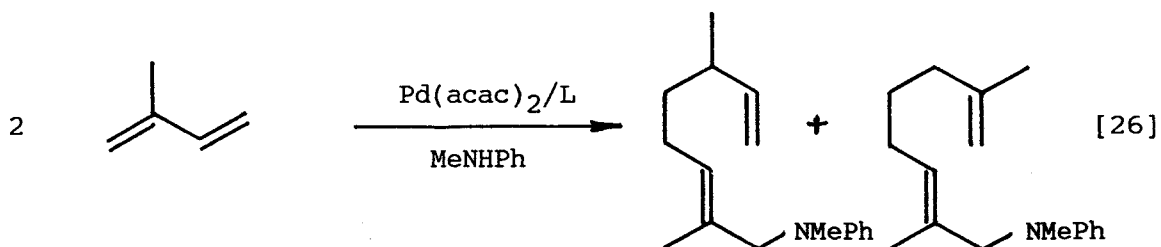


Rdt : 45% à partir de l'isoprène.

Citronellol



Avec les amines (78), les mêmes types de télomères peuvent être synthétisés (réaction 26).



L : P(OBu)₃ PPh₃

Rdt : 48% 61%

s : 85% 89%

3 - Dimérisation et co-dimérisation de diènes fonctionnalisés

Comme nous venons de le voir, certains polyènes fonctionnalisés linéaires ou cycliques sont utilisés comme synthons dans la synthèse de produits naturels. Par le biais de la catalyse, plusieurs voies d'accès à

ces "polyènes fonctionnalisés" sont possibles :

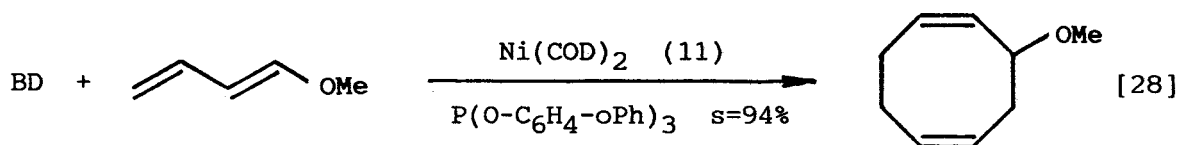
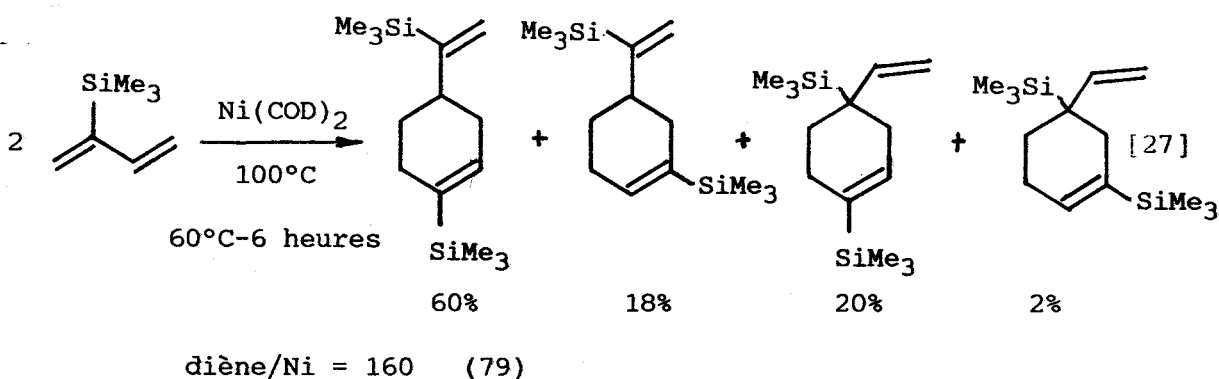
- fonctionnalisation d'oligomères de diènes-1,3 (non abordé ici)
- co-oligomérisation diène-oléfine fonctionnalisée (§ II,1,b)
- co-oligomérisation diène fonctionnalisé-oléfine (ou autre diène)
- télomérisation (§ II,2)
- oligomérisation de diènes fonctionnalisés

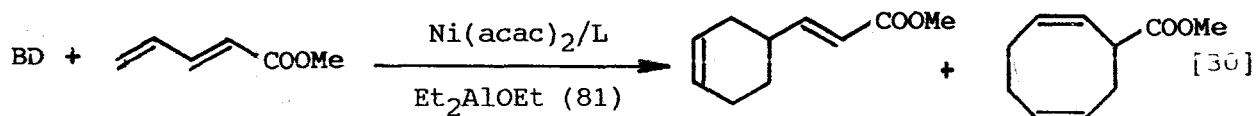
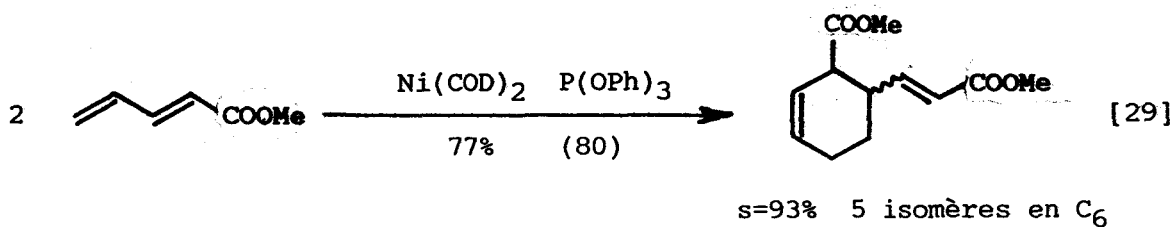
Ces dernières réactions utilisant des diènes fonctionnalisés sont relativement peu étudiées, probablement à cause de l'abondance toute relative de ces composés par rapport à celle des diènes conjugués ou des oléfines fonctionnalisées (acrylates).

Cependant les diènes fonctionnalisés sont d'un accès assez aisé, plusieurs synthèses et brevets ayant été décrits pour les réactions de Diels-Alder.

a) quelques exemples

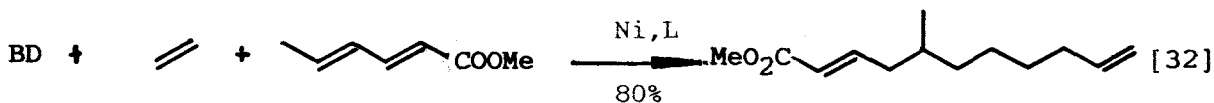
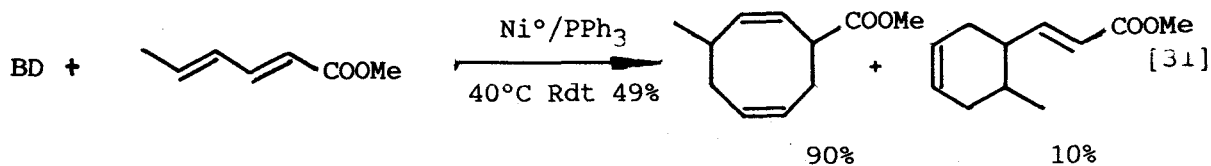
Certains diènes fonctionnalisés ont été étudiés dans les réactions d'oligomérisation ou de co-oligomérisation avec le BD sur catalyseurs au Nickel (réactions 27 à 30).



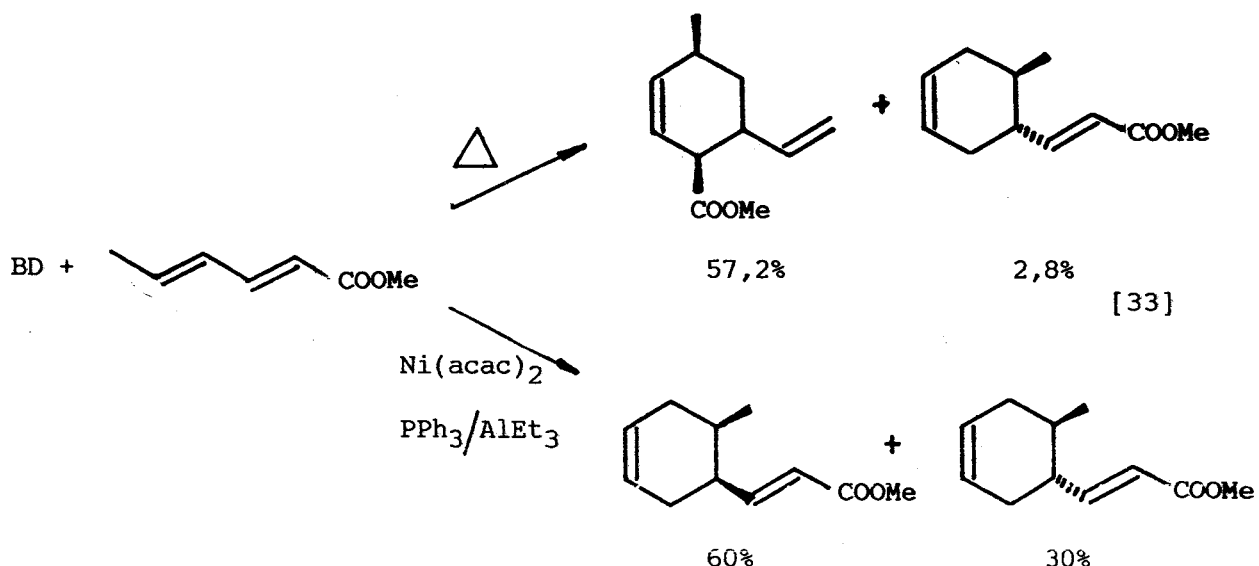


Le diène fonctionnalisé le plus cité est l'hexadiène-2,4 oate de méthyle ou sorbate de méthyle. A notre connaissance, son oligomérisation n'est pas connue, mais sa co-oligomérisation avec le BD est décrite par différents auteurs.

Wilke et Coll. (11) en 1970 (réactions 31 et 32).



Garrat et Wyatt (82) en 1974 (réaction 33).

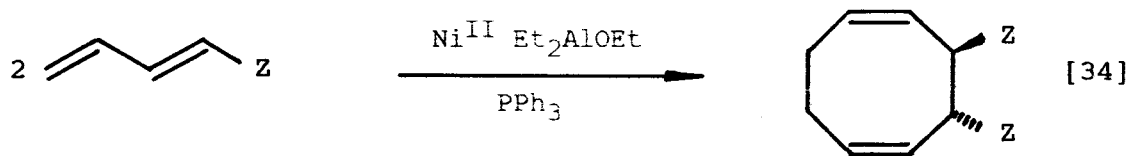


Mais ce sont Ténaglia, Brun et Waegell (6,61,83) qui ont cherché à oligomériser toute une série de diènes fonctionnalisés:

b) cyclo-oligomérisation sur complexes du Nickel (6)

Plusieurs diènes fonctionnalisés en position 1 ou 2, et le sorbate de méthyle sont testés dans différentes conditions.

Avec le système $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_2\text{AlOEt}$ une cyclodimérisation régio et stéréosélective se produit avec $\text{Z} = \text{OSiMe}_3$ et $\text{Z} = \text{COOMe}$ en position terminale. Un dérivé cyclooctadiénique-2,5 difonctionnalisé en -1,8 est obtenu (réaction 34).



Avec $\text{Z} = \text{OAc}$, NET_2 , $\text{N}(\text{iPr})\text{COMe}$, $\text{CO-NH}(\text{iPr})$, OSiMe_3 (en position 2) et le sorbate de méthyle ($\text{MeCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOMe}$), les diènes restent inchangés.

La vitesse relative de cette réaction est sensible à l'encom-

brement stérique et surtout à la nature électronique du groupement Z. Elle reste néanmoins assez lente, ceci est illustré par les données suivantes (tableau V).

Rendement	83%	90%	< 1%	0%
Diène/Ni	20	10	10	10
Temp. (°C)	23 h à 60°C	18 j à 60°C	7 j à 100°C	7 j à 60°C

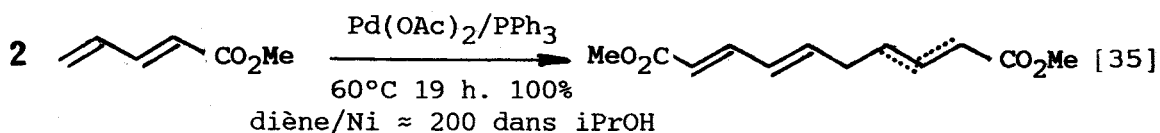
TABLEAU V : vitesses relatives de la dimérisation de diènes fonctionnalisés

L'alkylaluminium joue un rôle actif vis à vis de la sélectivité en dérivés cyclooctadiéniques (C₈) par complexations des fonctions carbonyles des deux groupes ester.

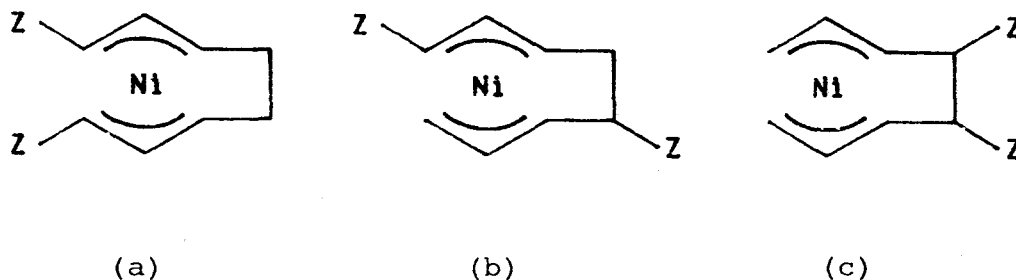
c) oligomérisation linéaire sur complexes du Pd (6)

Comme avec le Nickel, quelques diènes fonctionnalisés en position 1 sont testés avec différents complexes du Pd : Z = COOMe, OSiMe₃, OAc, CONHiPr et le sorbate de méthyle.

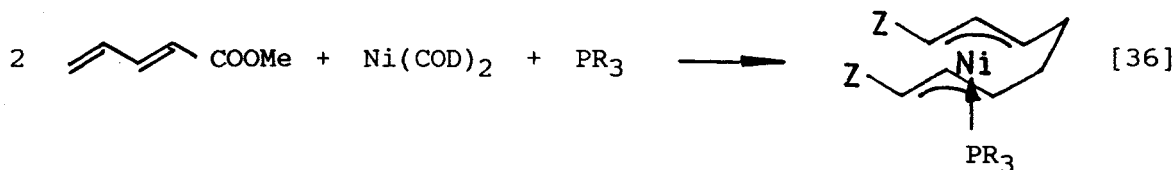
Seul le pentadiène-2,4 oate de méthyle (Z = COOMe) donne lieu à une dimérisation linéaire avec les sels divalents du Pd en présence de PPh₃. Il conduit au décatriène dicarboxylate-1,10 de méthyle sous forme d'un mélange d'isomères de position des doubles liaisons (réaction 35).



Parmi les trois types d'intermédiaires possibles, la forme la plus stabilisée est la structure a (schéma VII). Elle correspond d'ailleurs au couplage des dimères linéaires de Ténaglia et également au complexe isolé et caractérisé par Binger (84a,b) (réaction 36).



SCHEMA VII : Les différents intermédiaires bis(π -allyl)Ni en fonction du couplage des molécules de pentadiène-2,4 oate de méthyle



avec R = Ph et Cy et Z = COOMe

Le sorbate de méthyle reste inchangé.

III - LES COORDINATS AMINOPHOSPHINEPHOSPHINITES (AMPP) ET AMINOPHOSPHINITES

(AMP) EN DIMERISATION SUR Ni ZEROVALENT

Nous allons présenter les résultats obtenus au laboratoire dans la dimérisation des diènes conjugués sur catalyseurs au Nickel.

Ces résultats ont fait l'objet des thèses de P. Denis (4) et A. Jean (5). Ils sont le fruit d'efforts apportés depuis quelques années dans la synthèse d'une famille de ligands, obtenus au départ en collaboration avec le laboratoire du professeur Peiffer (85).

Ces ligands aminophosphinephosphinites (AMPP) et aminophosphinites (AMP) sont obtenus à partir d'aminoalcools naturels ou d'acides aminés.

Ils ont donné également de bons résultats (activité, sélectivité, énantiométrie) dans d'autres réactions catalytiques comme l'hydrogénation des oléfines et des cétones (86), l'hydroformylation des oléfines (87).

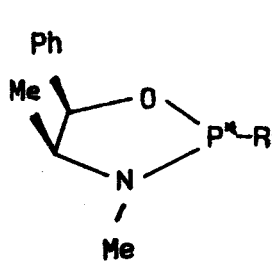
1 - Les coordinats chiraux

a) généralités

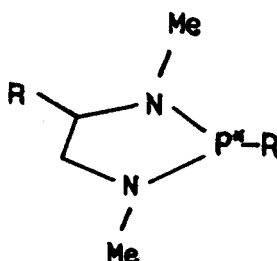
Il faut bien reconnaître que les connaissances actuelles au sujet du mécanisme de l'induction asymétrique dans les réactions catalytiques ne sont pas clairement définies. En conséquence, la recherche de nouveaux ligands chiraux reste encore assez empirique.

Au vu de la littérature, plusieurs approches ont été envisagées pour la synthèse de coordinats organophosphorés chiraux. Quelques exemples appliqués aux réactions d'oligomérisation des diènes ont été mentionnés.

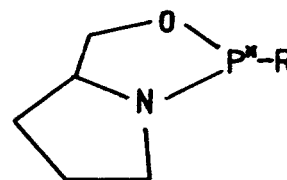
- Coordinats monodentates ou le centre chiral est porté par l'atome de phosphore, c'est le cas de P-Alkyl oxazaphospholidine 1a et diazaphospholidine 1b de Richter (42) ou de Buono (88). On pourra également consulter un article récent de Legras (89), composé 2.



1a



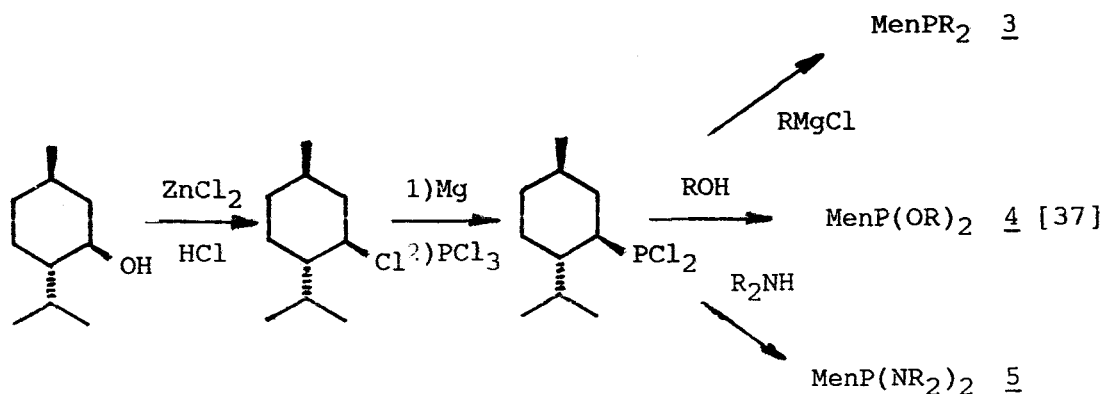
1b



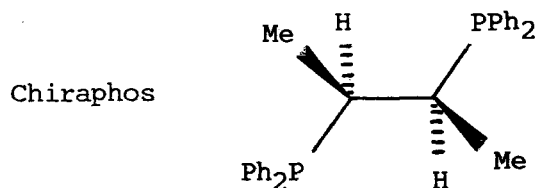
2

- Coordinats monodentates ou un groupe phosphine ou phosphite

disubstitué est greffé sur un substrat chiral naturel. Avec le menthol on obtient les menthyldialkylphosphine 3 MenPR_2 , menthyldialkylphosphite 4 MenP(OR)_2 et bis (dialkylamino)menthylphosphines 5 $\text{MenP(NR}_2)_2$ (75,90a,b) (réaction 37).

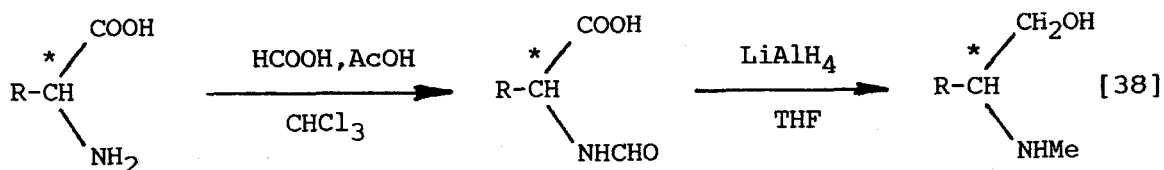


- Coordinats bidentates ou les centres chiraux se trouvent sur une chaîne carbonnée comme la chiraphos (91) ou sur un hétéroatome. On obtient ainsi une meilleure rigidité conformationnelle des catalyseurs.



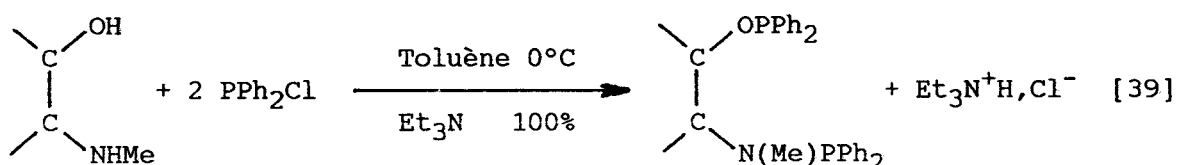
b) les AMPP et AMP

Au laboratoire, nous nous sommes intéressés à une famille de produits naturels chiraux, les aminoalcools, soit naturels, soit obtenus par réduction des esters méthyliques des α aminoacides naturels N-formylés (92) (réaction 38).

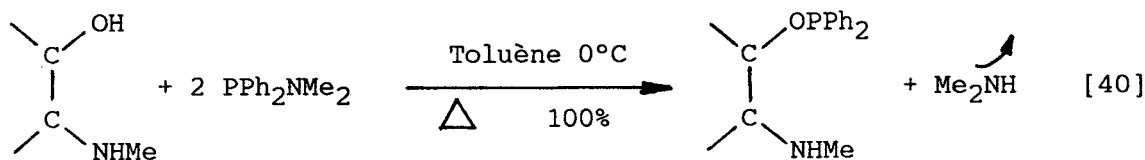


En fonction du réactif de phosphinylation, deux types de ligands sont obtenus :

- en une seule étape, de façon quantitative, l'action de la chlorodiphénylphosphine sur un aminoalcool en présence de triéthylamine conduit aux aminophosphinephosphinites (AMPP) (réaction 39).



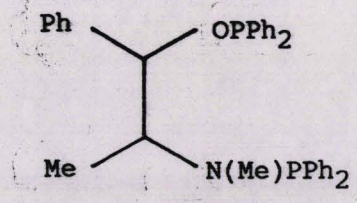
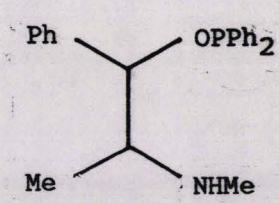
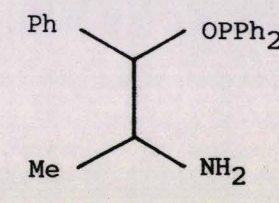
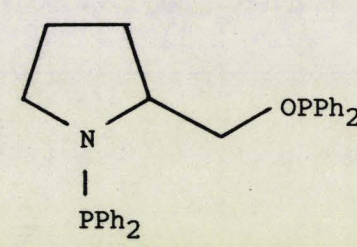
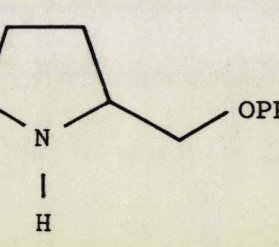
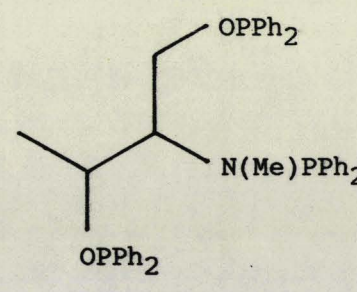
- l'action de la diméthylaminodiphénylphosphine (moins réactive) sur un aminoalcool dans le toluène à reflux, conduit quantitativement aux aminophosphinites (AMP) (réaction 40).



PPh_2NMe_2 est préparée à partir de PPh_2Cl et de diméthylamine (réaction 41).



Toute une famille de coordinats dérivant des acides aminés a ainsi été obtenue, mono, bidentate ou tridentate selon le nombre de fonctions amines et acides de départ. Le tableau VI donne la nomenclature et la structure de quelques uns d'entre eux. Les caractéristiques spectrales figurent en annexe 1.

Aminoacide ou Aminoalcool	Coordonnats obtenus avec	
	PPh_2Cl (AMPP)	PPh_2NMe_2 (AMP)
Ephédrine		
D (1S,2R)	D-EPHOS (1S,2R)	D-EPHOS-NH (1S,2R) <u>6</u>
L (1R,2S)	L-EPHOS (1R,2S)	L-EPHOS-NH (1R,2S) <u>7</u>
(+) (1S,2S)	(+) EPHOS (1S,2S)	(+) EPHOS-NH (1S,2S) <u>*8</u>
(-) (1R,2R)	(-) EPHOS (1R,2R)	(-) EPHOS-NH (1R,2R) <u>*9</u>
Noréphédrine (+) (1S,2R)	-----	 D(+)NorEPHOS-NH ₂ * <u>10</u>
Proline ou Prolinol		
L (S)	PROLIPHOS ou	PROLIPHOS-NH ou
D (R)	ProNOP (D et L)	ProNHOP (D et L) <u>11</u>
Thréonine (2S,3R)		-----
	THREOPHOS (2R,3R) ou ThréoNOOP	

* synthétisés lors de ce travail

TABLEAU VI : Quelques ligands AMPP et AMP

Pour plus de détails, on peut consulter une revue récente sur la préparation des ligands asymétriques et leurs applications en synthèse catalytique (93).

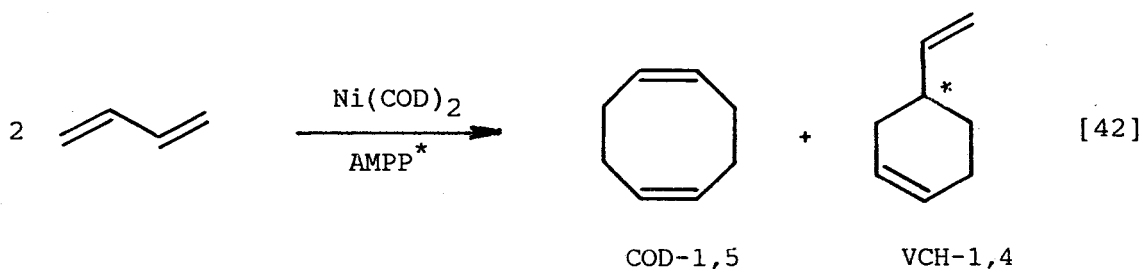
2 - Les coordinats AMPP : cyclodimérisation et co-oligomérisation asymétrique

Seuls les meilleurs résultats obtenus par P. DENIS (4,85) sont mentionnés ici. Les problèmes liés à l'induction asymétrique sont précisés.

a) cyclodimérisation asymétrique du BD

Les cyclodimérisations sont conduites à 40°C et 60°C. Le rapport BD/Ni variant peu (50 à 70), des taux de conversion de 90% sont atteints après 24 h. à 40°C ou 6 h. à 60°C.

Les deux cyclodimères principaux sont le VCH-1,4 et le COD-1,5 (réaction 42).



Un peu de DVCB est obtenu à faible taux de conversion du BD, et du CDT-1,5,9 à un taux de conversion supérieur à 90%.

Le rapport VCH/COD est fonction du ligand AMPP. Avec l'iso-leuciphos ou IleNOP (tableau VII), les rendements sont de 73,5% en VCH-1,4 et 12,5% en COD-1,5.

Le VCH chiral (obtenu à 40°C) présente des ee faibles (<30%) mais voisins des meilleurs relevés dans la littérature. Quelques points concernant l'induction asymétrique ont pu être dégagés.

- 1) la configuration absolue est toujours celle du ligand

2) l'ee augmente avec l'encombrement stérique du ligand (tableau VII)

3) deux carbones asymétriques proches des phosphores donnent de meilleurs résultats qu'un seul carbone asymétrique. Surtout s'ils ont la même configuration absolue : $(R,R) \approx (S,S) > (R,S) \approx (S,R) > S \approx R$ (addition des effets inducteurs, tableau VIII).

:	:	:	:	:
:	R	:	AMPP	:
:	:	:	:	:
:	:	:	ee S(-) VCH-1,4	:
:	:	:	:	:
:	Me-	:	AlaNOP	:
:	:	:	:	:
:	iPr-	:	ValNOP	:
:	:	:	:	:
:	EtCHMe-	:	IleNOP	:
:	:	:	:	:
:	:	:	15,4%	:
:	:	:	:	:

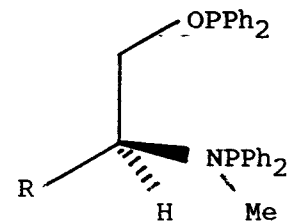


TABLEAU VII : effet de l'encombrement stérique du ligand sur les ee

:	:	:	:	:
:	R'	:	R	:
:	:	:	:	:
:	:	:	AMPP	:
:	:	:	:	:
:	:	:	ee S(-) VCH	:
:	:	:	:	:
:	Me	:	H	:
:	:	:	:	:
:	Me	:	Ph	:
:	:	:	ψ (+) EPHOS	:
:	:	:	:	:
:	(Ph ₂ PO)MeCH-	:	Me	:
:	:	:	:	:
:	:	:	ThréoNOOP (R,R)	:
:	:	:	:	:
:	:	:	25,9% R(+)VCH	:
:	:	:	:	:

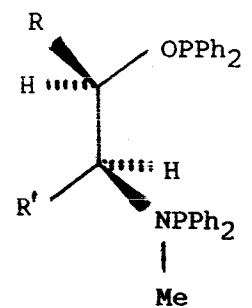
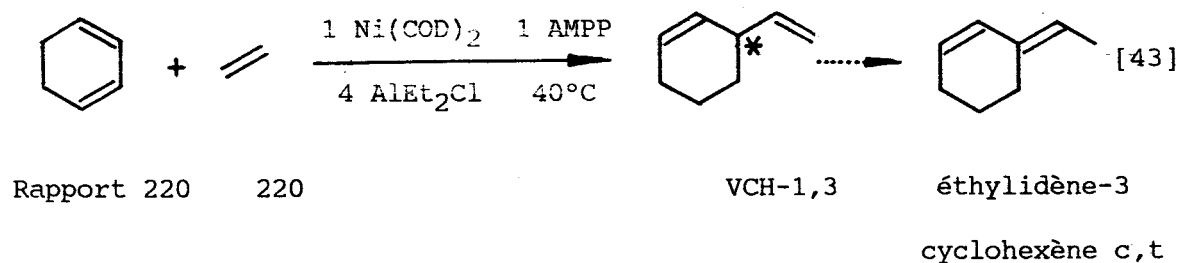


TABLEAU VIII : addition des effets inducteurs

Les coordinats tridentates se comportent comme des bidentates encombrés.

b) codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3 - éthylène

Avec le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{AMPP}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, le VCH-1,3 chiral est préparé avec une bonne activité, une bonne sélectivité et surtout un bon rendement optique (tableau IX, réaction 43).



AMPP	tps	conversion	sélectivité	ee R(-) VCH
L ThreoNOOP (R,R) tridendate	12'	95,5%	98,5%	85% *
AlaNOP bidentate	10'	91,1%	98,3%	15%

* 95% à T = -30°C

VCH = VCH-1,3

TABLEAU IX : Codimérisation en VCH-1,3 à 40°C

Caractéristiques de l'induction asymétrique :

1) à l'inverse de la cyclodimérisation du BD, la configuration absolue du VCH-1,3 obtenue est inverse de celle du ligand.

2) les autres points sont identiques (§ III 2a), mais les effets de l'encombrement stérique et de l'addition des effets inducteurs de deux

carbones asymétriques du ligand sont nettement moins marqués : (R,R) > (R,S).

3 - Les coordinats AMP : dimérisation linéaire

a) dimérisation linéaire du butadiène-1,3

Un excellent résultat a été obtenu avec le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2$ - AMP. Le BD se dimérise en OT-1,3,6 d'une façon très rapide : vitesse de rotation 350 à 40°C et 4700 à 60°C avec le ligand D-EPHOS-NH, un rapport BD/Ni \approx 100, et un ratio AMP/Ni \approx 1.

Un mélange de trois isomères est obtenu, deux ont été isolés : l'OT-1,3t,6t 12 et l'OT-1,3c,6t 13. La sélectivité en OT-1,3,6 est excellente (98%). Le système est d'autre part très isomérisant : en doublant le temps de réaction, l'OT-1,3,6 s'isomérisent complètement en OT-2,4,6 14 (mélange d'isomères cis trans).

Le système $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{L-PrONHOP}$ est un peu moins actif. Nous avons vérifié lors de ce travail qu'il est lui aussi très isomérisant.

b) approche mécanistique

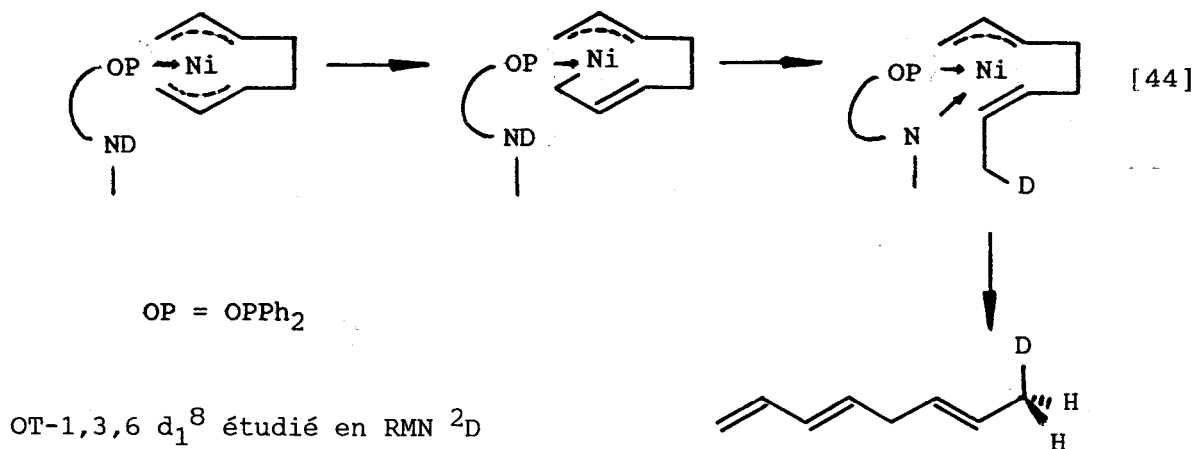
Le système Ni^0/AMP , très sélectif en dimères linéaires, particulièrement actif par rapport aux autres systèmes de la littérature (§ A I 2b) a entraîné un certain nombre d'études complémentaires, ce travail ne faisant qu'illustrer ce propos.

Le Ni n'est pas connu pour engendrer des transferts d'hydrogène spontanés (cas du Pd) et oriente par conséquent la dimérisation du BD vers des dimères cycliques. L'apport extérieur d'un composé possédant un hydrogène mobile provoque ce transfert d'hydrogène et, on obtient alors des dimères linéaires. C'est le cas de la morpholine du système d'Heimbach (38) présenté p. 10 (§ A I 2b).

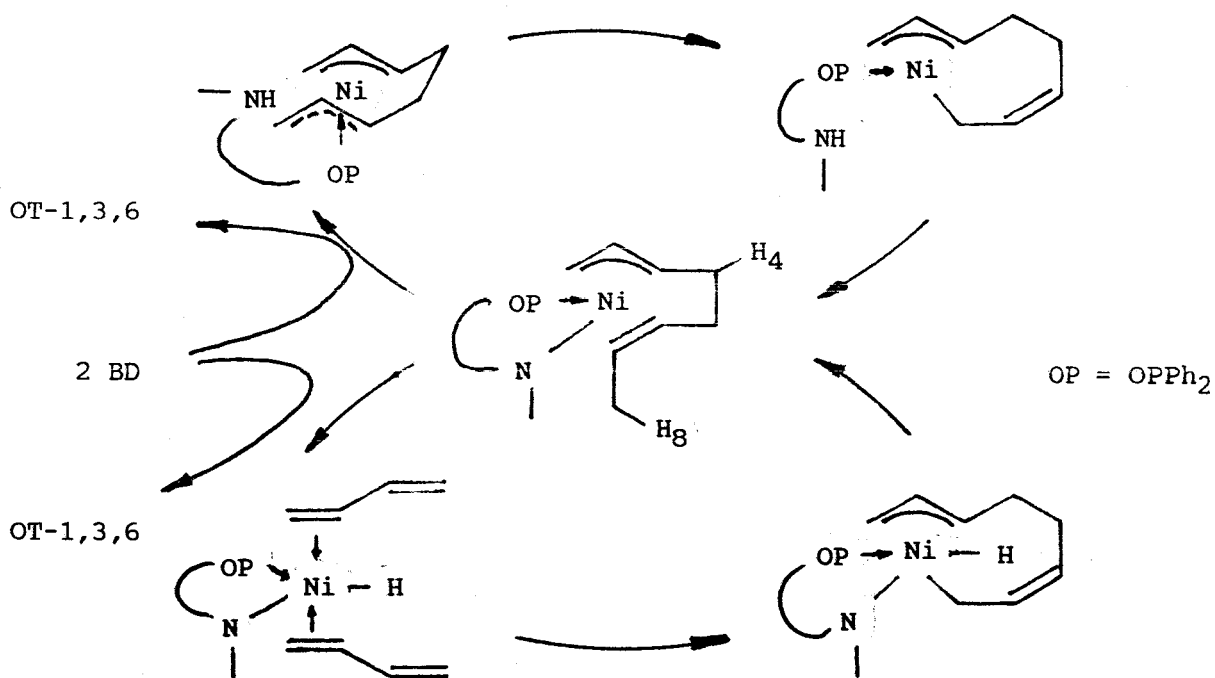
C'est donc avec ce système que le nôtre (Ni^0/AMP) possédant une fonction amine secondaire libre sur le ligand a été comparé. L'hydro-

gène nécessaire pour orienter la réaction de dimérisation vers des dimères linéaires est fourni par le ligand d'une façon très active (mais non totale).

L'utilisation de molécules marquées au deutérium a permis de connaître l'étape d'initiation de la réaction catalytique (5). Le ligand D-EPHOS-ND donne son deutérium en position 8 sur l'OT-1,3,6 (réaction 44).



Le schéma VII présente le mécanisme de la dimérisation du BD avec le système Lig-NH/Ni(COD)₂.



SCHEMA VII : Mécanisme de la dimérisation linéaire A. JEAN (5)

c) dimérisation linéaire de butadiènes substitués

Le pipérylène, l'isoprène, le méthyl-2 pentadiène-1,3, le méthyl-4 pentadiène-1,3 et l'hexadiène-2,4 furent testés avec le système $\text{Ni}(\text{COD})_2$ - D-EPHOS-NH. Seuls l'isoprène et le pipérylène donnent lieu à une dimérisation.

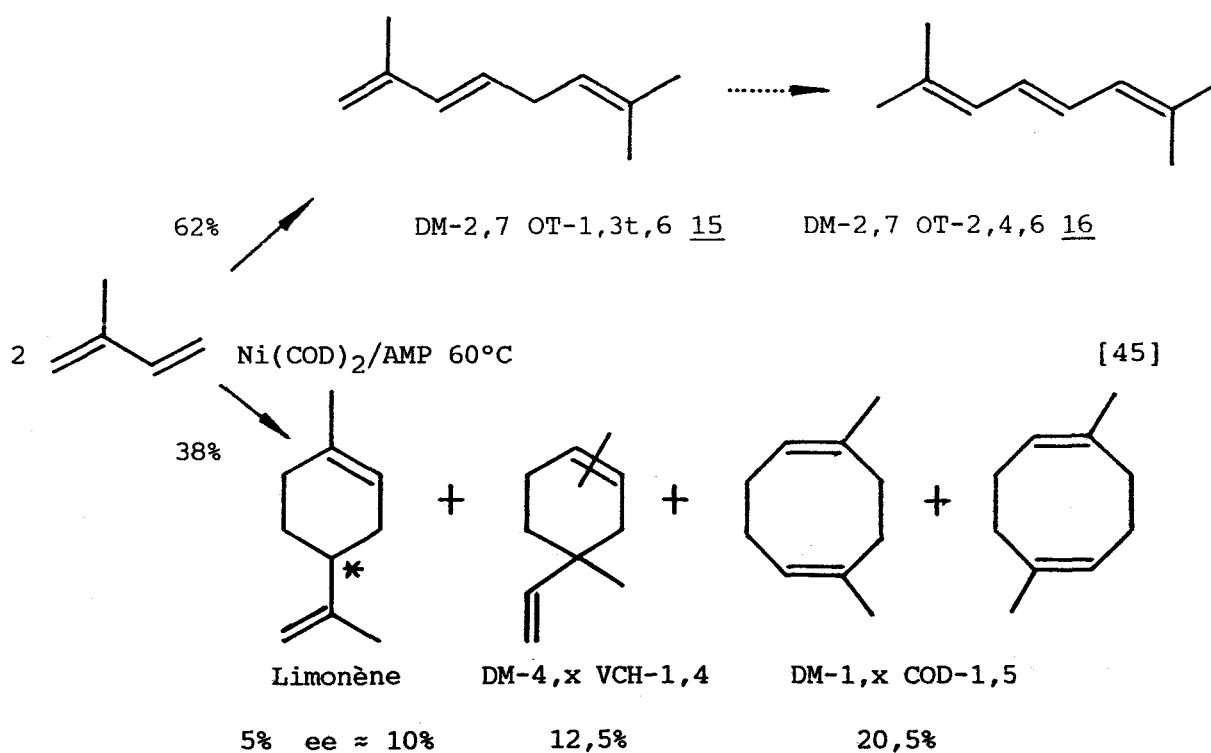
c₁) l'isoprène

La dimérisation de l'isoprène apparaît moins intéressante car moins active et moins sélective en dimères linéaires.

Il faut 6 h. à 60°C pour dimériser l'isoprène (10' à 40°C avec le BD dans les mêmes conditions - rapport Diène/Ni \approx 100).

Seul 60% de dimères linéaires sont obtenus : il s'agit du diméthyl-2,7 OT-1,3t,6 15 s'isomérisant en un mélange cis trans de diméthyl-2,7 OT-2,4,6 16. Ils résultent d'un couplage sélectif queue queue.

Environ 40% de cyclodimères se répartissent comme suit (réaction 45).



c₂) le pipérylène

Bien plus intéressant : le système Ni(COD)₂ - Ligand-NH se révèle être actif et régiosélectif (tête-tête) en dimères linéaires. On obtient une conversion de 98% en 1 h.30 à 40°C (10' pour le BD dans les mêmes conditions - rapport Diène/Ni ≈ 100), et ≈90% de rendement en dimères linéaires identifiés.

Ces dimères diméthyl-4,5 octatriène-1,3,6 s'isomérisent également en composés complètement conjugués et possèdent une activité optique importante. Une partie de ce travail vise à compléter l'identification des dimères et se propose de déterminer leur ee, les $[\alpha]_D^\circ$ n'étant pas connus.

c₃) autres diènes

Le DM-2,3 BD-1,3, le Me-2 pentadiène-1,3, le Me-4 pentadiène-1,3 et l'hexadiène-2,4 donnent une conversion faible (1 à 5%) en produits non identifiés.

CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, les réactions d'oligomérisation, de co-oligomérisation et de télomérisation sont très nombreuses.

Dans ce qui suit, nous nous limitons aux réactions de dimérisation avec les diènes fonctionnalisés ou non.

Ce travail est en continuité directe avec les résultats acquis au laboratoire par P. DENIS et A. JEAN.

Il s'agit de développer les réactions permises avec le système catalytique Ni⁰ - Ligand-NH, performant, orientant la dimérisation des diènes en dimères linéaires.

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude d'autres ligand-

NH appliqués préférentiellement au butadiène. Puis notre système catalytique sera testé avec d'autres diènes substitués (hexadiènes, norbornadiène, isoprène et pipérylène).

Une extension aux diènes fonctionnalisés constitue le dernier chapitre.

Nos efforts porteront également sur la détermination des ee des dimères linéaires chiraux.

LE SYSTEME CATALYTIQUE : DIMERISATION DU BUTADIENE

Dans ce chapitre, nous allons étudier quelques caractéristiques supplémentaires sur la nature des ligands AMP de notre système catalytique Ni⁰-Lig AMP.

Peu de ligands AMP avaient été testés (4). Quelques AMP aisément synthétisables ont donc été préparés et testés en oligomérisation du BD. Le BD est testé en premier lieu pour deux raisons : il est le plus réactif, et tous ses oligomères (linéaires ou cycliques) sont bien connus et facilement analysables par CPG. Dans le cas de résultats intéressants, d'autres diènes (pipérylène ...) pourront être testés par la suite. Nous avons cherché à obtenir :

- d'autres Lig-NH (GlyNHOP, PronHOP, ..., Lig-NH₂) pour comparer les activités et les sélectivités à celles du système Ni⁰/D-EPHOS-NH.

- les Ψ EPHOS-NH (+) et (-) dans le but de comparer les ee obtenus avec ceux de la D- et L-EPHOS-NH en dimérisation linéaire de diènes non symétriques (pipérylène et sorbate de méthyle).

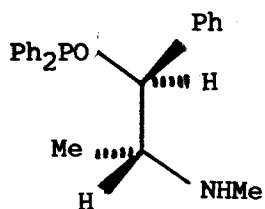
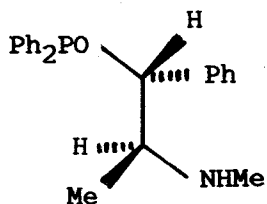
I - STRUCTURE DES AMINOPHOSPHINITES (AMP)

Ce sont les ligands AMP D-EPHOS-NH (et L-EPHOS-NH) qui ont été les plus étudiés par Denis (4). Pour comparer deux AMP, il est souvent fait appel à des paramètres assez intuitifs, effets électroniques et effets stériques.

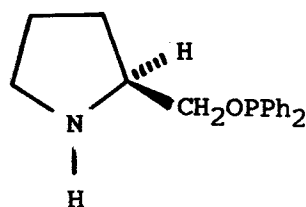
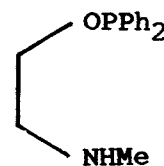
Nous allons distinguer AMP monodentates et AMP bidentates, ainsi que les AMP possédant une fonction amine secondaire (Ligand-NH) ou AMP avec une amine primaire (Ligand-NH₂).

1 - AMP monodentates, Ligands-NH

Rappelons les structures des AMP étudiés :

D-EPHOS-NH 6

L-EPHOS-NH

L-PrONHOP 11

GlyNHOP (4)

ou L-PROLIPHOS-NH

ou GLYPHOS-NH

Toutes les réactions catalytiques sont effectuées selon le protocole décrit dans la partie expérimentale (§6). Nous avons pris comme conditions standards les rapports suivants :

diène / AMP / Ni(COD)₂ ≈ 100 / 1 / 1 à 40°C (ou 60°C)

Ni(COD)₂ = AMP = 0,36 mmole

diène : 36 mmole

étalon : heptane (≈ 2g)

solvant : toluène (volume total ≈ 10 cc)

Le système Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH ou Ni(COD)₂/L-EPHOS-NH étudié par P. Denis est le plus actif et le plus isomérisant. Les principaux résultats ont déjà été présentés (p. 38).

a) la L-PrONHOP

Le système Ni(COD)₂/L-PrONHOP est un peu moins actif et un peu plus sélectif. Les résultats de P. Denis ⁽⁴⁾ (avec le BD) sont rappelés dans le tableau X.

Mais, ce système est également très isomérisant. Cependant la différence de vitesse de réaction est nettement plus marquée avec l'isomérisation de composés du type OT-1,3,6 en composés du type OT-2,4,6. Ceci est également illustré avec la dimérisation linéaire asymétrique du pipérylène à 40°C (tableau XI).

		Sélectivités (%) en					
Coordinats	Conversion	Tps	OT-1,3,6	OT-2,4,6	VCH-1,4	COD-1,5	
D-EPHOS-NH	90	10'	94,4	---	3,2	1,0	
	95	12'	89,4	5,2	3,1	1,1	
	100	20'	---	87,7	3,8	0,8	
L-PrONHOP	90	10'	98,4	---	0,6	0,6	
	95	15'	98,5	---	0,6	0,9	
	100	30'	90,5	6,5	0,7	0,8	

TABLEAU X (4) : Dimérisation linéaire du butadiène à 40°C

BD/Ni(COD)₂/Lig-NH = 60/1/1

		D-EPHOS-NH				L-PrONHOP				
		Sélectivités (%) en				Sélectivités (%) en				
tps	Conv	DM OT-1,3,6	DM OT-2,4,6	Conv	DM OT-1,3,6	DM OT-2,4,6	Conv	DM OT-1,3,6	DM OT-2,4,6	
		t,c	t,t	t,c,t	t,t,t	t,c	t,t	t,c,t	t,t,t	
		<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	
30'	41%	26,9	58,9	≈ 1	2,1	45%	20	52,7	0	0
1h10	84%	25,9	52,2	2,4	5,3					
1h30						75%	20,8	54,3	1,8	2,5
3h	96%	25,9	35,8	6,9	13,2	90%	18,9	46,7	4,6	7,8
5h	98%	14,8	2,7	20,2	39,7					
18h						98%	9,6	7,8	22,2	37

DM = DM-4,5

TABLEAU XI : Dimérisation linéaire du pipérylène à 40°C

tab. XI suite

Pipérylène(tech. 90%)/Ni(COD)₂/Lig-NH ≈ 100/1/1

Comparaison des activités et des sélectivités de la D-EPHOS-NH et de la L-PrONHOP.

Toujours avec le pipérylène, une étude intéressante serait de comparer l'induction asymétrique des ligands D-(ou L-)EPHOS-NH (possédant 2 carbones asymétriques) et L-(ou D-)PrONHOP (possédant 1 seul carbone asymétrique). Si l'on constate comme dans la cyclodimérisation asymétrique du BD en VCH chiral (p. 36), qu'un ligand à deux C* (cas des EPHOS) induit un ee supérieur à celui d'un seul (cas de la PrONOP), les EPHOS-NH (D et L) devraient être plus performantes que les PrONHOP (L et D).

Malheureusement, vu les problèmes rencontrés lors de la détermination des ee des dimères chiraux du pipérylène cette étude resterait trop approximative.

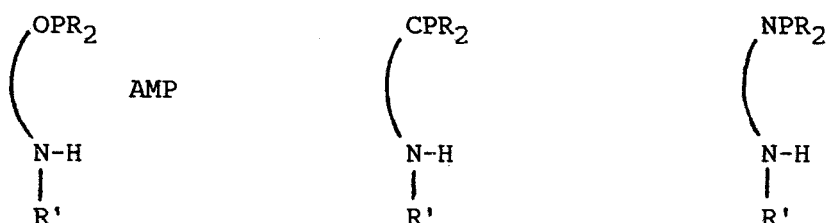
b) GlyNHOP

Le système Ni(COD)₂/GlyNHOP (4) apparaît moins intéressant (Ligand non chiral). Avec le BD, la sélectivité en OT-1,3,6 reste très semblable mais la cinétique chute d'un facteur voisin de quatre. L'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 est également très ralentie. L'hypothèse proposée par P. Denis est que le ligand GlyNHOP (à l'opposé des EPHOS-NH) ne possède pas de contraintes stériques et n'oriente pas préférentiellement sa fonction amine secondaire vers le centre métallique.

c) autres L-NH monodentates

Dans le même ordre d'idée (comparaisons d'activités et de sélectivités), d'autres ligands de structure proche des AMP peuvent être envisagés. A partir d'autres substrats, il est possible d'obtenir des ligands possédant une fonction amine secondaire libre susceptible de

fournir son hydrogène du type :



D'autre part, les atomes d'azote et de Ni étant très proches (voir le cycle catalytique p. 39), l'augmentation de l'encombrement stérique du groupe R' porté par l'azote pourrait modifier les sélectivités en dimères. Il y a risque cependant d'avoir une chute de l'activité du catalyseur plus ou moins radicale selon la taille de R (Et, Pr, iPr, Bu, tBu..).

2 - AMP monodentates, Ligands-NH₂

Pour compléter la comparaison de différents ligands AMP, il nous a paru intéressant de tester un ligand L-NH₂ possédant une fonction amine primaire au lieu d'une amine secondaire.

Pour pouvoir faire des comparaisons aisées, nous sommes restés dans la famille des précurseurs " éphédrine " en choisissant la D(+) Noréphédrine (1S,2R) ou amino-2 phényl-1 propanol-1.

Le ligand appelé D(+) NorEPHOS-NH₂ 10 est obtenu aisément d'une façon classique par action de PPh₂NMe₂ sur le chlorhydrate de D(+) Noréphédrine en présence de triéthylamine dans le toluène à reflux. Ses caractéristiques en accord avec la structure figurent en annexe 1.

Le système catalytique Ni(COD)₂/D(+) NorEPHOS-NH₂

La figure 1 montre l'évolution de la conversion du BD et les sélectivités en produits formés.

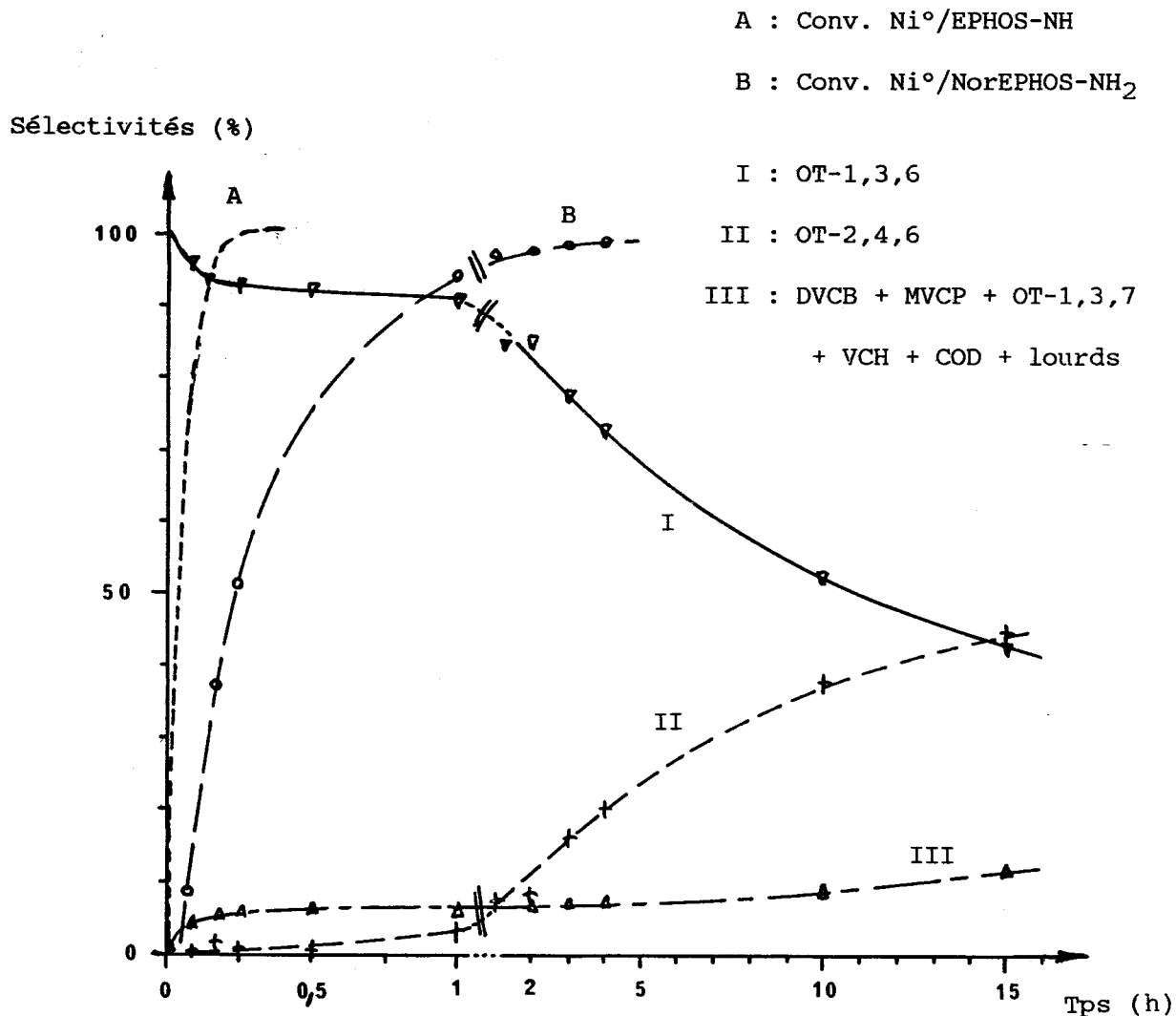


FIGURE I : Dimérisation linéaire du BD - Ni⁰/Lig-NH₂

BD/Ni(COD)₂/D(+) NorEPHOS-NH₂ = 104/1/1 T = 40 °C

La courbe III correspond à la formation des dimères minoritaires : OT-1,3,7, DVCD-1,2, MVCP-1,2, VCH-1,4, COD-1,5 représentant respectivement (à t = 1h.) 0,5%, 1,4%, 0,7%, 1,5%, 1,7%.

On obtient, comme avec le système de référence Ni(COD)₂/D- EPHOS-NH, l'OT-1,3,6 (courbe I) avec une bonne sélectivité 93,3% (conv.91,3%) mais avec un temps plus long : 30 min. (au lieu de 98% en 10 min. pour Ni⁰/D-EPHOS-NH).

Par contre l'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 (courbe II) est considérablement ralentie. Démarrant véritablement vers 1 heure, il faut 14 heures pour n'obtenir que 50% d'OT-2,4,6 (au lieu de 10 min. pour 98% d'OT-2,4,6 avec la D-EPHOS-NH).

L'absence du groupe Me sur l'azote du ligand a pour conséquence une cinétique sensiblement trois fois plus lente (avec le BD) et surtout un caractère nettement moins isomérisant.

On peut tenter une explication par une approche électronique et stérique. L'atome d'azote étant moins contraint stériquement il n'est pas sujet à s'éloigner du Ni. L'effet donneur du Me ayant disparu, la densité électronique du Ni diminue. Ceci défavorise le couplage oxydant de deux molécules de BD et le passage du bis(π -allyl)Ni en (π,σ -allyl)Ni nécessaire pour obtenir l'OT-1,3,6 (voir le cycle catalytique p. 39) d'où une cinétique plus lente.

L'évolution du caractère isomérisant va dans le même sens que celui observé par Dzhemilev (39) (p. 12). Il obtient l'OT-2,4,6 avec comme co-catalyseur une base forte (éthylène imine). A l'inverse, nous obtenons plus difficilement l'OT-2,4,6 mais avec un ligand possédant une fonction amine primaire moins basique.

Le ligand L-NH₂ fut testé avec le pipérylène dans le but d'obtenir les dimères chiraux sans évolution vers les dimères plus conjugués (moins intéressant).

Hélas, le système pipérylène/Ni(COD)₂/D-NorEPHOS-NH₂ \approx 100/1/1 s'avère nettement moins réactif et un peu moins sélectif :

conversion \approx 80% en 20 h. à 60°C (à comparer avec 84% en 1h.10 à 40°C
avec le système Ni°/D-EPHOS-NH)

sélectivités : DM-4,5 OT-1,3t,6c \approx 13% (au lieu de 25,9%)

DM-4,5 OT-1,3t,6t \approx 48% (au lieu de 52,2%)

Avec un diène moins réactif que le BD, la différence d'activité du

système catalytique est très marquée.

Une fonction amine secondaire portée par le ligand est plus performante qu'une fonction amine primaire. Il apparaît donc préférable de choisir des précurseurs de ligands AMP N-alkylé ou d'alkyler les atomes d'azote au préalable.

3 - Autres ligands-NH et AMP bidentates - L₂-NH (non synthétisés)

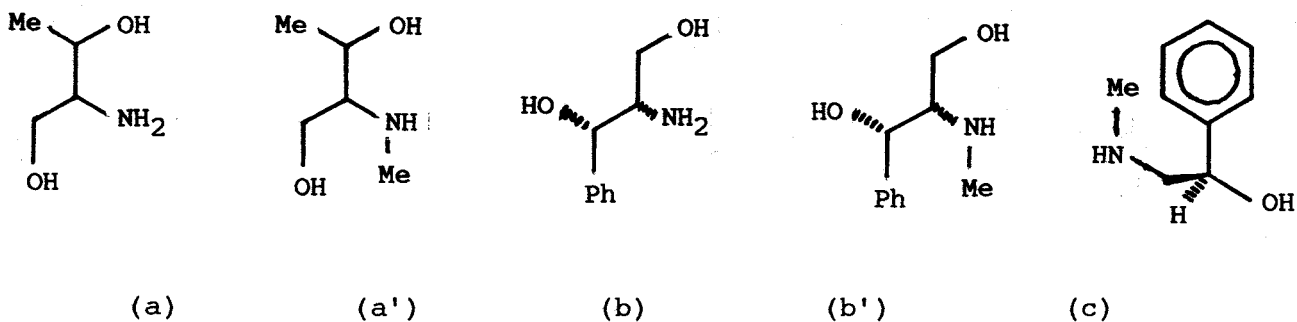
On peut également concevoir des ligands possédant deux fonctions phosphites (ou phosphines) et une fonction ZH libre (amine ou alcool) du type :



L'encombrement stérique du catalyseur qui en résulterait impliquerait une plus grande rigidité et moins de conformation. Cela pourrait donc se répercuter sur la sélectivité des dérivés de l'OT-1,3,6 et sur les ee des dimères chiraux. Il faut cependant veiller à ce que le NH (ou OH) libre puisse accéder au métal : choix judicieux du précurseur.

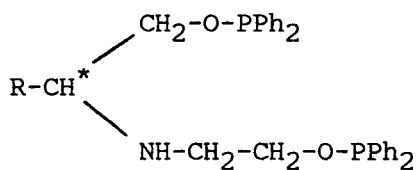
A priori, le Ni s'enrichirait de deux électrons et serait plus stable.

Il existe quelques précurseurs de ce type de ligand comme le thréoninol (a), le L(+) thréo amino-2 phényl-1 propanediol-1,3 (b), éventuellement N-Méthylé (a' et b') et la R(+) Epinephrine (c) . Il serait intéressant de les faire réagir soit avec deux équivalents de PPh₂Cl (ou de PPh₂NMe₂) afin d'obtenir des ligands-NH bidentates (L₂NH), soit avec un équivalent pour obtenir un ligand possédant deux fonctions ZH (un OH et un NH) susceptibles de céder un hydrogène au Nickel.



Récemment Faure, Peiffer et coll.⁽⁹⁴⁾ ont synthétisé des ligands du type L_2NH (d) qu'ils ont testés en dimérisation du BD mais en présence

de MeOH. Comme P. Denis (4) avec le système $Ni^0/D\text{-EPHOS-NH/MeOH}$, ils obtiennent essentiellement l'OT-1, 3,7 et le MVCP.



A notre avis, ce type de ligand testé seul (sans MeOH) a peu de chance d'être aussi efficace qu'une D-EPHOS-NH car l'atome d'azote est trop encombré.

II - STEREOCHIMIE DES AMP : HYPOTHESE MECANISTIQUE

Comme nous l'avons déjà rappelé (p. 36), pour la cyclodimérisation asymétrique du BD en VCH-1,4 chiral, les ligands bidentates Pseudo-EPHOS (1S,2S) ou (1R,2R) donnent des ee supérieurs aux ligands D- et L-EPHOS (1S,2R) et (1R,2S).

Cette constatation a motivé la synthèse des Ψ EPHOS-NH (+) et (-) et leurs tests en dimérisation linéaire des diènes. On pouvait alors espérer que les ee des dimères des diènes dissymétriques (pipérylène) seraient supérieurs.

Ces deux ligands Ψ EPHOS-NH (+) et (-) sont préparés d'une façon

classique déjà décrite. Ils nécessitent plus de solvant et un temps de réaction plus long. Leurs caractéristiques en accord avec leurs structures figurent en annexe 1.

1 - Le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2 / \Psi (+) \text{EPHOS-NH (1S,2S)}$

Ce système est testé avec le BD à 40°C. Les résultats ne sont pas ceux attendus, on constate une conversion très lente, surprenante pour un lig-NH. Les résultats observés à 60°C figurent dans le tableau XII. Ceux du système de référence $\text{Ni}^\circ/\text{D-EPHOS-NH}$ et aussi $\text{Ni}^\circ / \Psi (+) \text{EPHOS (AMPP)}$ sont rappelés.



Tps	Conv.	DVCB	VCH	COD	OT-1,3,6	OT-2,4,6	autres
Système $\text{Ni}^\circ / \Psi (+) \text{EPHOS-NH}$ à 60°C							
5 min	20,4	22,1	18,7	48,9	10,3	---	---
30 "	69,7	27,8	23,9	35,1	13,1	---	0,1
1 h.	92,6	29,8	27,0	25,3	17,8	---	0,1
2 h.	98,0	9,3	37,2	34,8	15,9	2,6	0,2
3 h.	98,5	0,9	40,1	40,2	12,4	6,1	0,3
5 h.	99,0	0,3	39,8	41,1	0,2	18,1	0,5
Système $\text{Ni}^\circ / \text{D-EPHOS-NH}$ à 40°C (4)							
10 min	90	1,3	3,2	1,0	94,4	---	0,1
12 min	95	---	3,1	1,1	89,4	5,2	1,2
20 min	100	---	3,8	0,8	---	87,7	7,7
Système $\text{Ni}^\circ / \Psi (+) \text{EPHOS}$ à 40°C (4)							
19 h.	90	2,0	38,5	52,5	1,5	---	5,5

TABLEAU XII : Dimérisation du BD. Sélectivité en dimère

tab. XII suite

BD/Ni(COD)₂/Ψ(1S,2S) EPHOS-NH ≈ 100/1/1 - T = 60°C

BD/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH ≈ 60/1/1 - T = 40°C

BD/Ni(COD)₂/Ψ(1S,2S) EPHOS-NH ≈ 60/1/1 - T = 40°C

Avec la Ψ (+) EPHOS-NH (AMP), ces sélectivités sont a priori surprenantes pour un ligand-NH (≈20% de dimères linéaires et ≈80% de cyclo-dimères). Le ligand se comporte essentiellement comme un AMPP type EPHOS et oriente préférentiellement la réaction de dimérisation vers la formation de dimères cycliques : COD-1,5, DVCB-1,2 et VCH-1,4.

Après une heure (conv. ≈ 90%), le DVCB (s ≈ 30%) se transforme en COD et VCH, il ne s'agit donc pas d'un simple réarrangement de Cope. Par rapport aux ligands AMPP bidentates EPHOS, il est à noter que nous ne sommes qu'à un rapport P/Ni = 1 au lieu de P/Ni = 2. Malgré cela, la réaction est plus rapide mais moins sélective en cyclodimères.

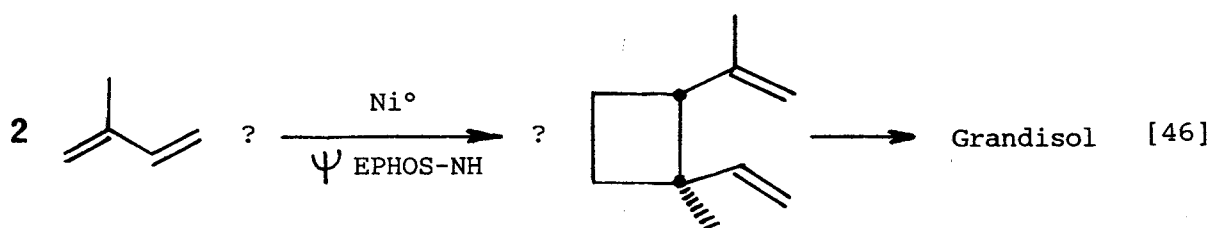
On n'obtient qu'environ 20% de dimères linéaires : l'OT-1,3,6 qui s'isomérisent lentement en OT-2,4,6.

Il est clair que la fonction NH du ligand ne joue que très partiellement son rôle. Le simple fait de changer la configuration d'un carbone du ligand donne au système catalytique une conformation défavorable à la proximité AZOTE (du ligand) - NICKEL. Ceci suffit à modifier l'évolution de la réaction.

Cet exemple illustre bien la complexité de ces systèmes et montre qu'il faut rester très prudent sur les performances attendues a priori d'un nouveau ligand. L'expérience reste encore indispensable, et toute conclusion hâtive est risquée.

Même si les résultats ne sont pas ceux attendus, il est toutefois à noter que le ligand Ψ (+) EPHOS-NH, donne des résultats intéressants qu'il serait bon d'approfondir :

- en effet, aucune mesure de $[\alpha]_D$ du VCH-1,4 ($s \approx 30\%$) n'a été effectuée.
- l'évolution des sélectivités après une heure de réaction laisse prévoir une synthèse asymétrique possible du VCH-1,4 chiral à partir de DVCB
- pour un taux de transformation élevé ($\approx 90\%$), la sélectivité en DVCB ($\approx 30\%$) est importante. Ceci laisse peut-être entrevoir la cyclodimérisation de l'isoprène en un synthon utilisé dans la synthèse du Grandisol (réaction 46).



2 - Hypothèse mécanistique

La réactivité particulière du ligand Ψ (+) EPHOS-NH nous a permis une hypothèse supplémentaire en ce qui concerne le mécanisme de la réaction de dimérisation linéaire.

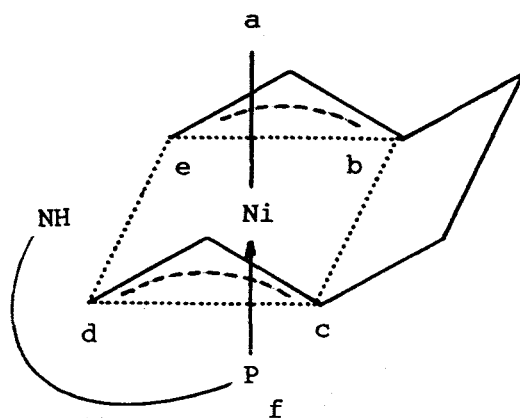
On peut tenter une explication en examinant les modèles moléculaires (Dreiding) d'un complexe intermédiaire possible. Précisons de suite que les modélisations qui vont suivre peuvent fournir des indications mais ne prétendent pas décrire les mécanismes réels.

La différence de réactivité des deux ligands D-EPHOS-NH (1S,2R) et Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S) est due au changement de configuration du carbone 2 des ligands. Il y aurait donc une gêne stérique du méthyle du C₂ dans la configuration 2 S, cas de la Ψ EPHOS-NH (1S,2S).

Dans le ligand seul, aucune gêne stérique n'est observée, c'est donc en examinant un intermédiaire catalytique que l'on peut tenter une explication. Ce modèle d'intermédiaire est basé sur un complexe plan carré

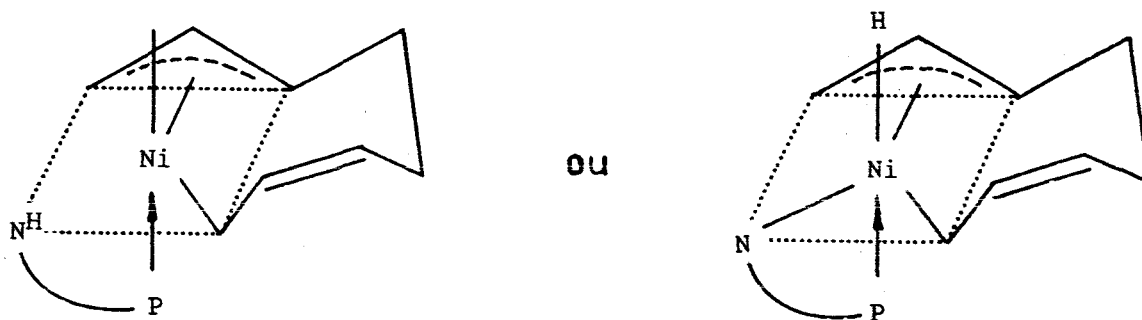
(95) et un Nickel hexacoordonné (positions a à f).

Dans l'intermédiaire bis(π -allyl)Nickel syn, mettons les deux π -allyles sur les positions (e,b) et (c,d). Pour raison stérique, on mettra alors le phosphore du ligand en position f (schéma VIII).



SCHEMA VIII : Bis(π -allyl)Ni(AMP), intermédiaire possible

Si l'isomérisation d'un π -allyle en σ -allyle a lieu en position c, la position d devient libre pour l'approche de l'azote du ligand (a est trop loin) (schéma IX).



SCHEMA IX : (π , σ -allyl)Ni(AMP), deux intermédiaires possibles

Si on admet un intermédiaire hydrido-nickel, l'hydrogène va en position a (si l'hydrogène reste sur l'azote, la suite reste "stériquement" identique).

Nous sommes alors en présence d'un cycle type "cyclohexane" com-

prenant les atomes N-Ni-P-O-C₁ et C₂. On constate qu'il n'est pas possible de considérer de formes pseudo "chaises" ni pseudo "bateaux" (longueurs des liaisons et angles trop différents). Seules les formes éclipsées ou croisées sont possibles. La forme la plus plausible sans gêne stérique importante avec le maximum de substituants (Me et Ph) en positions pseudo "équatoriales" est représentée dans le schéma X.

Le schéma XI correspond au ligand Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S).

On constate alors qu'en fonction de la configuration du C₂ du ligand, le méthyle (du C₂) est rejeté soit vers l'extérieur du complexe avec le ligand D-EPHOS-NH soit, dirigé "dans" les deux hydrogènes du (π -allyl)Ni avec le ligand Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S) (position e) (schéma XII et XIII).

Dans le cas du ligand Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S), le π -allyle empêcherait l'azote de se lier convenablement au Ni, de donner son hydrogène, et la cyclodimérisation devient alors prépondérante.

Préalablement, des essais de cristallisation et des études dynamiques en RMN ont été menés (4,5) mais n'ont pas donné de résultats exploitables.

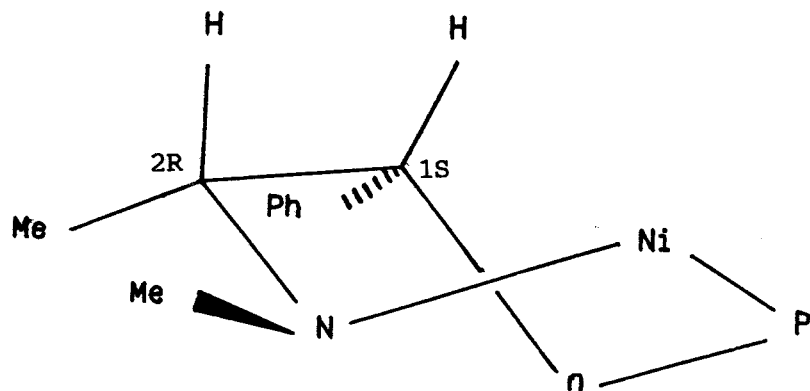
Les représentations des modèles moléculaires concernant la L-EPHOS-NH (1R,2S) et la Ψ (-) EPHOS-NH (1R,2R) aboutissent aux mêmes conclusions.

La gêne stérique porte sur le méthyle du C₂ et les deux hydrogènes du carbone 8, position c. Le cycle type "cyclohexane" est inversé pour conserver le phényle du C₁ en position pseudo "équatoriale" (schémas XIV à XVII).

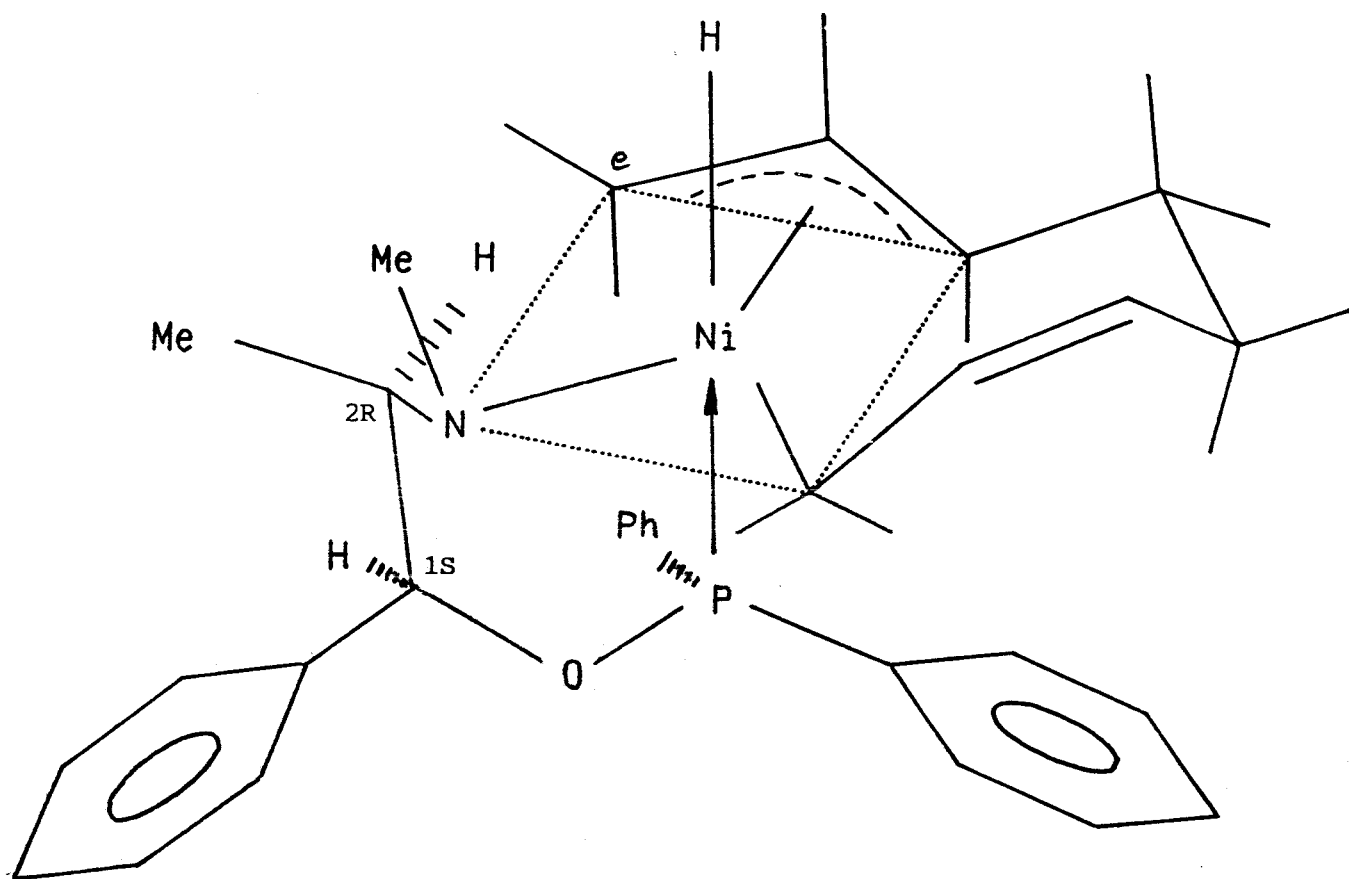
La L-EPHOS-NH (1R,2S) est "stériquement" équivalente à la D-EPHOS-NH (1S,2R) et possède le même comportement catalytique : dimérisation linéaire sélective et très rapide des diènes.

La Ψ (-) EPHOS-NH (1R,2R) est "stériquement" équivalente (avec une gêne stérique sur le C₂) à l'autre Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S) et possède

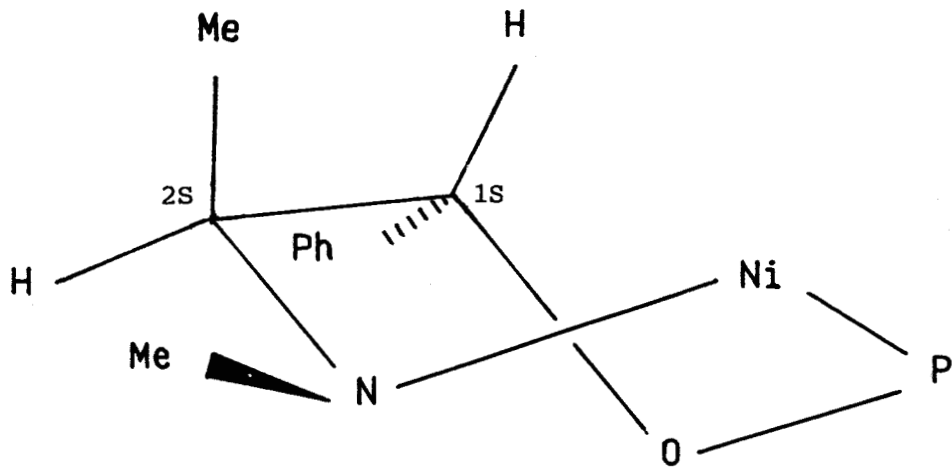
le même comportement catalytique (cyclodimérisation plus lente et moins sélective).



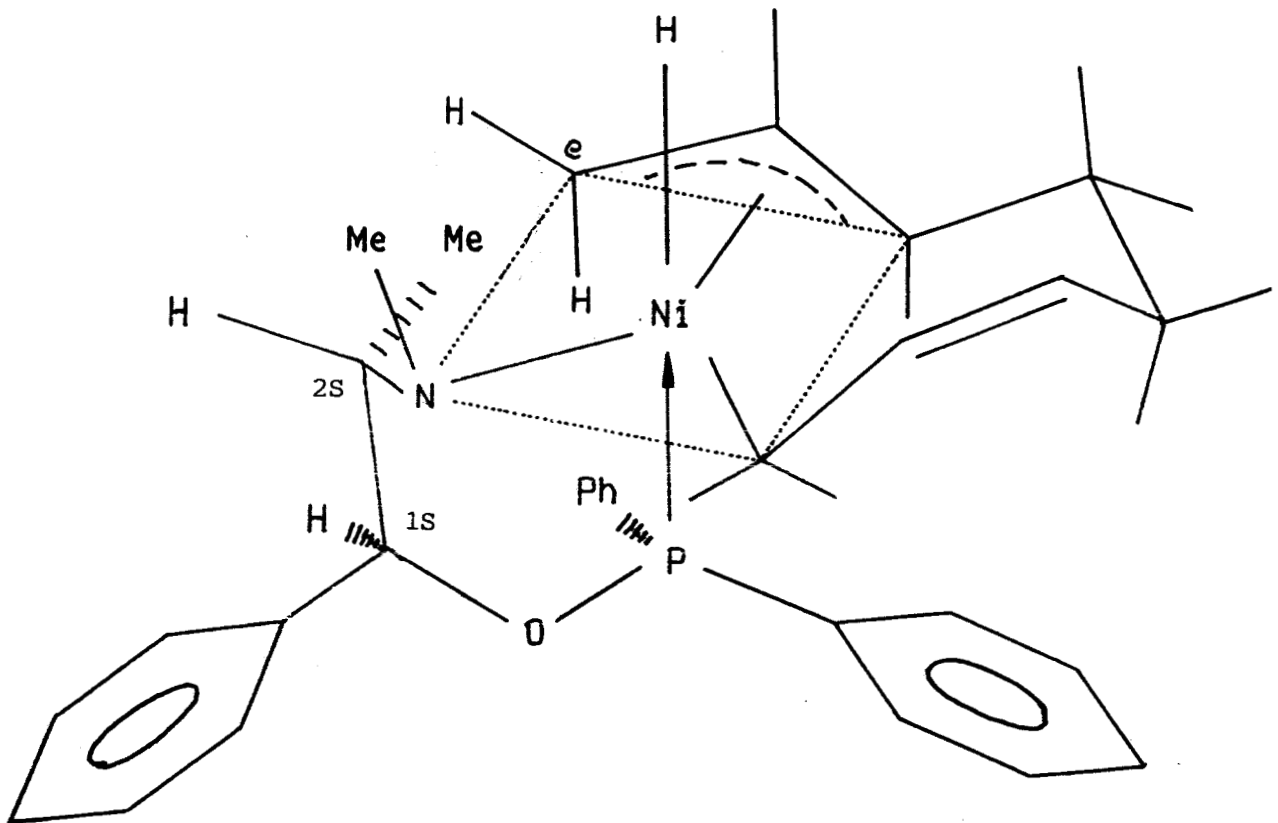
SCHEMA X : $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{D-EPHOS-NH})$, représentation type "cyclohexane"
conformation la plus probable



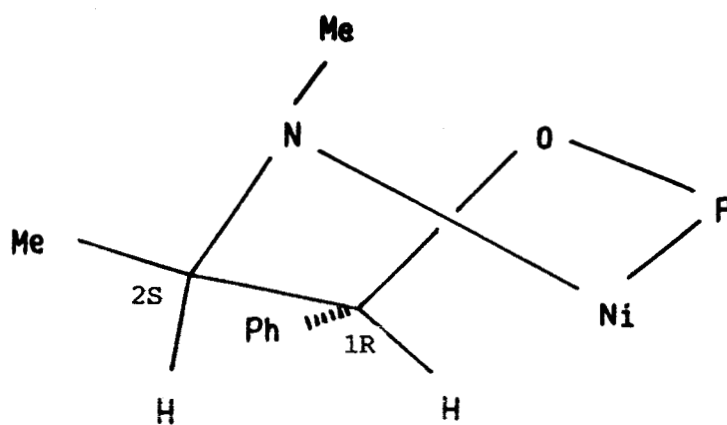
SCHEMA XII : Représentation du complexe $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{D-EPHOS-NH})(1\text{S}, 2\text{R})$
aspect stérique



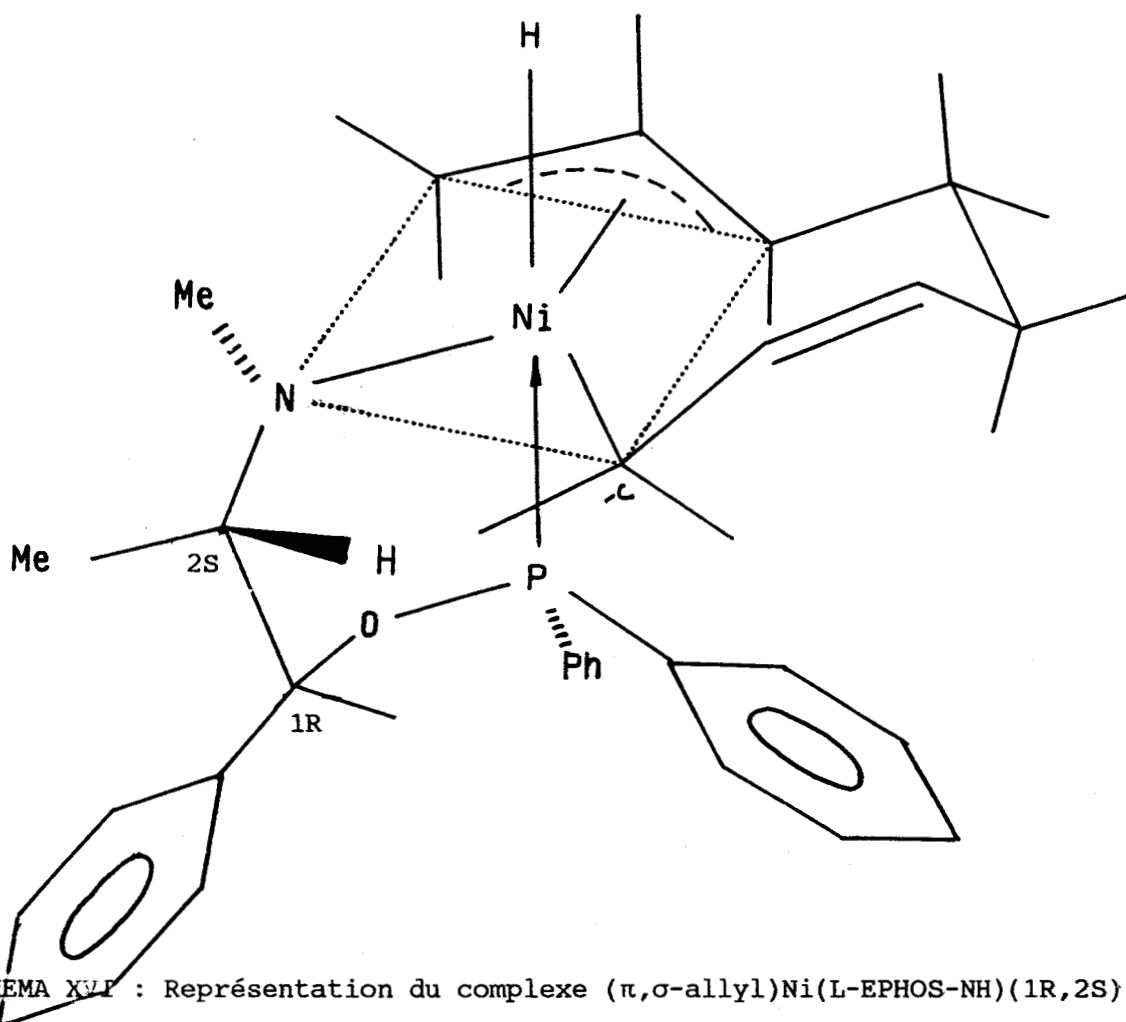
SCHEMA XI : $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\Psi (+) \text{EPHOS-NH})$, représentation type
"cyclohexane", conformation la plus probable



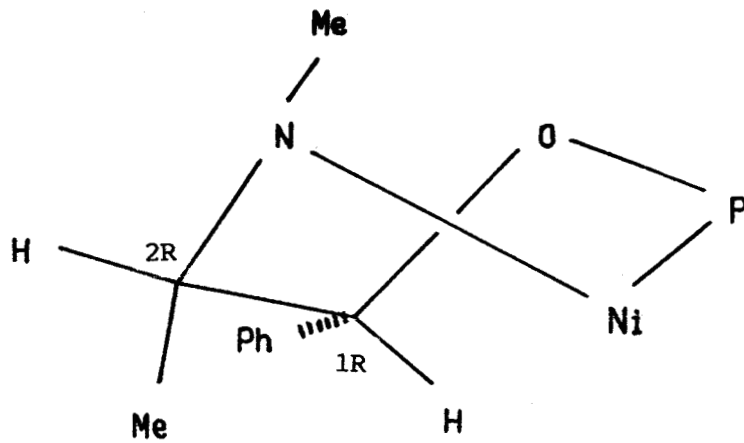
SCHEMA XIII : Représentation du complexe $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\Psi (+) \text{EPHOS-NH})$
(1S,2S), aspect stérique



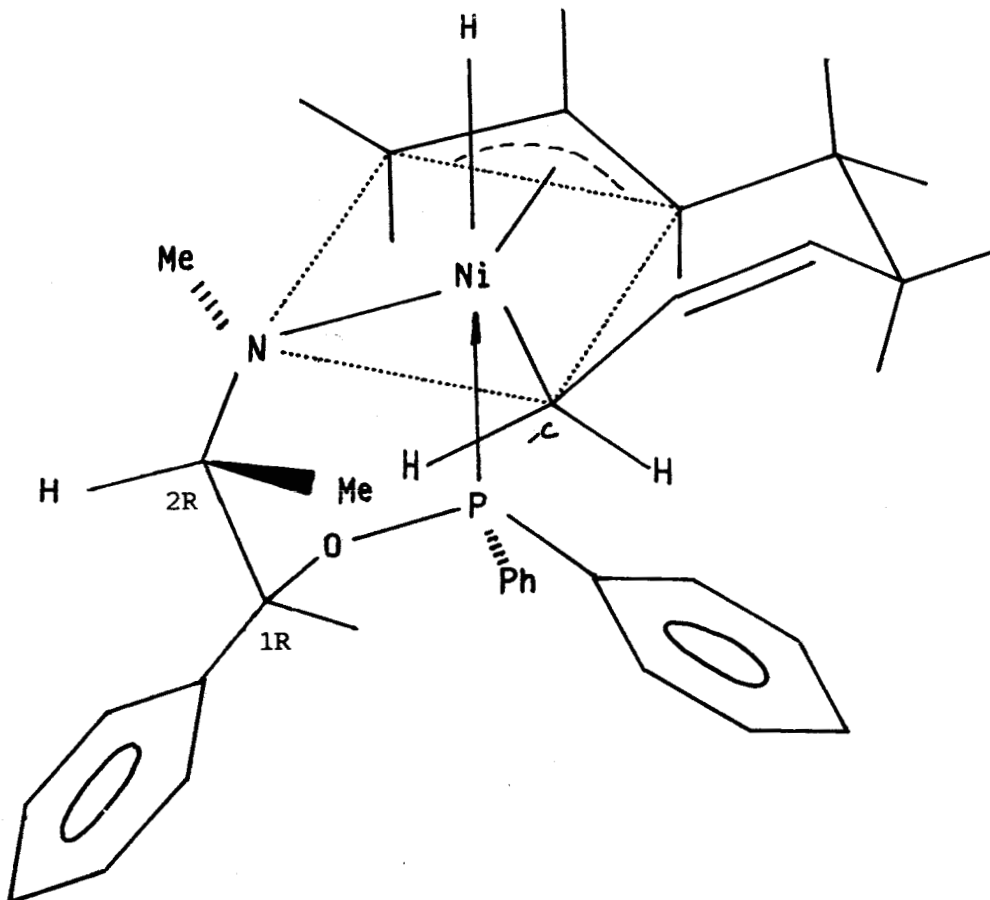
SCHEMA XIV : $(\pi,\sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{L-EPHOS-NH})$, représentation type "cyclohexane"
conformation la plus probable



SCHEMA XVI : Représentation du complexe $(\pi,\sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{L-EPHOS-NH})(1\text{R},2\text{S})$
aspect stérique



SCHEMA XV : $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\Psi(-)\text{EPHOS-NH})$, représentation type
"cyclohexane", conformation la plus probable



SCHEMA XVII : Représentation du complexe $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\Psi(-)\text{EPHOS-NH})$
(1R,2R), aspect stérique

Les mêmes types de modèles (avec les mêmes hypothèses) appliqués aux systèmes Ni⁰/L-PronHOP (S) et Ni⁰/D-PronHOP (R) figurent en annexe 8.

Dans ces complexes, il n'existe pas de contrainte stérique particulière. Le système Ni⁰/D-PronHOP (non testé) devrait donc être aussi actif et sélectif que celui avec la L-PronHOP.

CONCLUSION

Nous avons constaté que l'évolution de la réaction de dimérisation des diènes est très sensible à la structure et à la stéréochimie du ligand AMP. Selon les cas, la nature ou la stéréochimie des dimères changent.

Ce sont les ligands D- et L-EPHOS-NH synthétisés par P. Denis qui se montrent les plus actifs et les plus sélectifs en dimérisation linéaire des diènes. Ces ligands restent les plus utilisés. Le système Diène/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH = 100/1/1 sera donc utilisé pour ce qui suit.

Avec les aminoalcools éphédrines, nous avons montré qu'un pré-curseur de ligand AMP ayant deux carbones asymétriques doit posséder une configuration Thréo et non Erythro.

DIMERISATION LINEAIRE DE DIENES SUBSTITUES

Dans ce chapitre, nous allons appliquer notre système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-EPHOS-NH}$ à d'autres diènes.

L'aspect isomérisant du catalyseur est illustré notamment avec l'hexadiène-1,3, l'effet de la dilution est apprécié avec un diène peu réactif : le norbornadiène-2,5.

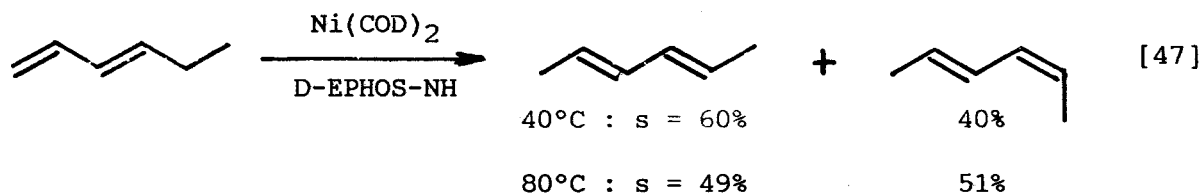
Puis, la sélectivité et la stéréochimie sont étudiées avec l'isoprène et surtout le pipérylène. La détermination des puretés optiques des dimères du pipérylène est abondamment développée.

I - CAS DES HEXADIENE-1,3 ET HEXADIENES-2,4

Avec nos ligands AMP, on pouvait s'attendre à une dimérisation linéaire de l'hexadiène-1,3 analogue à celle du pipérylène (couplage tête-tête sélectif), les groupes méthyles étant remplacés par des éthyles, et obtenir ainsi de nouveaux dimères linéaires chiraux.

1 - Isomérisation de l'hexadiène-1,3

En réalité, il n'en est rien car notre système $\text{Ni}^\circ/\text{D-EPHOS-NH}$, connu pour être très isomérisant, déplace facilement les motifs diéniques. L'hexadiène-1,3 trans se transforme très rapidement en un mélange d'hexadiène-2,4 cis et trans (réaction 47).



Les hexadiènes-2,4 sont caractérisés par leur temps de rétention en CPG.

Les sélectivités obtenues à 40°C en fonction du temps figurent dans le tableau XIII (abstraction faite du % de dimères faible : <3%).

On constate à 40°C que l'on obtient essentiellement et rapidement (95% de conversion en moins de 30 min.) l'isomérisation de l'hexadiène-1,3 trans en un mélange d'hexadiène-2,4 trans trans et trans cis. L'hexadiène-2,4 t,c obtenu s'isomérisse à son tour plus lentement et partiellement en hexadiène-2,4 t,t pour atteindre un équilibre (vers 18h.) de 60% (t, t) et 40% (t, c). A 80°C, cet équilibre est de 49% (t,t) et 51% (t,c).

tps	conv.	hexadiène-2,4 t,t	hexadiène-2,4 t,c
15 min	76,9	34	66
30 "	97,0	35,5	64,5
1 h.	97,4	44,4	55,6
4 h.	97,9	56,8	43,2

TABLEAU XIII : Isomérisation de l'hexadiène-1,3 trans

Hexadiène-1,3/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH = 50/1/1

On observe également quelques dimères avec une sélectivité très faible ($\approx 2\%$) n'évoluant pas, même à 80°C. Il s'agit des dimères observés par P. Denis ⁽⁴⁾ lors de sa tentative de dimériser l'hexadiène-2,4 t,t.

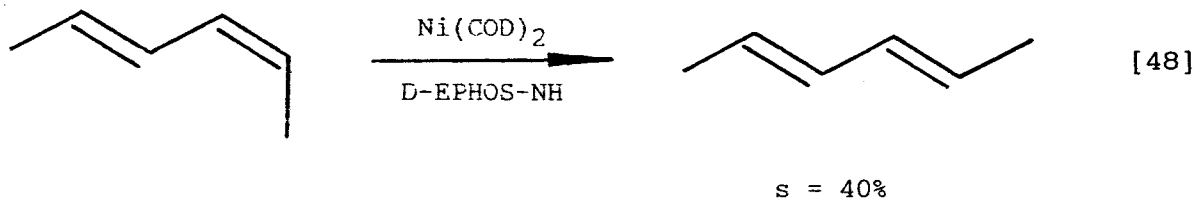
2 - Isomérisation de l'hexadiène-2,4

Quelques essais complémentaires de dimérisation de l'hexadiène-2,4 t,t pur et de l'hexadiène-2,4 t,c pur ont été menés à 80°C.

Avec l'hexadiène-2,4 t,t, une conversion en dimères inférieure à

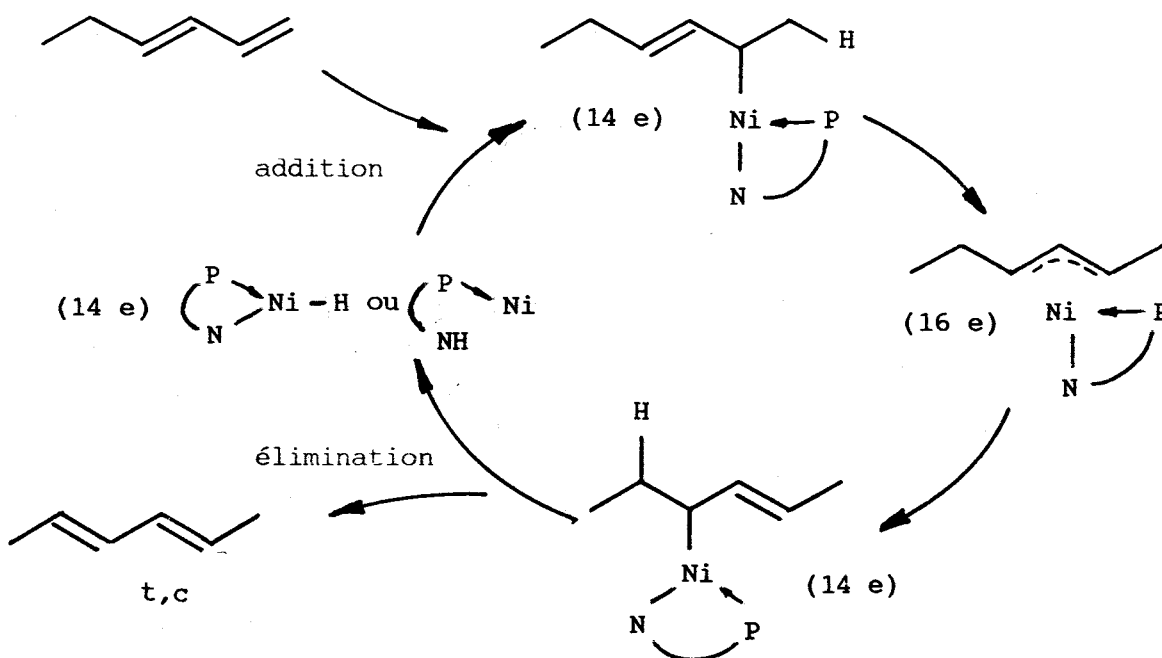
0,5% est observée, même après 40 heures.

Avec l'hexadiène-2,4 t,c, la conversion est très proche de 2%. Mais il s'isomérisse partiellement et très rapidement en hexadiène-2,4 t,t. Le rapport t,c/t,t \approx 60/40 n'évolue plus (équilibre) même après 40 h (réaction 48).



3 - Mécanisme de l'isomérisation

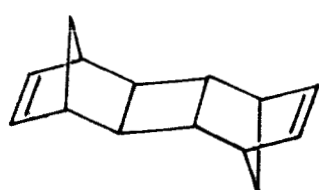
Le mécanisme de l'isomérisation de l'hexadiène-1,3 trans est analogue à celui de l'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 (4) rencontrée dans la dimérisation linéaire du butadiène (schéma XVIII). Il s'agit d'une réaction d'addition-élimination consécutive.



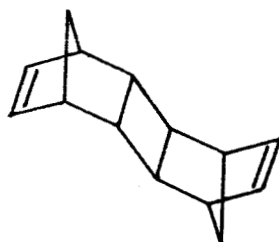
SCHEMA XVIII : Isomérisation catalytique de l'hexadiène-1,3 trans

II - CAS DU NORBORNADIENE-2,5

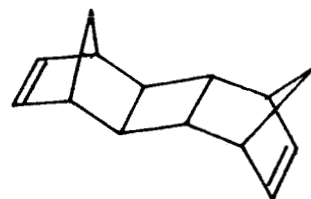
Le bicyclo [2,2,1] heptadiène-2,5 est un diène non conjugué mais connu pour avoir une réactivité analogue. Sa cyclodimérisation catalysée par les complexes des métaux de transition donne le plus souvent les pentacyclo [8,2,1,1^{4.7},0^{2.9},0^{3.8}] tétradécadiènes-5,11. Les trois isomères les plus cités sont 21, 22 et 23, les sélectivités et les rendements dépendent du catalyseur et des conditions de réaction (96a,f,97).



exo-trans-exo 21



endo-trans-endo 22



exo-trans-endo 23

Il nous a paru intéressant de tester notre catalyseur Ni⁰/D-EPHOS-NH avec le NBD. On pouvait espérer garder un système performant (activité élevée) avec peut être un rôle particulier de la fonction NH du ligand ?

1 - Oligomérisation du NBD-2,5

Les résultats (optimalisés) obtenus à 80°C sont portés dans la figure 2. Quatre oligomères (A à D) sont détectés en chromatographie, les temps de rétention de C et D étant très supérieurs à ceux de A et B.

2 - Caractérisation des oligomères

Les composés A et B purifiés par chromatographie préparative ont respectivement des spectres RMN ¹H identiques à ceux de l'exo-trans-exo et exo-trans-endo pentacyclo [8,2,1,1^{4.7},0^{2.9},0^{3.8}] tétradécadiènes-5,11 21 et 23 préparés par Arnold et coll. (98).



Sélectivités (%)

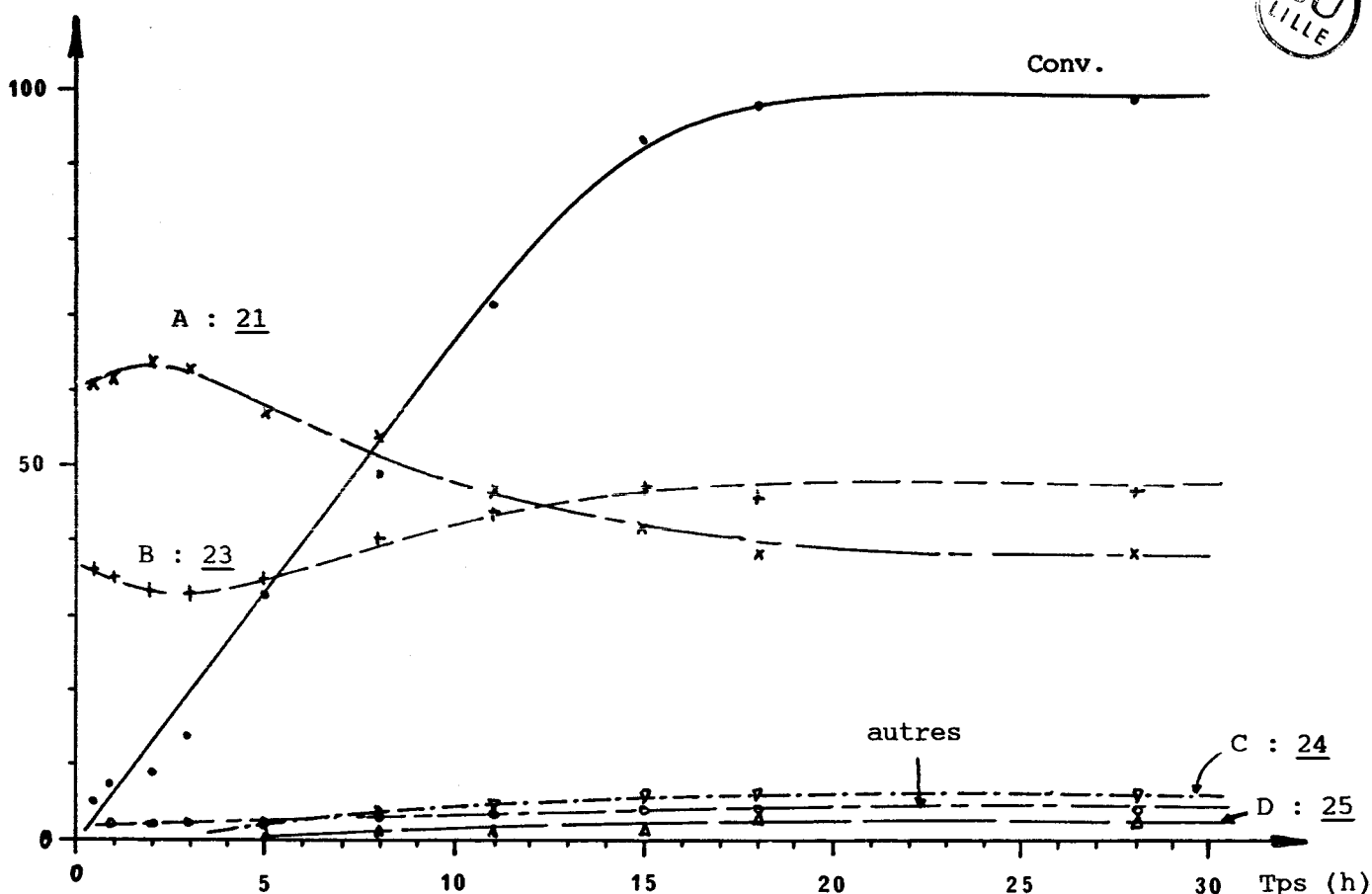


FIGURE II : Oligomérisation du NBD-2,5 - T = 80°C

NBD-2,5/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH = 98/1/1

Les sélectivités en composés plus lourds C et D sont parfois approximatives (pics aplatis, mal intégrés par le calculateur) [D] ≈ 1/3 de [C].

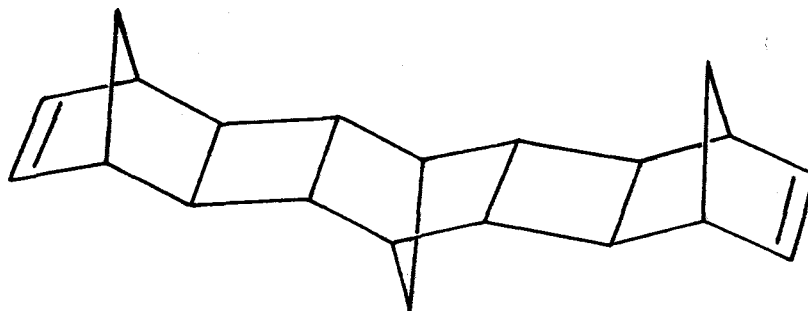
Les spectres RMN ¹H et ¹³C du composé 21 (symétrique) sont plus simples que ceux du composé 23 (non symétrique). D'autres caractéristiques figurent en annexe 5 (coupures en spectrométrie de masse).

Le spectre de masse du composé C (recristallisé dans l'acétone) montre qu'il s'agit d'un trimère. Le spectre RMN ¹H est très proche de celui du composé 21, le ¹³C présente un nombre de pics limité. Ceci montre qu'il existe une symétrie du même type. La structure proposée est l'exo-trans-exo-exo-trans-exo octacyclo [14,2,1,1^{4.13},1^{7.10},0^{2.15},0^{3.14},0^{5.12},-

06.11] undodécadiène-8,17 24.

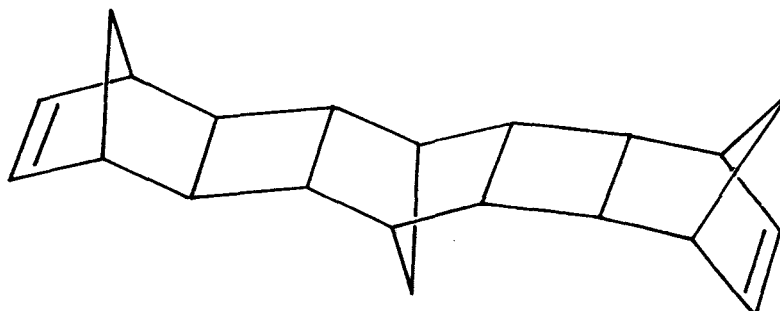


C : 24



Ses caractéristiques figurent en annexe 5. Le composé D (trimère d'après le spectre de masse), minoritaire ($\approx 30\%$ de C) non isolé, correspond très vraisemblablement à l'isomère exo-trans-exo-exo-trans-endo 25 obtenu par la même voie que 23. A notre connaissance, C et D seraient des nouveaux composés.

D : 25

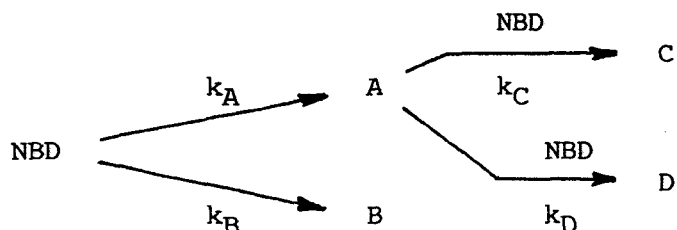


3 - Approche cinétique et organométallique

a) approche cinétique

Avec nos conditions standard et à 70°C , la vitesse de réaction est particulièrement lente (bonne conversion au bout de 3 jours). De plus, notre système n'est pas très sélectif. D'après la figure 2, seul le dimère 21 réagirait avec le NBD pour former les trimères 24 et 25, résultat logique car seul 21 a la bonne stéréochimie (exo). Cette réaction n'a pas lieu en début de réaction pour une question de compétition (concen-

tration) entre le NBD et 21 autour du Nickel :

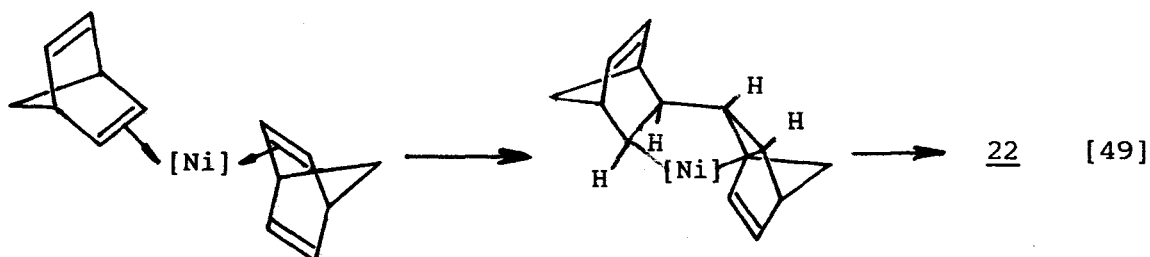


b) approche organométallique

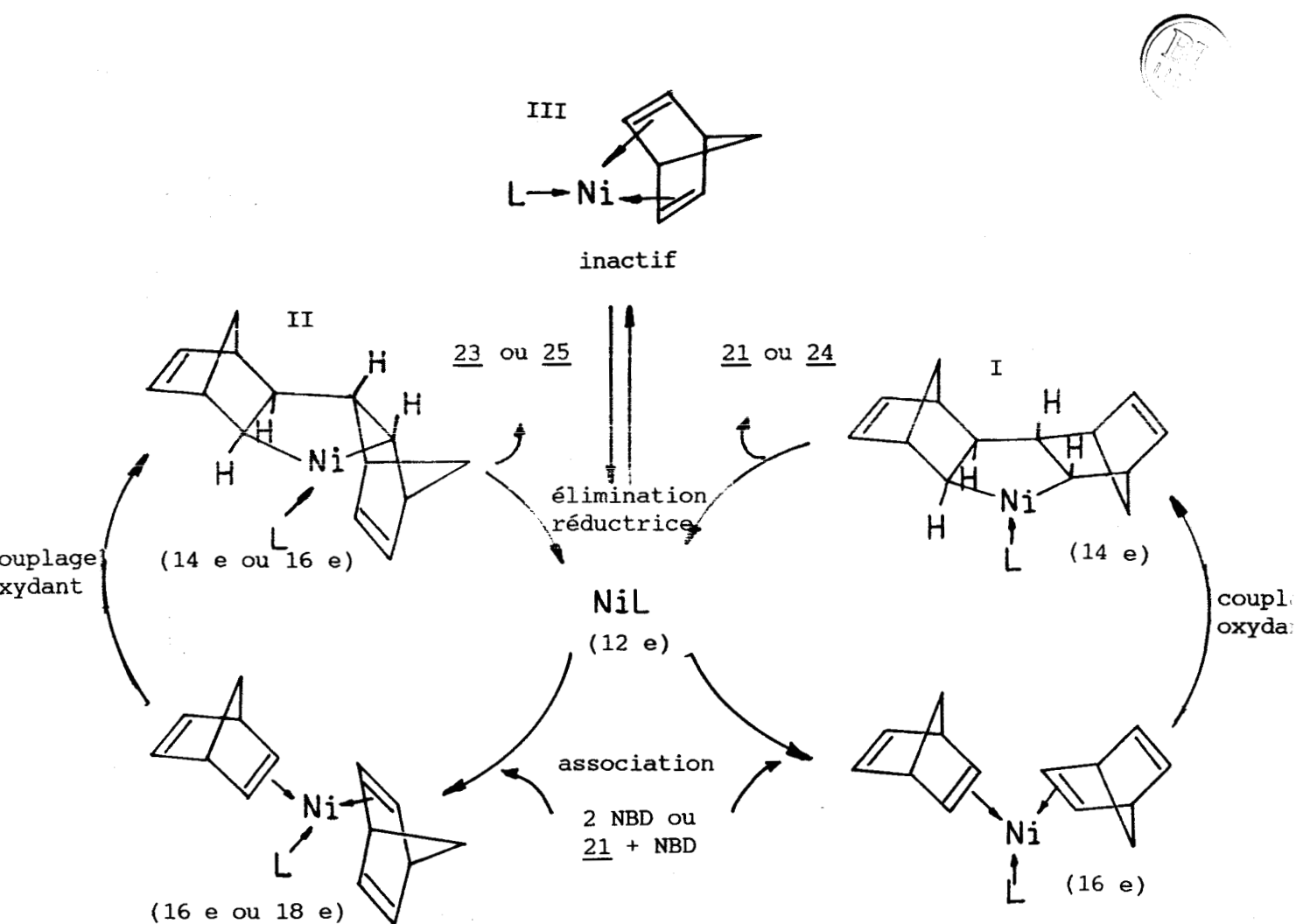
Il apparaît que la fonction amine NH de notre ligand AMP ne joue pas son rôle de donneur d'hydrogène. Le ligand se comporte alors comme une phosphine encombrée (schéma XIX).

Les intermédiaires seraient du type cyclopentyl-Nickel. Statistiquement, l'intermédiaire III (inactif) a plus de chance d'être obtenu que les intermédiaires I et II, ce qui expliquerait la très faible réactivité du NBD. Une contrainte stérique entre le ligand AMP et une molécule de NBD ou, l'intermédiaire II (16 électrons) plus stabilisé que le I (14 électrons) différencierait les cinétiques d'obtention de A et de B.

Avec ce type d'intermédiaire, le dimère minoritaire (non isolé) pourrait être le composé endo-trans-endo 22 (réaction 49).



Il serait intéressant de tester d'autres ligands AMP ou AMPP dans le but d'augmenter l'activité et la sélectivité en trimères 24 et 25 (composés nouveaux).



SCHEMA XIX : Cycle catalytique possible expliquant la formation des oligomères du NBD.

4 - Effet de la dilution

Aux rapports NBD/Ni⁰/D-EPHOS-NH = 100/1/1 constants, d'une manipulation à l'autre, les cinétiques observées n'ont pas toujours été reproductibles. Cette constatation trouve une explication en comparant les concentrations en substrat NBD et en catalyseur. Il a été possible de ramener le temps de réaction à 15 h. (conv. 95%, T = 80°C au lieu de 72 h. à 70°C) en n'utilisant pas d'étalon interne et peu de solvant (milieu concentré) (figure 2).

Cet effet de dilution a pu être observé à cause de la faible réactivité du NBD. Il existe probablement avec tous les autres diènes mais est passé inaperçu.

III - DIMERISATION DE L'ISOPRENE

Rappelons simplement que notre système catalytique avec un diène substitué en position 2, devient moins sélectif en dimères linéaires et moins actif (p. 40).

Il ne reste sélectif qu'au niveau du couplage queue-queue des deux molécules d'isoprène (100%). Il est très isomérisant : il n'est pas possible d'obtenir une bonne sélectivité en DM-2,7 OT-1,3,6 15.

Les caractéristiques spectroscopiques sont rappelées en annexe 3.

IV - DIMERISATION LINEAIRE ASYMETRIQUE DU PIPERYLENE

Avec le pipérylène, le système catalytique Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH apparaît comme actif, sélectif en dimères linéaires et sélectif au niveau du couplage tête-tête des deux molécules.

La figure 3 donne l'évolution des sélectivités en dimères et la

conversion à 40°C en fonction du temps. Quatres dimères sont identifiés.

Sélectivités (%)

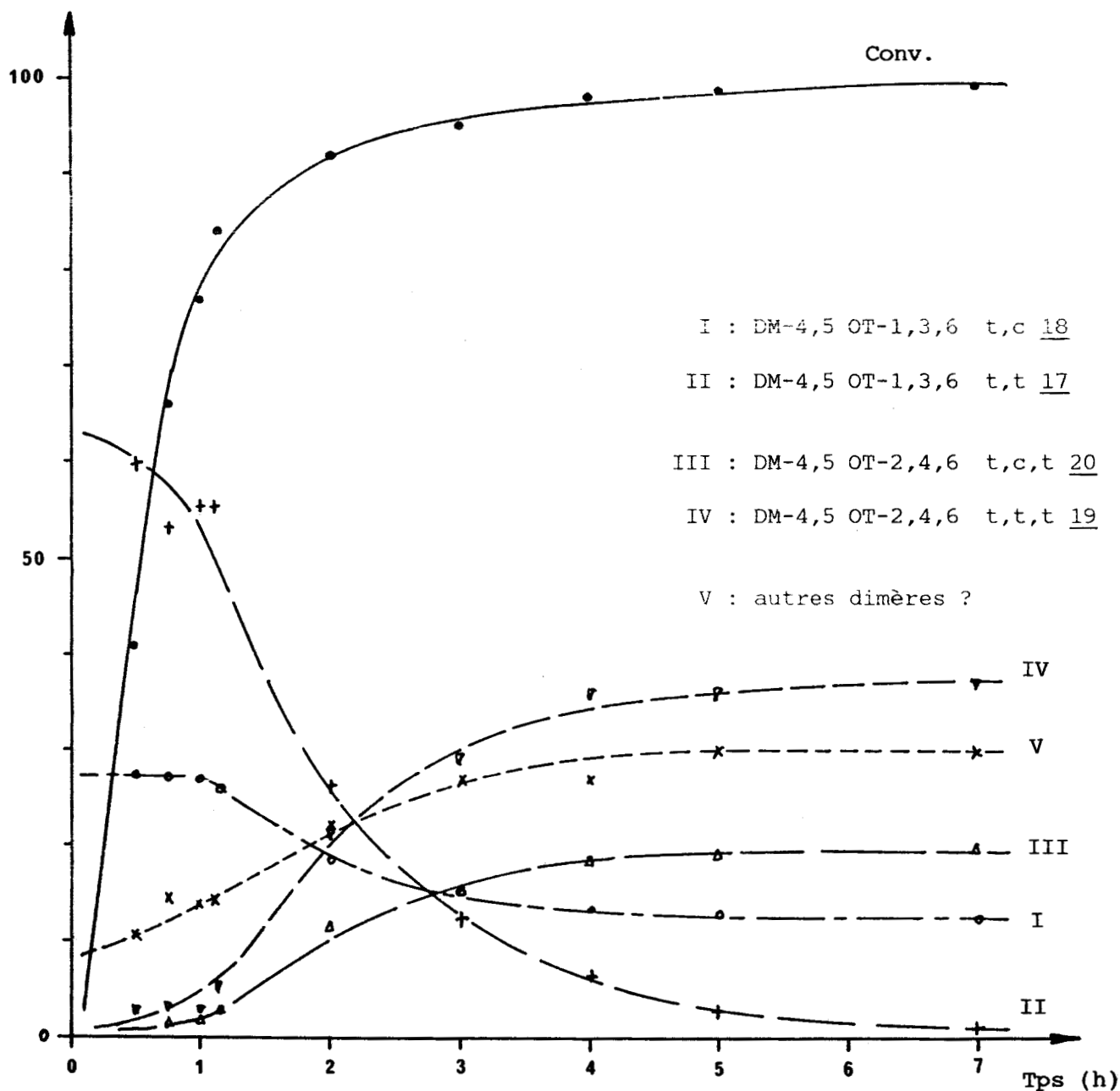


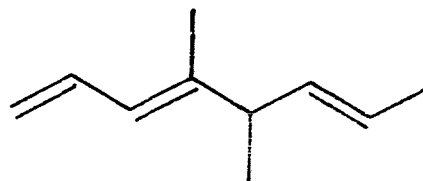
FIGURE III : Dimérisation linéaire asymétrique du pipérylène

Pipérylène (>97%)/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH = 105/1/1 - T = 40°C

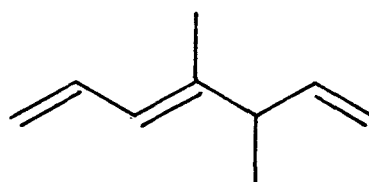
1 - Caractérisation des dimères linéaires

P. Denis avait montré que les composés 17 et 18 sont des DM-4,5 OT-1,3,6. La RMN à 400 MHz du ^1H a permis de montrer qu'il s'agit de deux isomères cis-trans en position 6. Une analogie peut être faite avec les spectres des dimères du sorbate de méthyle (annexes 4 et 7).

17 : DM-4,5 OT-1,3t,6t

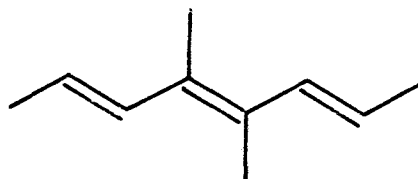


18 : DM-4,5 OT-1,3t,6c

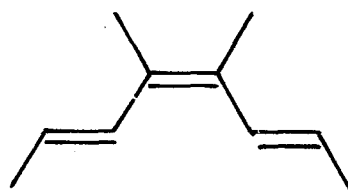


Les spectres RMN ^{13}C (5 pics seulement pour 10 carbones : molécule symétrique) et ^1H montrent que les composés 19 et 20 sont dus à l'isomérisation de 17 et 18 en dimères plus conjugués par déplacement du motif diénique. Il s'agit des DM-4,5 OT-2,4,6 présents sous forme de deux isomères cis-trans en position 4.

19 : DM-4,5 OT-2t,4t,6t

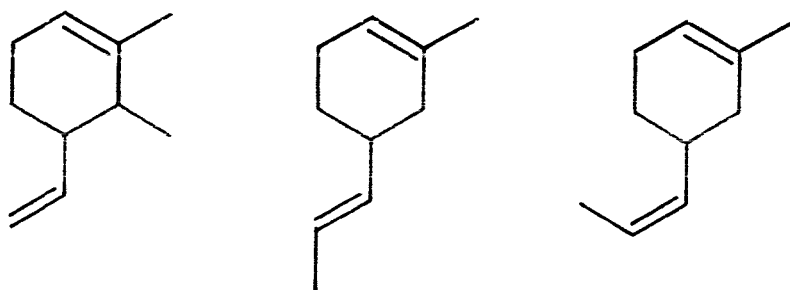


20 : DM-4,5 OT-2t,4c,6t



Ces deux composés purs 19 et 20 sont peu stables et polymérisent très facilement.

Par comparaison des temps de rétention, on peut dire que les autres produits minoritaires (non isolés), ne sont pas les dimères cycliques suivant : diméthyl-3,4 vinyl-5 cyclohexène, méthyl-3 (trans propène-1) yl-5 cyclohexène et méthyl-3 (cis propène-1) yl-5 cyclohexène.



Il ne s'agit probablement pas non plus d'autres isomères cis-trans des DM-4,5 OT-1,3,6 (c,t et c,c), car ils ne s'isomérisent pas en composés plus conjugués.

Remarque sur la pureté du pipérylène : les pipérylènes trans pur et cis pur donnent lieu à la même distribution de dimères (4). Le pipérylène cis subit très vraisemblablement une isomérisation en trans pipérylène (du même type que celle de l'hexadiène-2,4, §I) en compétition avec sa dimérisation linéaire.

Le pipérylène pur (>97%) n'étant pas bon marché, il est intéressant de noter qu'il peut être remplacé par les pipérylènes techniques à 90% et 70%.

Pour le pipérylène tech. à 90%, la réactivité et les sélectivités sont très proches de celles obtenues avec le pipérylène pur. Les calculs sont moins précis car les impuretés (= 10%) réagissent en présence du catalyseur. Pour le pipérylène tech. à 70%, la réactivité chute d'un facteur voisin de dix et l'isomérisation de 17 et 18 en 19 et 20 est très

faible.

L'isomérisation de 17 et 18 en composés plus conjugués devient la réaction majoritaire après 1 h. (conv. \approx 80%). Il est à noter que le DM-4,5 OT-1,3,6 t,t 17 s'isomérisent bien plus rapidement et complètement que son isomère t,c 18. On aura intérêt à bloquer la réaction après 1 h., les isomères 19 et 20 étant peu intéressants (non chiraux) et peu stables.

A l'inverse 17 et 18 sont chiraux et présentent des valeurs de $[\alpha]_D$ importantes : isomère t,t 17 : $[\alpha]_D = + 26^\circ$ et isomère t,c 18 : $[\alpha]_D = - 143^\circ$. Ces valeurs justifient l'étude sur la détermination des ee, les $[\alpha]_D^\circ$ (produits optiquement purs) n'étant pas connus.

A tps = 1h., ces dimères sont obtenus à 82% de sélectivité (55,1% pour le t,t 17 et 26,9% pour le t,c 18) pour une conversion globale de 80% (pipérylène tech. à 90%).

2 - Détermination des puretés optique des dimères

a) méthodes diverses

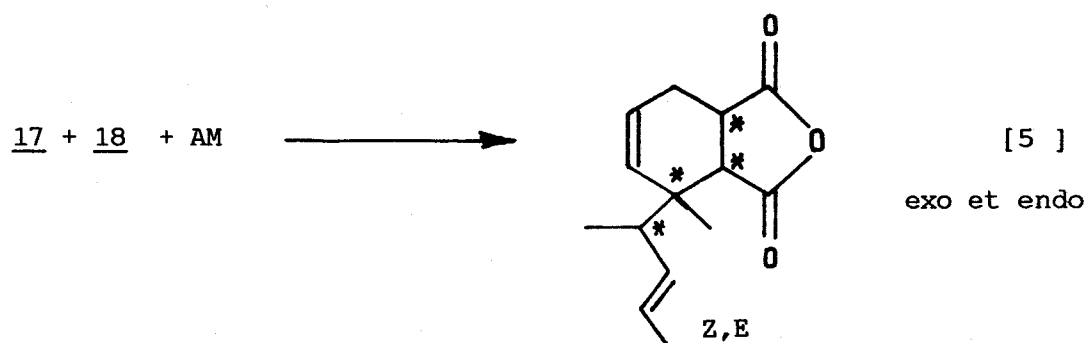
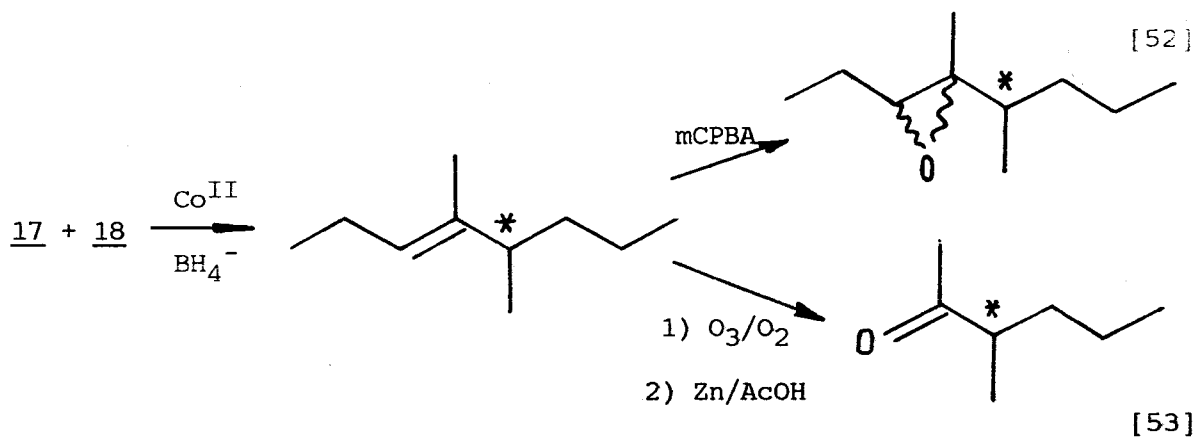
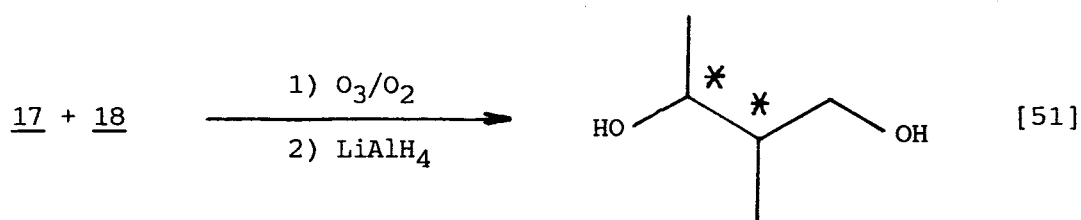
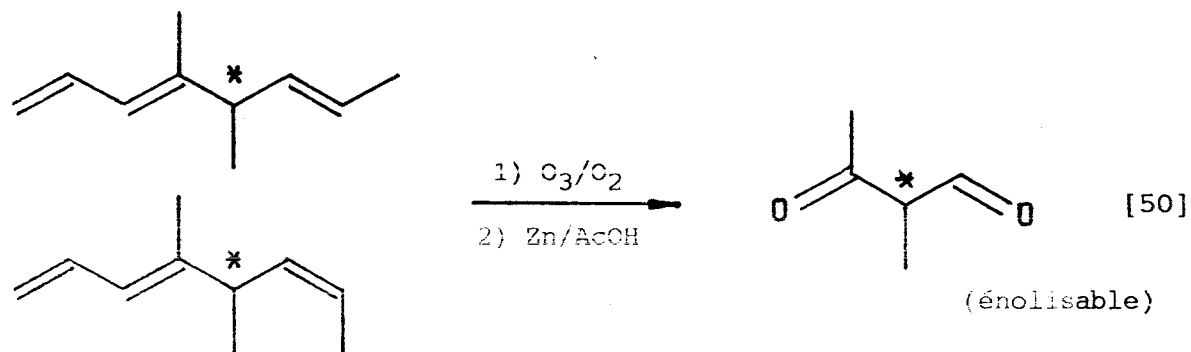
Quelques transformations chimiques des molécules 17 et 18 ont été envisagées. Elles seraient appliquées au mélange issu de la dimérisation du pipérylène riche en 17 et 18 (débarassé du catalyseur et concentré).

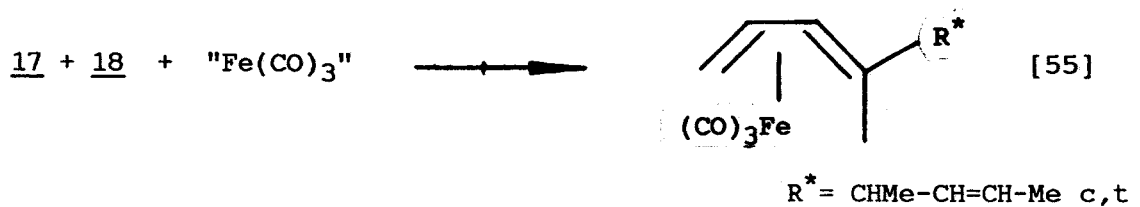
Mais, la grande difficulté à séparer les dimères (chromatographie préparative, donc petites quantités) ne permet que des méthodes d'analyses (RMN) et très difficilement des transformations chimiques séparées sur 17 et sur 18.

Par conséquent, l'inconvénient majeur d'une transformation chimique serait l'obtention d'un ee global (provenant de 17 et de 18). Or, les deux dimères peuvent très bien avoir des puretés optiques différentes (stéréochimies des intermédiaires catalytiques différentes, inductions

asymétriques différentes, ils ont déjà des valeurs de $[\alpha]_D$ très différentes).

Les réactions 50 à 55 présentent (seulement dans leur principe) quelques transformations chimiques envisagées :





Dans tous les cas, le but serait d'introduire un groupement polaire plus ou moins proche du carbone asymétrique, ce qui permet soit la chromatographie chirale, soit la résolution par RMN à l'aide de complexes de lanthanide chiraux.

b) la chromatographie chirale

La chromatographie chirale appliquée directement sur les dimères (sans transformation chimique préalable) paraît être la solution idéale, facile à mettre en oeuvre.

Les colonnes "cyclodextrines" cD

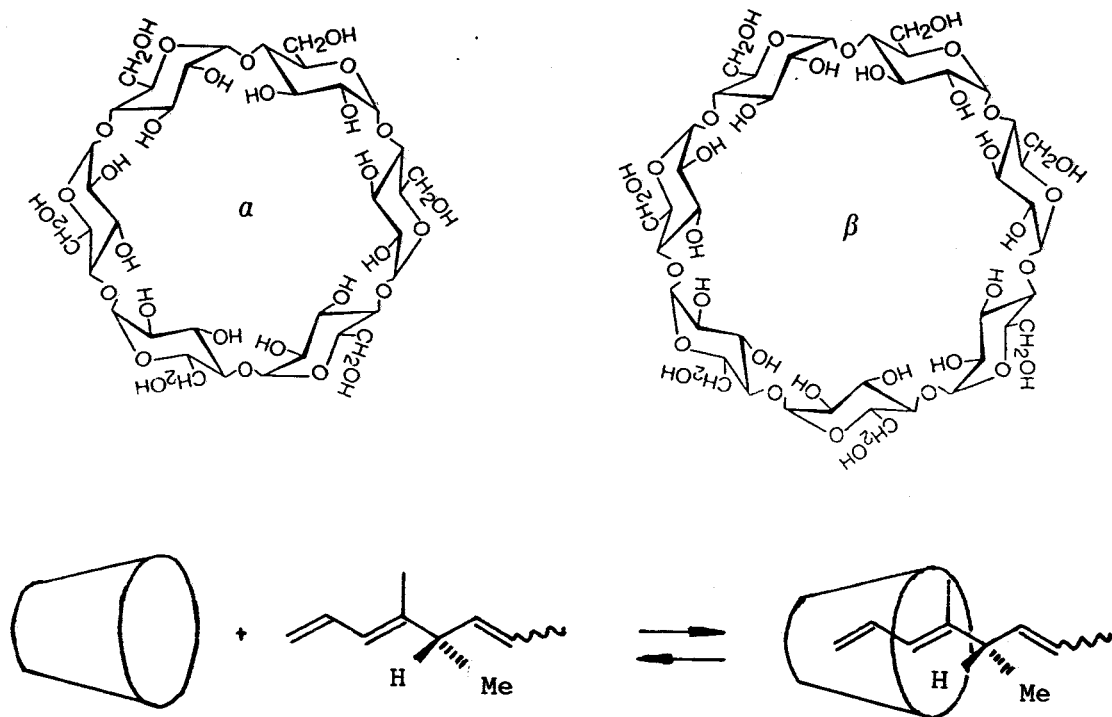
Ces colonnes mises au point en CPG par D. Sybilska (99a,b) ont donné de bonnes séparations dans le cas de certaines oléfines chirales (α et β pinènes). Il était donc intéressant de les tester avec nos dimères du pipérylène 17 et 18, composés semblables.

Les cD sont des oligosaccharides constitués de 6 (α cD), 7 (β cD), ou 8 (γ cD) unités glucose liées en 1,4. De structure "cage", elles forment des complexes d'inclusion stéréosélectifs avec une grande variété de molécules ou d'ions (schéma XX). Avantage à été pris de ces phénomènes dans différentes techniques de séparation comme l'HPLC (100).

Dans notre cas, la cyclodextrine (cD) se trouve dans une matrice de formamide (voir partie expérimentale).

Malgré de nombreux essais, les deux colonnes réalisées avec des cD α et β et vérifiées (bonne séparation avec l' α pinène racémique) n'ont pas permis la séparation des énantiomères des dimères du pipérylène

17 et 18.

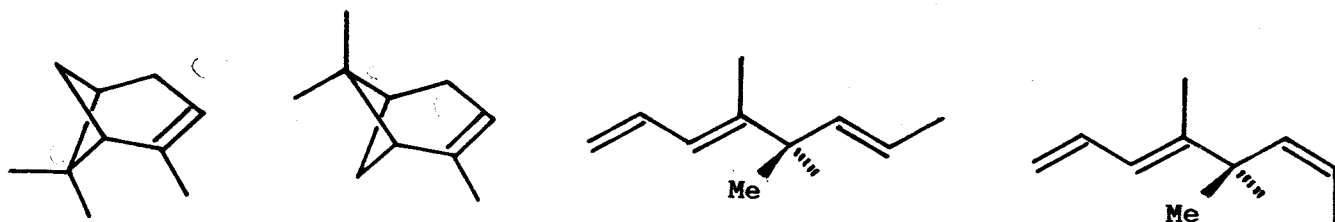


SCHEMA XX : Structure des α et β cyclodextrines, formation d'un complexe d'inclusion avec une oléfine chirale.

Ceci peut s'expliquer par le principe de séparation (complexe d'inclusion). La structure dans l'espace des dimères paraît être le facteur important.

L' α pinène de structure cyclique (rigide) forme des complexes d'inclusion avec les CD différents suivant les énantiomères, mais pas nos dimères de structure linéaire. La taille des cavités CD serait trop importante et laisserait "passer" indifféremment les deux énantiomères, autrement dit la structure de nos dimères n'est pas adaptée et probablement pas assez rigide (schéma XXI).

Notons que le MVCP et peut être le VCH-1,4 optiquement actifs, de structure plus rigide (cyclique), ont plus de chance d'être résolus par ce type de colonne.



SCHEMA XXI : différence de structure entre les α pinènes (+) et (-)
et les dimères chiraux du pipérylène

c) résolution de complexes chiraux par RMN

Devant l'échec rencontré en chromatographie chirale, nous avons essayé de résoudre le problème par la résolution de complexes chiraux en RMN, bien que cette technique soit plus difficile à mettre en oeuvre.

c₁) quelques données bibliographiques

Depuis 1970, il est bien connu que les chélates de terres rares induisent de forts déplacements paramagnétiques dans le spectre RMN de molécules possédant des paires d'électrons portées par des groupements fonctionnels.

De nombreux travaux mirent en évidence toutes les possibilités qu'offre l'emploi en RMN de telles substances paramagnétiques (analyse de spectres au premier ordre, détermination de structure, de configuration, etc ...).

Pour plus de détails concernant les phénomènes réels (interaction de contact et de pseudo contact), le lecteur peut consulter quelques revues (101a,c) sur lesquelles s'appuie ce chapitre. Ici, nous nous limitons aux aspects pratiques vus sous l'angle de chimistes organiciens.

Choix du cation métallique

Les cations de lanthanide (paramagnétiques) possèdent un

rayon ionique suffisamment grand (nombre de coordination élevé) et des orbitales vacantes vis à vis des paires d'électrons des bases de Lewis.

Les cations Eu^{3+} et Pr^{3+} sont les plus utilisés, ils induisent préférentiellement des interactions de pseudo contact et des déplacements vers les champs soit faibles (Eu, Yb) soit forts (Pr). Ces lanthanides seront donc testés avec nos composés.

Choix de l'anion "organique"

Les anions les plus utilisés sont dérivés des β dicétones du type tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5 (thd) et heptafluoro-6,6,7,7,8,8,8 diméthyl-2,2 octanedione (fod). Ce sont de bons complexants, ils assurent la solubilité dans les solvants organiques, ont une stéréochimie relativement rigide, et ne donne pas à priori de signal dans la zone étudiée.

Les fluors augmentent l'acidité du cation Ln^{3+} et le rendent plus complexant vis à vis des bases de Lewis.

Les β dicétones chirales les plus efficaces pour leur pouvoir de résolution permettant la séparation des signaux d'énantiomères sont le trifluoroacétyl-3 camphre (tfc) et l'heptafluorobutyryl-3 camphre (hfc). Ce sont des dérivés du camphre synthétisés par Sievers (102).

Les complexes $\text{Ln}(\text{tfc})_3$ et $\text{Ln}(\text{hfc})_3$ avec $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Yb}$ sont maintenant commerciaux. Ils s'associent à la plupart des substrats possédant un hétéroatome ayant un doublet disponible. Les déplacements induits sont fonction de la basicité des substrats. On observe généralement une diminution des déplacements induits avec les groupements suivants : $\text{NH}_2 > \text{OH} > -\text{C}=\text{O} > -\text{O}- > \text{COOR} > \text{CN}$, et pas de complexation avec les oléfines.

Cas des oléfines, apport de sels d'argent

Les complexes de lanthanide n'induisent pas de déplacement avec les oléfines. Nous avons vérifié que les dimères chiraux du pipérylène 17 et 18 ne se complexent pas avec $\text{l'Eu}(\text{tfc})_3$ ni $\text{l'Pr}(\text{tfc})_3$ (spectre inchangé).

Pour y remédier, les sels d'argent étant connus pour se complexer avec les oléfines (103), plusieurs auteurs ont eu l'idée d'associer l'argent aux complexes lanthanide/oléfine.

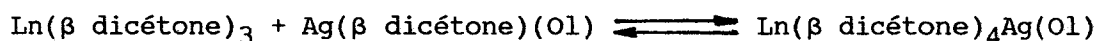
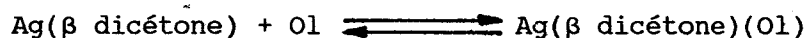
Le tableau XIV donne les valeurs des déplacements observés avec le limonène en présence de complexes bimétalliques $\text{Ln}^{3+}/\text{Ag}^+$.

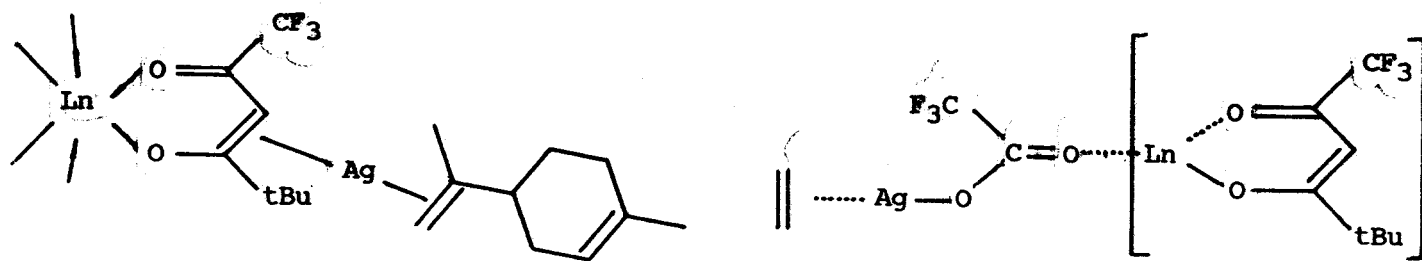
(δ ppm)

complexes		Me ₁	Me ₂	H _a	H _b	H _c	réf.
d-limonène	0,2M						
(C ₃ F ₇ COO)Ag	0,1M	0,15	0,69	0,23	0,52	0,52	104
Eu(fod) ₃	0,1M						
d-limonène	0,1M						
Ag(fod)	0,1M	≈ 1	≈ 4	≈ 1,5	≈ 5	≈ 5	105
Yb(fod)	0,1M						

TABLEAU XIV : déplacement du limonène en présence de complexes bimétalliques Ln/Ag (Yb serait supérieur à Eu)

L'ion Ag^+ complexe l'oléfine (Ol) et aurait un rôle de relais (schéma XXII).





SCHEMA XXII : modes d'interactions possibles de complexes Ln/Ag
avec un alcène

D'autres exemples de résolution d'oléfines chirales (terpènes) relevés dans la littérature figurent dans le tableau XIV, la chiralité du complexe étant le plus souvent portée par le lanthanide.

substrat	complexe bimétallique	réf.
	Pr(tfc) ₃ [*] / Ag(fod)	106
α pinène (±)	Pr(hfbc) ₃ [*] / Ag(tfc) [*]	107
	Eu(tfc) ₃ [*] / Ag(fod)	ce travail (p. 127)
	Pr(hfbc) ₃ [*] / Ag(thd)	107
camphène (±)	Yb(tfc) ₃ [*] / Ag(fod)	106
d,l-limonène	Yb(tfc) ₃ [*] / Ag(fod)	106

* portant la chiralité

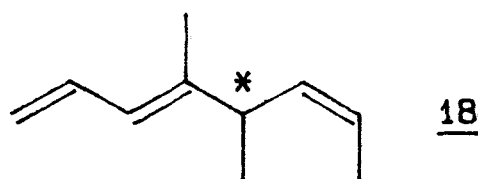
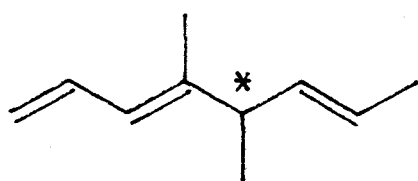
TABLEAU XIV : résolution d'oléfine chirale par des complexes Ln/Ag

c₂) les complexes Ln/Ag des dimères du pipérylène

Ainsi, au vu de la littérature, nos deux dimères chiraux du pipérylène :

DM-4,5 OT-1,3,6 (E,E) 17 $[\alpha]_D \approx + 26^\circ$

DM-4,5 OT-1,3,6 (E,Z) 18 $[\alpha]_D \approx - 143^\circ$



de structure proche des terpènes devraient être résolus grâce à ce type de complexe. Notons toutefois que les terpènes résolus ont un spectre simple (pour les protons oléfiniques) et une structure rigide, ce qui n'est pas notre cas.

Nos dimères chiraux sont obtenus à 40°C , les résultats sont comparés avec les mêmes dimères racémiques (obtenus à 40°C avec le système pipérylène/ $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-EPHOS-NH/L-EPHOS-NH} = 100/1/0,5/0,5$, $[\alpha]_{11} = 0$).

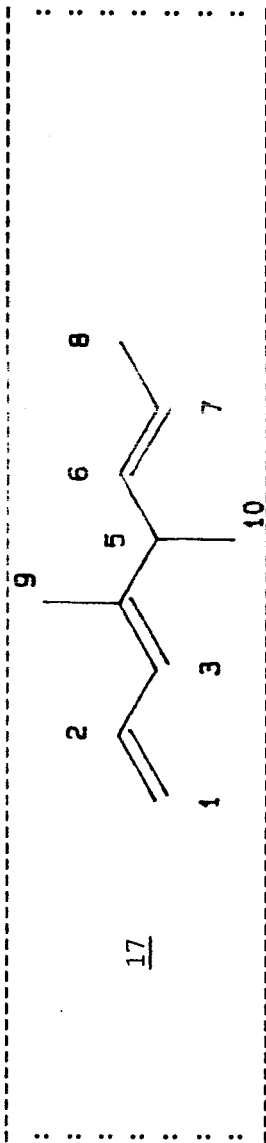
La comparaison des spectres dimères-chiraux dimères-racémiques sera d'une aide précieuse pour l'interprétation des spectres.

Le tableau XV présente les essais effectués avec 17 (pureté supérieure à 95%).

Seule la comparaison des spectres de complexes avec 17 racémique (17^R) et 17 optiquement actif (17^{*}) ($[\alpha]_D \approx + 26^\circ$) (figure 4, mesure (4) du tableau XV), nous suggère un déboulement d'origine racémique du massif vers 5,4 - 5,5 ppm.

Ce massif correspond aux signaux des protons H_6 , H_7 et H_3 (les plus proches du carbone asymétrique). Il est probable que H_3 (et peut-être H_7) ne soit pas dédoublé et perturbe la mesure : en effet avec 17 racémique l'intégration des signaux correspond à un ee non nul mais voisin de 17% (figure 4).

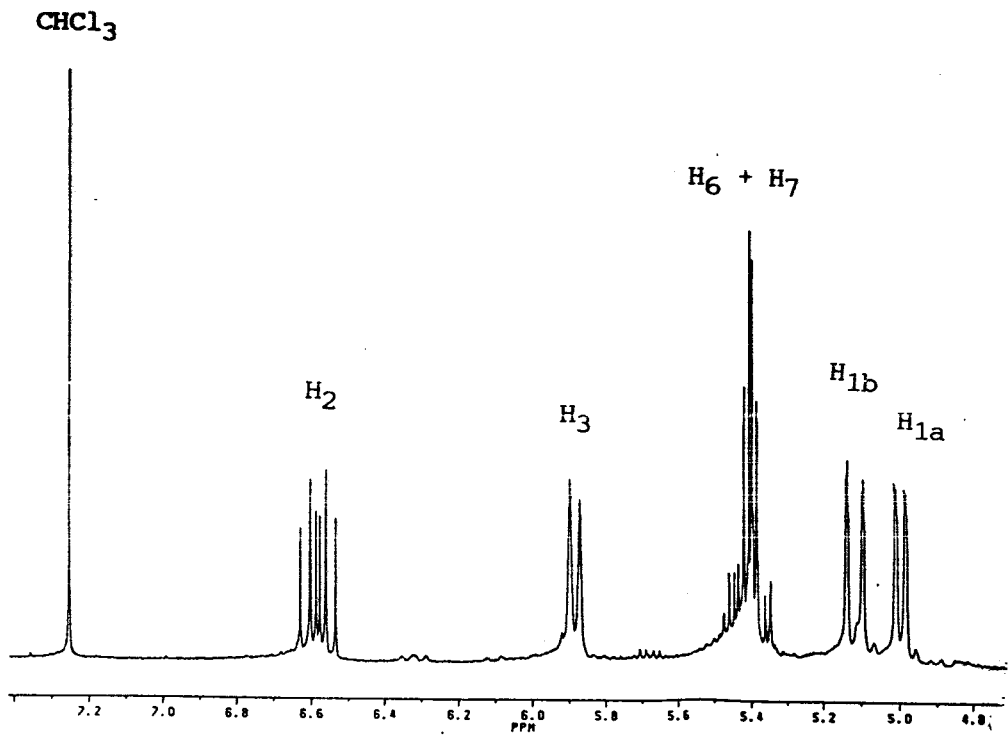
Si cette hypothèse est vérifiée, l'ee du composé 17^{*} est proche de 35% (estimation obtenue par simple règle de trois, l'incertitude importante est évaluée à $\approx 5\%$).



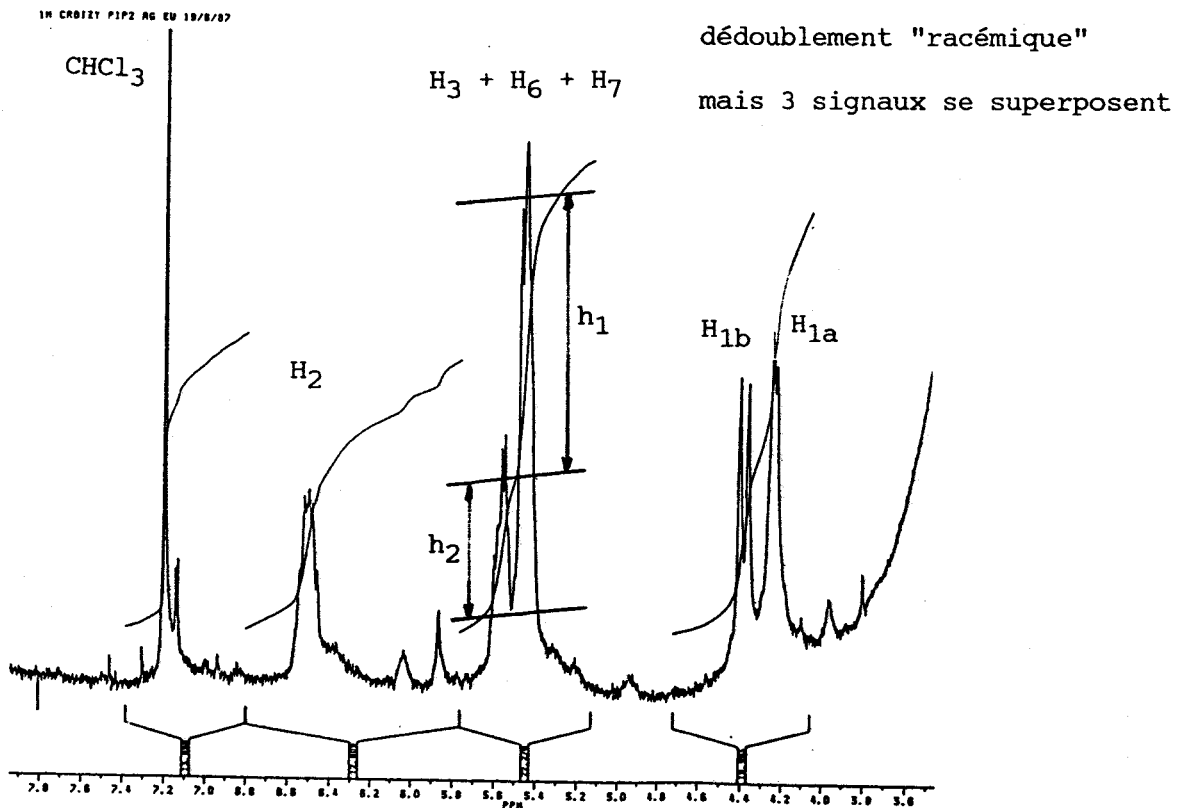
		δ ppm (400 MHz) conc. < 0,1 M									
complexes (0,1 M)		H _{1a}	H _{1b}	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	Me ₈	Me ₉	Me ₁₀
1 :	<u>17</u> seul	5,00	5,12	6,58	5,89	2,77	5,40	1,66	1,71	1,10	
2 :	<u>17</u> Eu(tfc) ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
3 :	<u>17</u> Ag(fod)	4,96	5,10	6,82	5,96	2,90	5,60	≈1,7	?	≈1,1	
4 :	<u>17</u> Eu(tfc) ₃ Ag(fod)	4,32	4,45	6,60	5,50	2,7?	≈ 5,4-5,5	?	?	1,1?	
5 :	<u>17</u> Pr(tfc) ₃ Ag(fod)	spectre difficilement exploitable									
6 :	<u>17</u> Ag(tfc)	4,92	5,06	6,75	5,88	?	5,38 et 5,40	?	?	?	?
7 :	<u>17</u> Ag(tfc) Eu(tfc) ₃	4,49	4,62	6,77	5,73	2,85	5,49	5,59	1,81	?	1,20
8 :	<u>17</u> Ag(tfc) Yb(tfc) ₃	5,05	5,20	6,30	5,30	?	5,30	≈1,6	?	?	?

TABLEAU XV : déplacements chimiques de 17 dans les complexes Ln/Ag/17

A



B



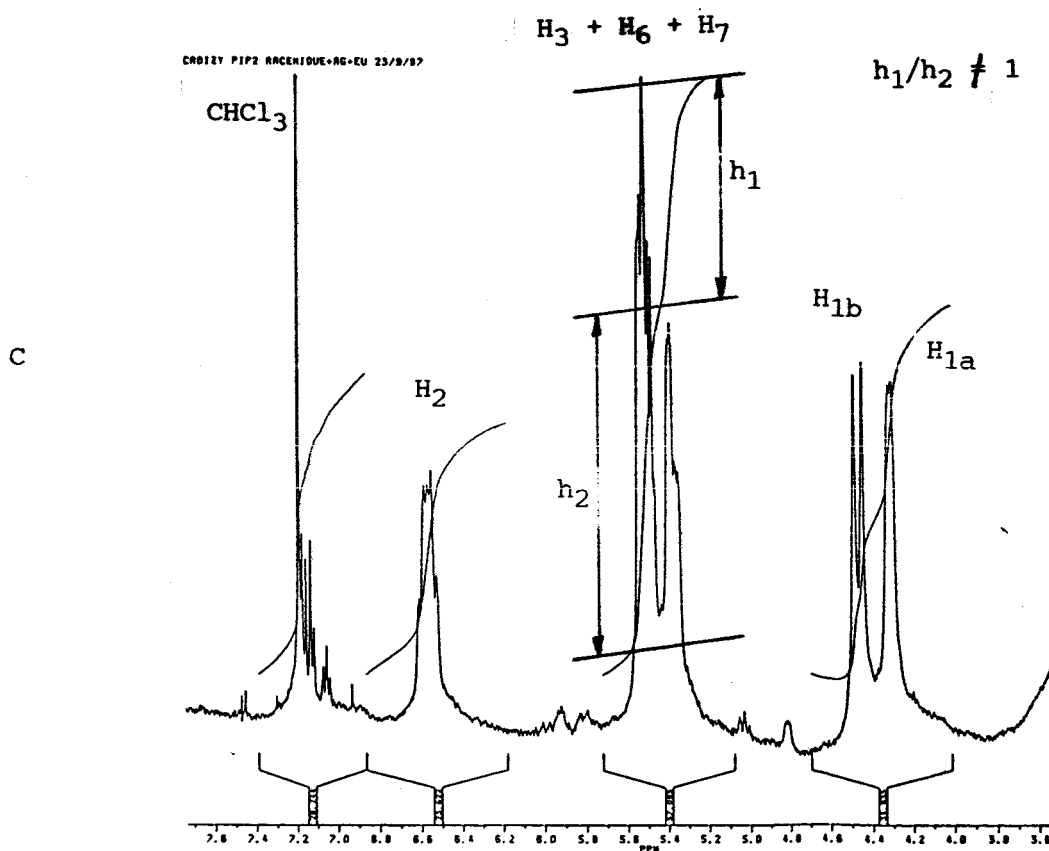


FIGURE IV : Portions des spectres de 17^{*} seul (A) et des complexes 17^{*}/Ag(fod)/Eu(tfc)₃^{*} (B) et 17 racémique/Ag(fod)/Eu(tfc)₃^{*} (C)

DM-4,5 OT-1,3,6 17 : ee estimé ≈ 35% ± 5% (à 40°C)

[α]_D^o ≈ + 74° configuration absolue indéterminée

Dans l'espoir de conserver le dédoublement "racémique" du protons H₆ (et éventuellement H₇) et de ne plus être gêné par le signal de

H₃ qui se superpose, nous avons testé un second complexe d'argent chiral : l'Ag(tfc) (mesures 6 à 8 du tableau XV).

Le dimère 17 (racémique et chiral) est choisi comme test, dans le cas d'un résultat positif, le complexe sera bien évidemment appliqué au dimère 18.

Le sel Ag(tfc) a été aisément préparé selon la méthode décrite par Sievers (105) : action du trifluoroacétyl-3 camphre (neutralisé par la soude) sur une solution de nitrate d'argent.

Avec le complexe Ag(tfc)/Yb(tfc)₃/17 (mesure (8) du tableau XV), les protons H₆, H₇ et H₃ sont confondus.

Avec l'Ag(tfc)/17 seul (mesure (6)), H₃ est séparé et un début de séparation des signaux H₆ et H₇ est constaté.

Le complexe Eu(tfc)₃/Ag(tfc)/17 (mesure (7)), est plus intéressant : H₃ est séparé et on observe un dédoublement total des protons H₆ et H₇ mais qui n'est malheureusement pas d'origine racémique. Ceci a été mis en évidence par homodécouplage des protons H₅ et H₆ et par une mesure RMN à deux dimensions (figure 5).

Cette dernière mesure a également confirmé l'attribution des signaux de 17 dans nos complexes.

L'interprétation du spectre est simple. Les signaux correspondants aux protons du complexe sont sur la diagonale. Prenons par exemple le proton H₂ à ≈6,75 ppm, en tracant une ligne verticale (ou horizontale), on coupe trois signaux correspondant à trois couplages. Pour chaque couplage, l'intersection avec l'horizontale (ou la verticale) et la diagonale donne le proton couplé : on vérifie alors que H₂ est couplé respectivement avec H₃, H_{1b} et H_{1a}.

En ce qui concerne le "dédoublement" des signaux H₆ et H₇ (≈5,5 et ≈5,6 ppm) le couplage constaté entre eux montre que ce dédoublement n'est pas d'origine racémique. En effet, s'il l'était, les signaux correspondraient à deux énantiomères et ne serait donc pas couplés.

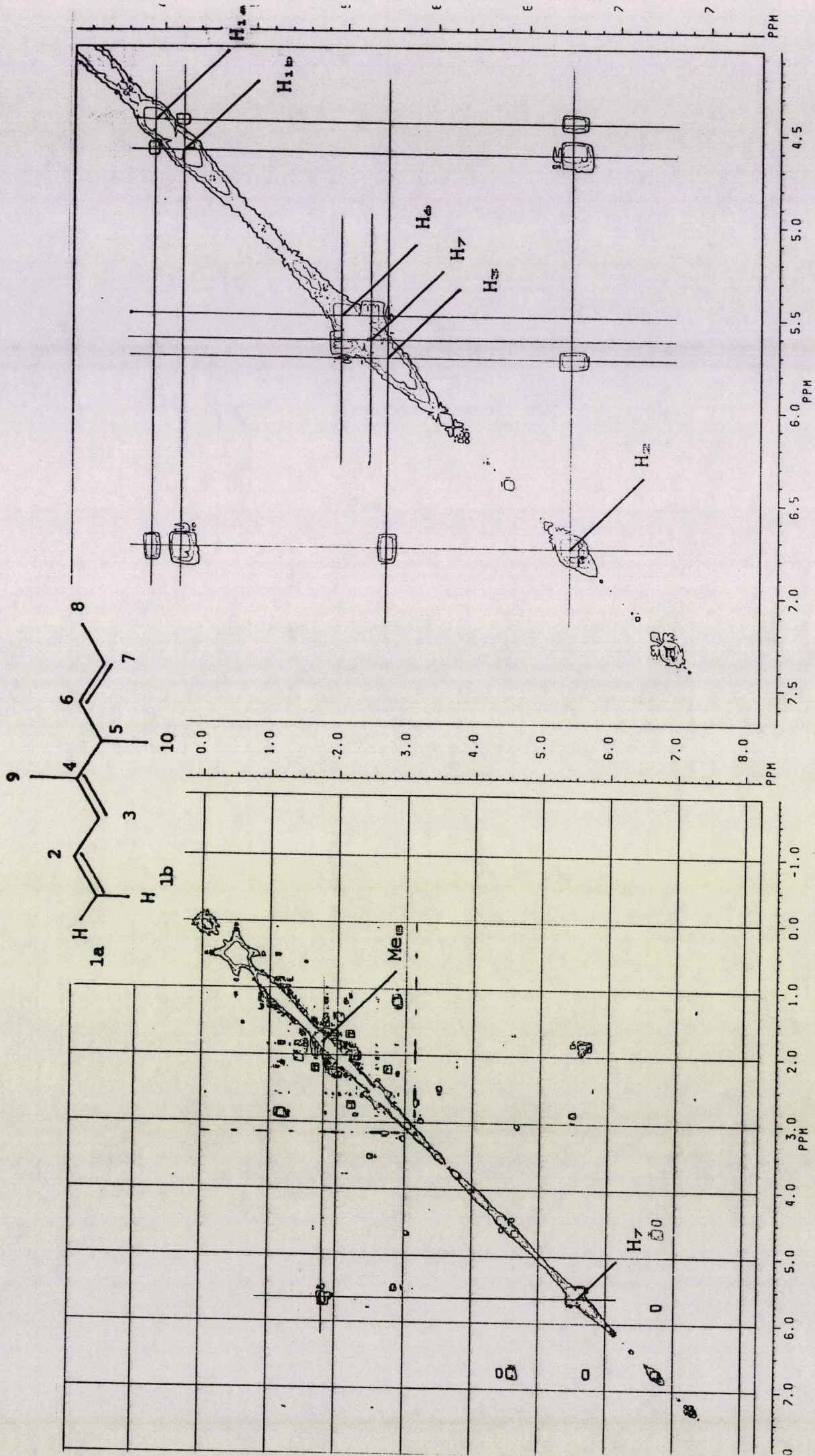


FIGURE V : Spectre RMN deux dimensions du complexe Ag(tfc)/Eu(tfc)/17 racémique



Avec le DM-4,5 OT-1,3,6 18 ($[\alpha]_D \approx -143^\circ$), les spectres présentés dans le tableau XVI et la figure VI sont encore plus complexes car 18 n'a pu être obtenu pur.

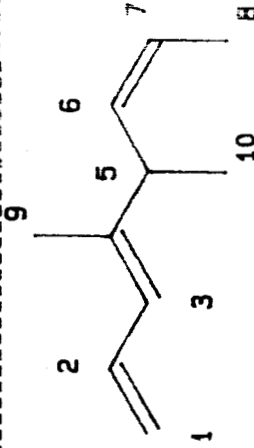
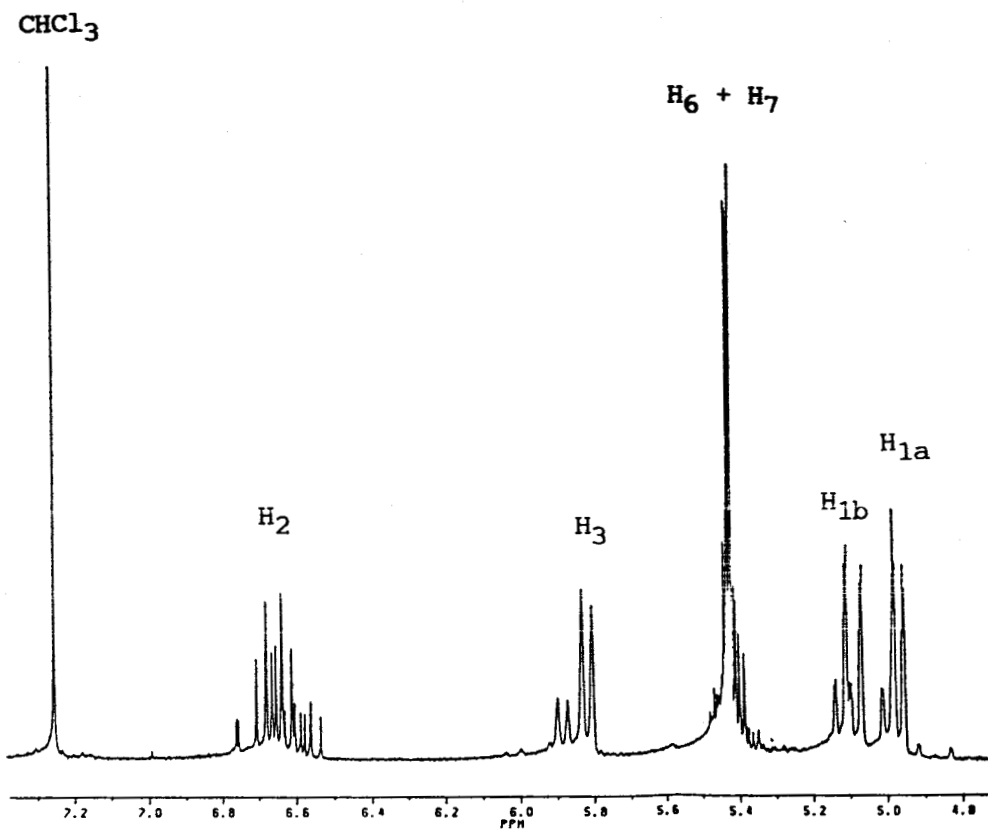
											
		δ ppm (400 MHz) conc. < 0,1 M									
complexes (0,1 M)		H _{1a}	H _{1b}	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	Me ₈	Me ₉	Me ₁₀
1 :	<u>18</u> seul	4,70	5,09	6,66	5,83	3,50	5,43	1,66	1,68	1,09	
2 :	<u>18</u> Eu(tfc) ₃ Ag(fod)	4,32	4,60	6,40	≈5,5	?	≈5,5	?	?	?	?
3 :	<u>18</u> Pr(tfc) ₃ Ag(fod)	spectre difficilement exploitable									

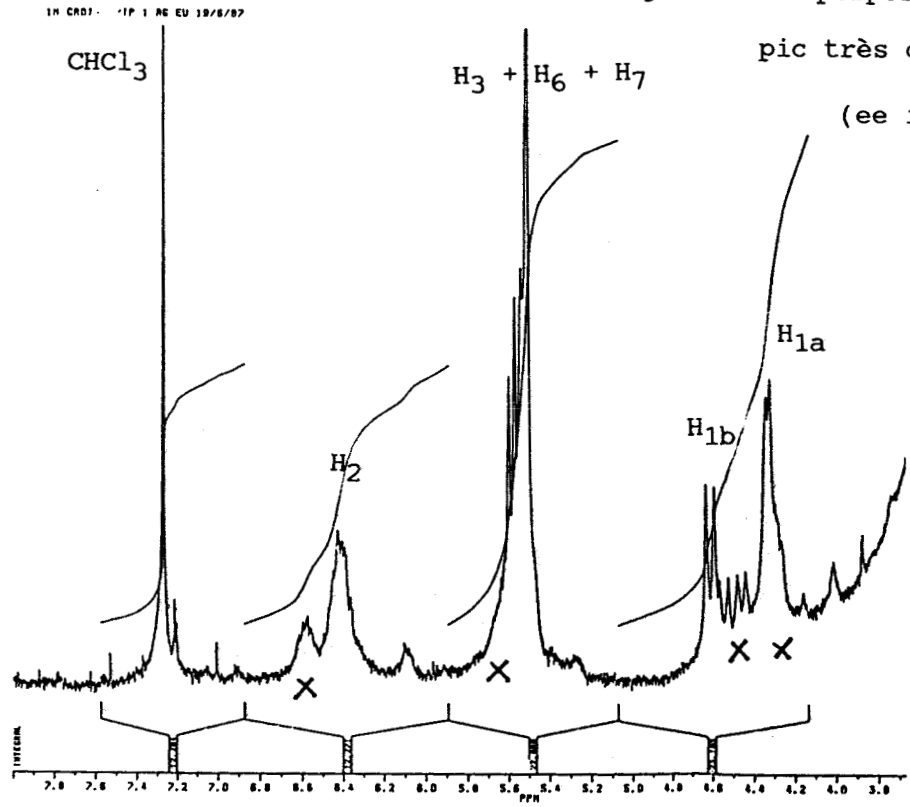
TABLEAU XVI : déplacements chimiques de 18 dans les complexes In/Ag/18





A

3 signaux se superposent, dédoublement
pic très dissymétrique
(ee important)



B

X : 17

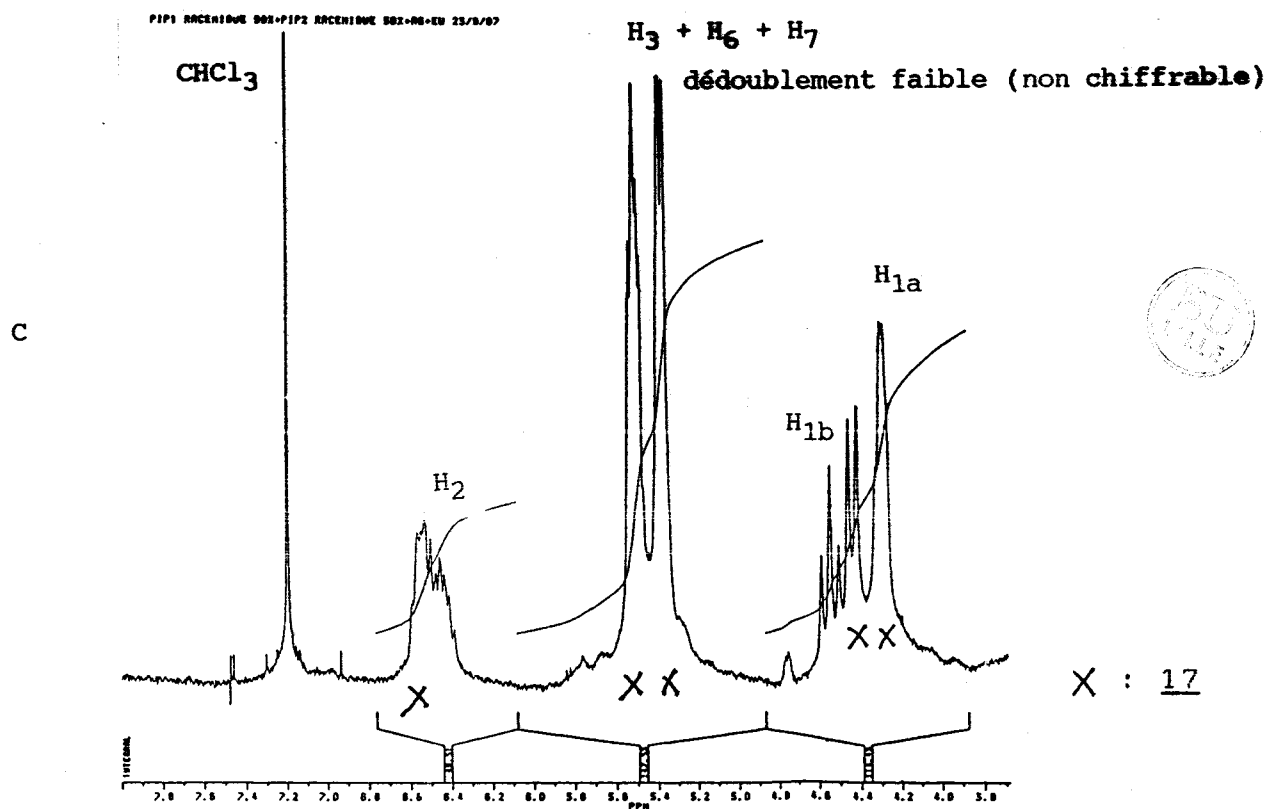


FIGURE VI : Portions des spectres de 18^{*} seul (A) et des complexes 18^{*}/Ag(fod)/Eu(tfc)₃ (B) et 18 racémique/Ag(fod)/Eu(tfc)₃ - mauvaise pureté (C)

La comparaison des complexes 18^{*} ($[\alpha]_D \approx -143^\circ$) et 18 racémique est compliquée par la mauvaise pureté de 18 racémique, cependant l'hypothèse d'un dédoublement "racémique" analogue à celui constaté avec le composé 17 n'est pas incompatible avec les spectres observés (figure 6).

Si cette hypothèse est correcte, l'ee estimé du composé 18 serait alors excellent (> 90%).

 : DM-4,5 OT-1,3,6 18^{*} : ee estimé \approx 90% (à 40°C) :
 : $[\alpha]_D^\circ \approx -159^\circ$ configuration absolue indéterminée :
 : -----

Les estimations des ee des dimères du pipérylène 17 ($\approx 35\%$) et surtout 18 ($\approx 90\%$) obtenus à 40°C sont encourageantes. En effet, le système étant très actif, on peut aisément concevoir des résultats supérieurs à température ambiante, zéro $^\circ\text{C}$ et même moins (quitte à diminuer le rapport pipérylène/catalyseur et à augmenter le temps de dimérisation).

Rôle du ligand AMP dans l'induction asymétrique

Si l'on reprend nos hypothèses émises avec les modèles moléculaires sur les intermédiaires (η^1, η^3 diméthyl-4,5 octadiènediyl)Nickel (EPHOS-NH) supposés être dans la dimérisation linéaire du pipérylène, on constate que le ligand et ses deux carbones asymétriques sont très éloignés du carbone C_5 asymétrique des dimères 17 et 18 (approximativement à l'opposé du Nickel).

Il est donc probable que l'induction asymétrique n'a pas lieu à ce stade du cycle catalytique. Elle pourrait se produire au moment du couplage oxydant des deux molécules de pipérylène.

CONCLUSION

Le système catalytique Ni^0/AMP actif et sélectif en dimérisation linéaire des diènes va maintenant être testé avec quelques diènes fonctionnalisés.

Sa grande aptitude à isomériser ou déplacer les motifs diéniques est illustrée avec les hexadiènes-1,4 et -1,3.

Pour la dimérisation linéaire régiosélective asymétrique du pipérylène, nous n'avons pu qu'estimer les ee des DM-4,5 OT-1,3,6. Cependant, la technique utilisée (résolution de complexes Ln/Ag par RMN) laisse entrevoir d'autres résolutions possibles : VCH-1,4 et surtout MVCP chiraux (composés de structure plus rigide, spectres RMN plus simples).

DIMERISATION LINEAIRE DE DIENES CONJUGUES FONCTIONNALISES

Nous reportons ici les résultats de notre système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-EPHOS-NH}$ appliqué à toute une série de diènes fonctionnalisés en position 1.

Après avoir présenté le choix des diènes de départ et la caractérisation des dimères, nous comparons nos résultats proches de ceux obtenus par Ténaglia avec le Pd^0 (6).

I - CHOIX DES DIENES FONCTIONNALISES DE DEPART

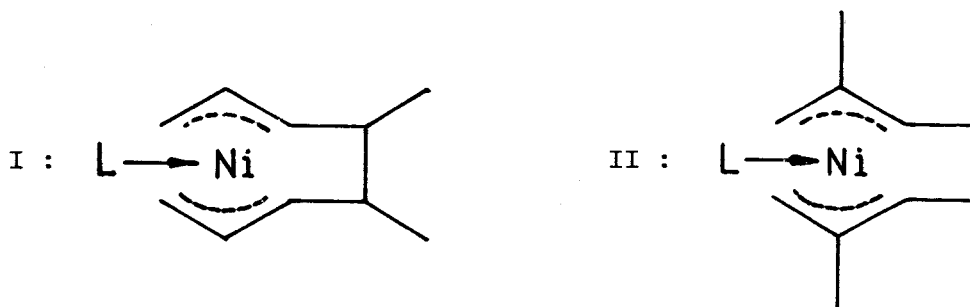
1 - Position du substituant Z

Le système catalytique est très sensible à l'encombrement stérique des diènes, et limite par conséquent le choix des diènes fonctionnalisés.

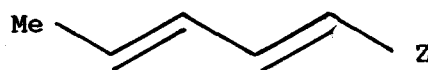
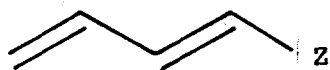
La comparaison des résultats obtenus dans la dimérisation du pipérylène et celle de l'isoprène nous enseigne que notre catalyseur est plus actif et sélectif avec un substituant en position 1.



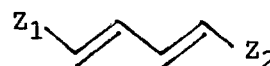
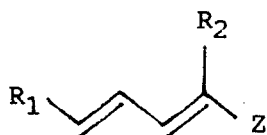
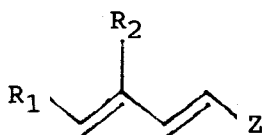
L'intermédiaire bis(π -allyl)Nickel/Lig-NH II (avec l'isoprène) est plus stabilisé que le I (avec le pipérylène). On observe une dimérisation plus lente.



C'est pourquoi, jusqu'à présent nous n'avons testé que des diènes mono-fonctionnalisés en position 1. Deux types de diènes sont choisis :



A priori, la réactivité des diènes disubstitués (Z en position 1 et Me en position 4) ou trisubstitués serait très faible voire nulle. A notre connaissance il n'y a pas dans la littérature de diène de ce type connu donnant lieu à une oligomérisation. Par conséquent seraient à éliminer toutes synthèses conduisant aux diènes fonctionnalisés de type :



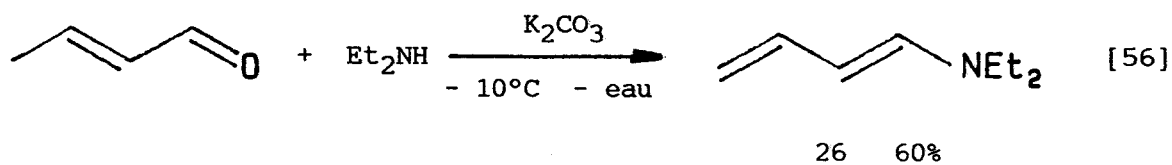
même si, à priori, le nombre de substituant augmentant, le nombre de carbone asymétrique et l'intérêt éventuel des dimères augmenteraient.

2 - Nature du substituant Z

Nous avons choisi des diènes de départ d'un accès aisé, si possible commerciaux. Ce choix est assez systématique (groupe Z variés), nous avons éliminé dans un premier temps, la synthèse sophistiquée de diènes plus complexes dans le but d'obtenir des dimères linéaires cibles (produits naturels), possibilité à venir en fonction de nos résultats. Presque tous les diènes testés l'ont été également par Ténaglia (6). Aussi, reprenons sa classification et quelques synthèses.

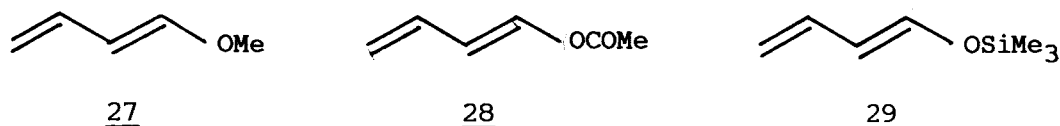
a) diènes conjugués "azotés" Z = NEt₂

Le diéthylamino-1 butadiène-1,3 26 est préparé selon la méthode de Hunig (108) à partir de crotonaldéhyde et de diéthylamine (réaction 56).

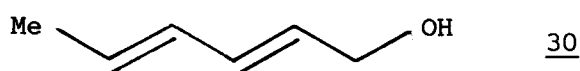


b) diènes conjugués "oxygénés" Z = OMe, OCOMe, OSiMe₃

Le méthoxy-1 butadiène-1,3 27, l'acétoxy-1 butadiène-1,3 28 et le triméthylsiloxy-1 butadiène-1,3 29 (mélange d'isomères) sont commerciaux.



L'hexadiène-2,4 ol-1 t,t (alcool sorbique) 30 également.



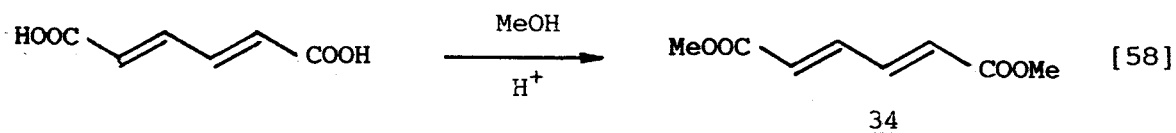
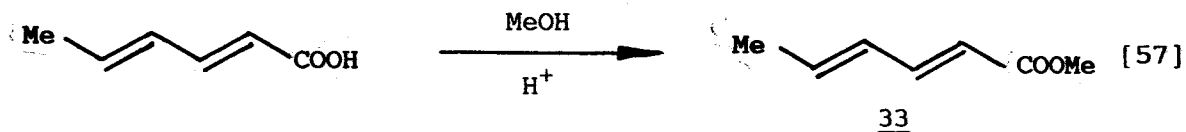
c) diènes conjugués substitués par une fonction dérivée d'un acide (ou aldéhyde) Z = COOMe, CONHPr, CHO

L'hexadiénal-2,4 (ou sorbaldéhyde) 31, le pentadiène-2,4 oate de méthyle 32 sont commerciaux.

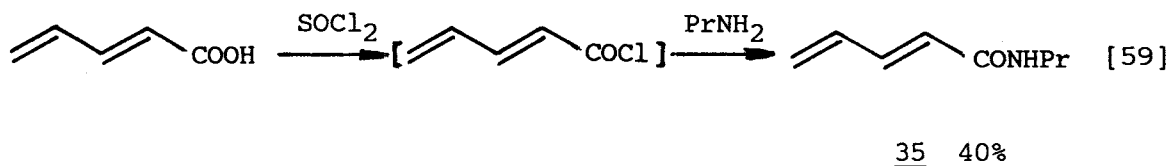


L'hexadiène-2,4 oate de méthyle (sorbate de méthyle) 33 et l'hexadiène-2,4 dioate de méthyle (muconate de méthyle) 34 sont synthétisés

par estérification des acides sorbique et muconique dans le méthanol à reflux (réactions 57 et 58).

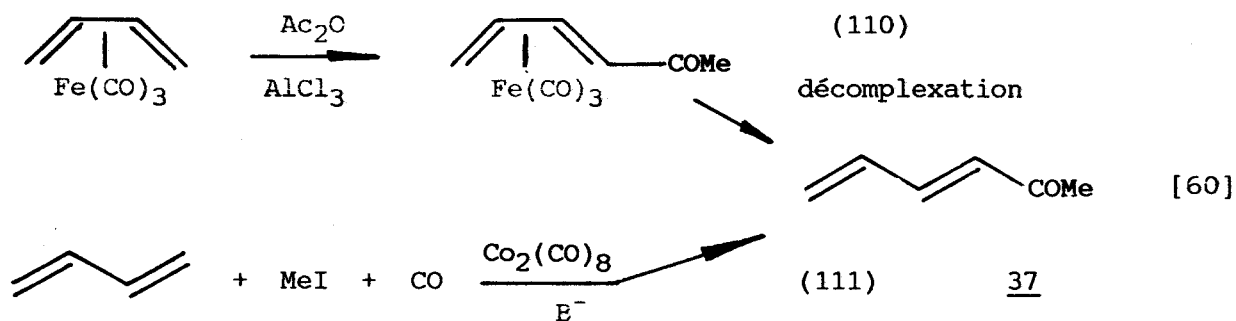


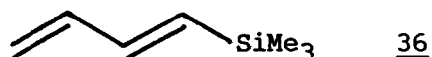
Le N-propyl pentadiène-2,4 amide 35 est obtenu à partir du chlorure de l'acide pentadiène-2,4 oïque et d'isopropylamine (6) (réaction 59).



d) autres diènes fonctionnalisés - (non synthétisés)

Parmi les diènes fonctionnalisés éliminés notamment à cause de leurs synthèses, citons le triméthylsilyl-1 butadiène-1,3 36 (109a,b) et surtout l'acyl-1 butadiène-1,3 37 (réaction 60).





Au vu de nos résultats (voir plus loin), l'acyl-1 BD-1,3 37 (Z = COMe, mésomère attracteur) devrait se dimériser, mais pas le triméthylsilyl-1 BD-1,3 36 (Z = SiMe₃, inductif donneur).

II - DIMERISATION LINEAIRE DES DIENES CONJUGUES FONCTIONNALISES

Les diènes fonctionnalisés sont testés dans les conditions suivantes :

- diène/Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH ≈ 50/1/1
- Ni(COD)₂ = AMP = 0,36 mmole
- étalon : décane (≈ 2g)
- solvant : toluène (volume total ≈ 10 cc)
- T = 80°C et 60°C. En cas de dimérisation, des essais complémentaires à 40°C et 20°C sont effectués.

1 - Résultats

a) comportement des diènes

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux XVII à XIX.


Diènes	Conditions exp.		Résultats
 <u>26</u>	60°C	32 h.	Diène inchangé, précipitation du Ni
	80°C	48 h.	idem

TABLEAU XVII : Dimérisation linéaire d'un diène fonctionnalisé "azoté"


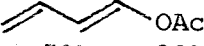
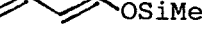

Diènes	Conditions exp.		Résultats	
 <u>27</u>	60°C	17 h.	Diène inchangé	
	80°C	28 h.	idem	
	80°C	40 h.	idem	
 t:70%, c:30% <u>28</u>	40°C	30 min 21h.30	apparition d'un gel Conv. ≈ 60% n'évolue pas	
	80°C	5 min 1h.15	polymérisation (gel) Conv. ≈ 70% n'évolue pas	
	<u>28</u> seul	80°C	1h.	diène inchangé
	<u>28</u> + Ni(COD) ₂	80°C	≈ 15 min	apparition rapide d'un gel
 t:80%, c:20% <u>29</u>	60°C	15h.30	polymérisation très lente cis : conv. nulle trans : conv. faible	
	80°C	18h.30	idem cis : inchangé trans : conv. ≈ 23%	
	80°C	41h.	idem cis : inchangé trans : conv. ≈ 34%	
 <u>30</u>	70°C	3h.30	diène inchangé	
	70°C	43h.	idem	
	80°C	18h.30	idem	

TABLEAU XVIII : dimérisation linéaire de diènes fonctionnalisés "oxygénés"





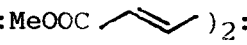
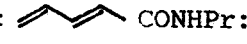
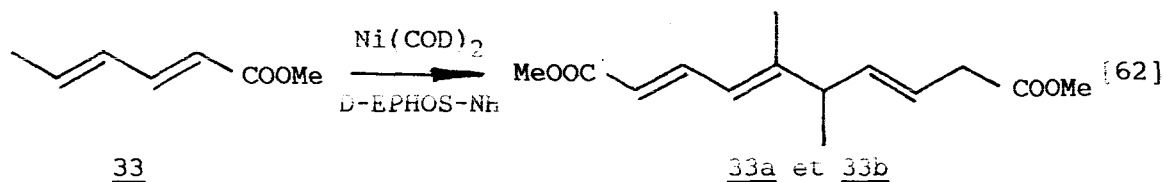
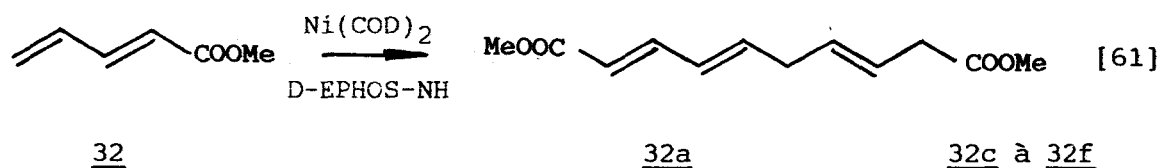
Diènes	Conditions exp.		Résultats			
 <u>31</u>	60°C	5h.	diène inchangé			
	80°C	19h.	idem			
	80°C	21h.	idem			
 <u>32</u>	80°C	< 1h.	 mélange d'isomères cis trans			
	40°C	30 min	conv. 100%			
	20°C	1h.30	conv. 98%			
		r = 100	conv. 88%			
 <u>33</u>	60°C	25h.	conv.	t,t,t	t,t,c	autres
	80°C	3h.30		<u>33a</u>	<u>33b</u>	
		21h.30	22%			
		46h.	38%	25%	43%	32%
			82%	58%	27%	15%
 <u>34</u> r = 25	60°C	16h.	diène inchangé			
	80°C	23h.	idem			
	80°C	24h.	idem			
		dans THF				
 <u>35</u> r = 20	80°C	3h.	diène inchangé			
	80°C	25h.	idem			

TABLEAU XIX : dimérisation linéaire de diènes fonctionnalisés dérivés d'un acide (ou aldéhyde). r = rapport diène/Ni.

Nous avons mis en évidence comme Ténaglia (6) (p. 29), mais sur Nickel, une dimérisation linéaire régiosélective lorsque le substituant Z est un groupe carbométhoxy (réactions 61 et 62).



La dimérisation linéaire du pentadiène-2,4 oate de méthyle 32 (sur Ni) est bien plus rapide que celle obtenue par Ténaglia (sur Pd), celle du sorbate de méthyle 33 n'avait pas été observée.

Par conséquent, une analogie avec les interprétations de Ténaglia est évidente et est discutée plus loin.

Le couplage est sélectif queue-queue. Les dimères linéaires sont des dérivés de l'OT-1,3,6 difonctionnalisés aux positions terminales.

b) aspects cinétiques

Une étude complémentaire sur la comparaison de deux AMP (D-EPHOS-NH et L-PRONHOP) déjà abordée avec le pipérylène a été étendue au pentadiène-2,4 oate de méthyle.

Les figures VII et VIII donnent l'évolution de la conversion et des sélectivités en dimères en fonction du temps.

Comme avec le pipérylène, les deux AMP sont cinétiquement proches. La L-PRONHOP semble un peu plus active.

Avec une conversion proche de 90% aucun isomère (32a, 32c à

32g) n'est véritablement majoritaire. Avec les deux AMP, il faut laisser évoluer le système pour obtenir le composé majoritaire : le décatriène-2t,4t,7t dicarboxylate-1,10 de méthyle 32a (isomérisation cis trans lente et partielle).



Sélectivités (%)

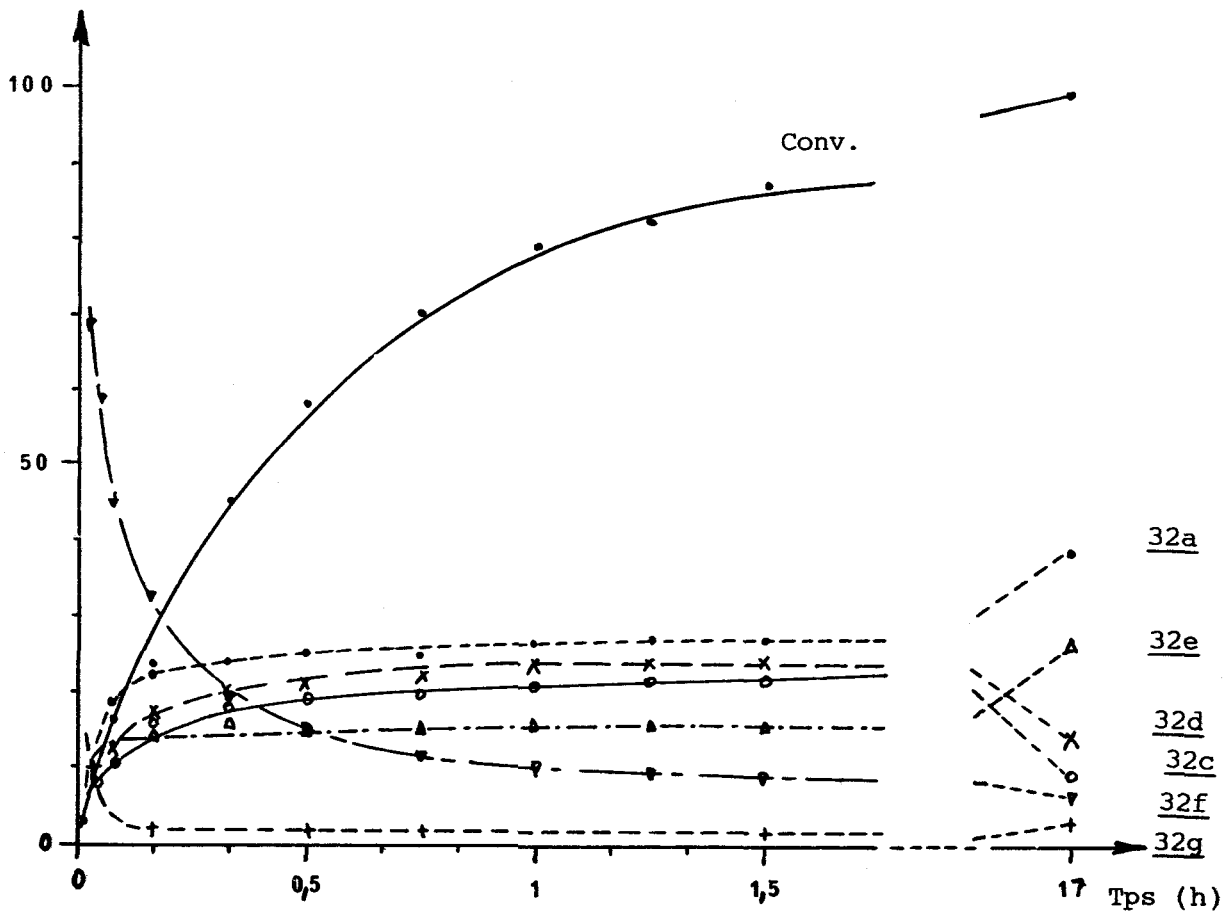


FIGURE VII : Dimérisation linéaire du pentadiène-2,4 oate de méthyle

T = 20°C $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}/\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-EPHOS-NH} \approx 90/1/1$

Sélectivités (%)

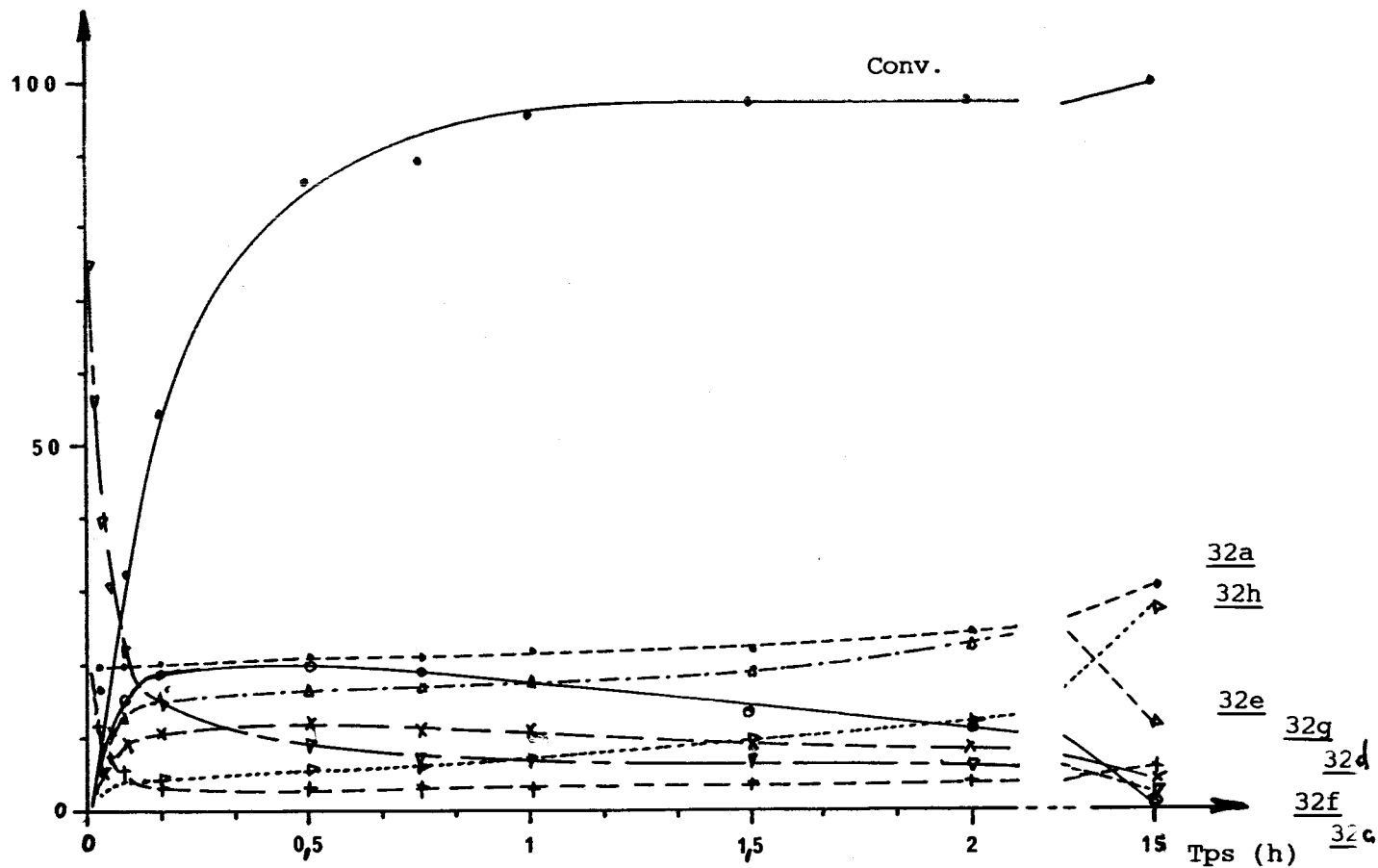


FIGURE VIII : Dimérisation linéaire du pentadiène-2,4 oate de méthyle

T = 20°C $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}/\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{L-PrOHOP} \approx 80/1/1$

Les figures IX et X correspondent à la dimérisation linéaire du sorbate de méthyle 33 avec des rapports diène/Ni = 100 et 50.



Sélectivités (%)

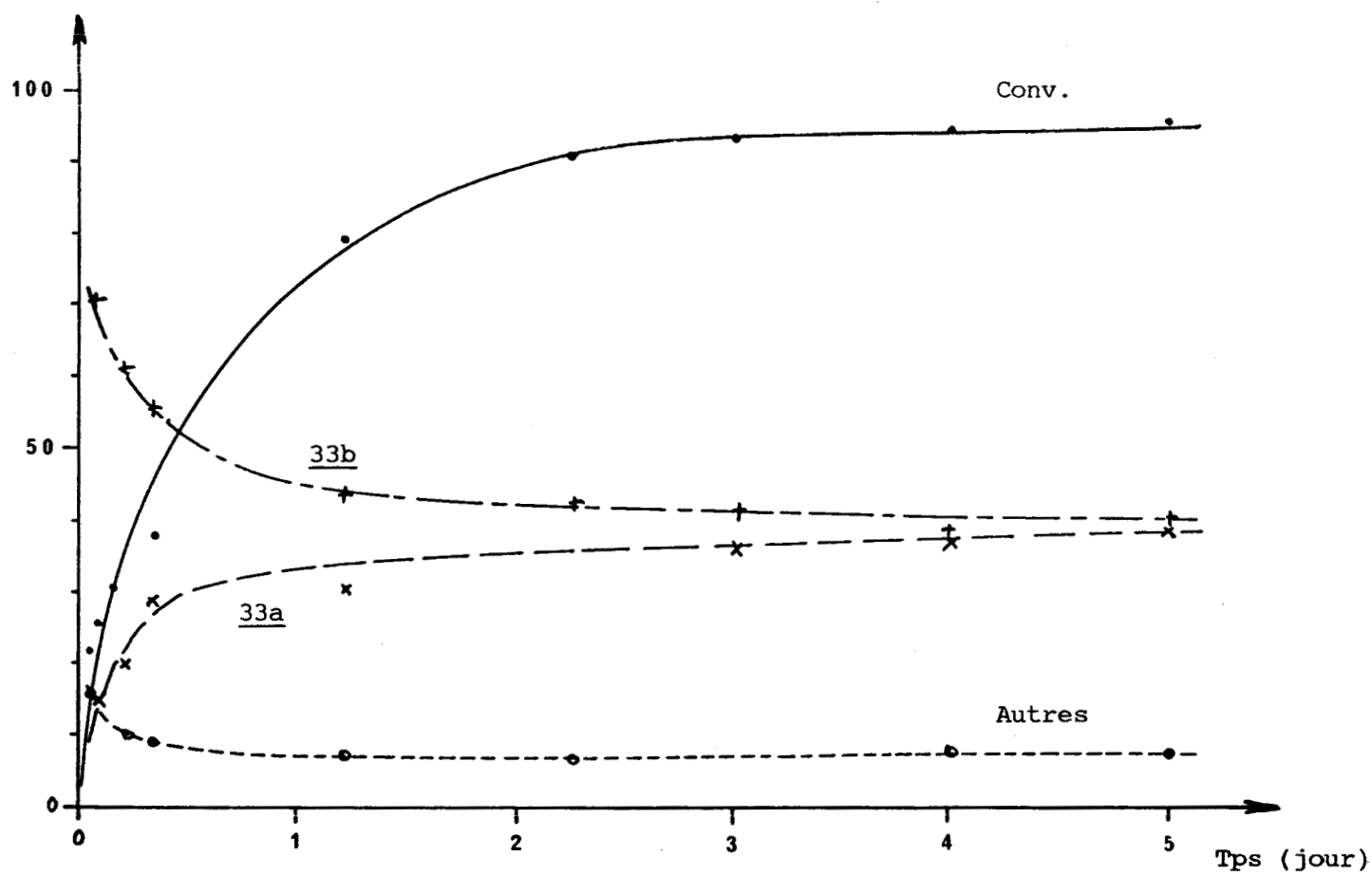
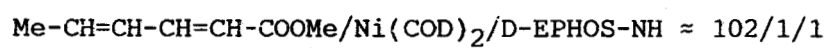


FIGURE IX : Dimérisation linéaire du sorbate de méthyle T = 80°C





Sélectivités (%)

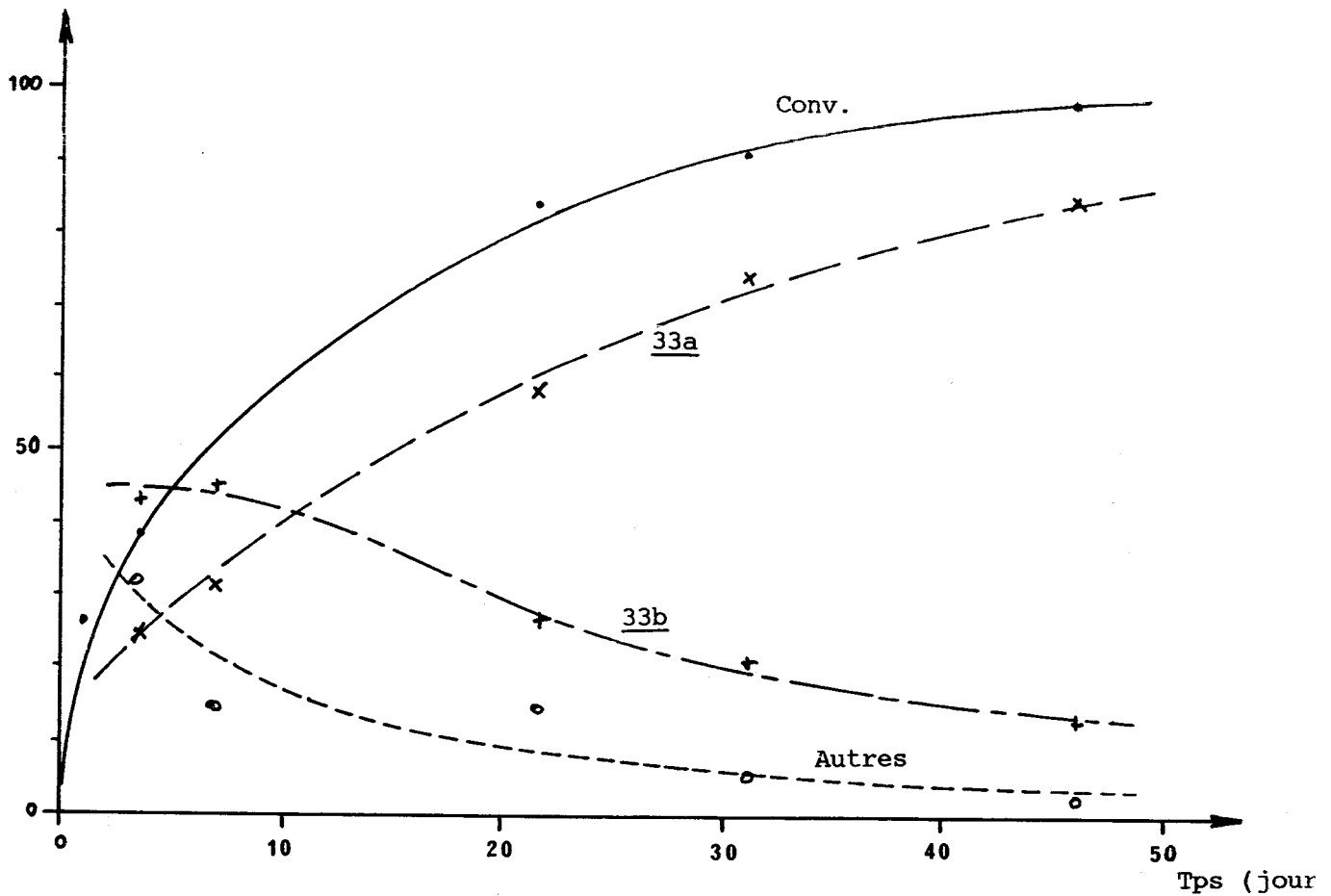
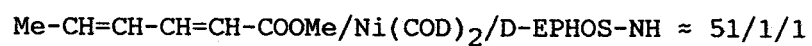


FIGURE X : Dimérisation linéaire du sorbate de méthyle $T = 80^{\circ}\text{C}$



L'isomérisation cis trans de 33b en 33a est plus marquée avec un rapport substrat/catalyseur plus faible.

2 - Caractérisation des oligomères linéaires

a) de l'acétoxy-1 butadiène-1,3 et du triméthylsilyloxy-1 butadiène-1,3

Avec l'acétoxy-1 butadiène-1,3 28, un polymère apparaît rapidement. Le polymère prend en masse, forme un gel et la dimérisation est alors "mécaniquement" bloquée.

Avec le triméthylsilyloxy-1 butadiène-1,3 trans 29 (mais pas l'isomère cis !), nous obtenons très lentement une faible conversion. Aucun dimère n'a pu être détecté par CPG, ce qui nous fait opter pour un composé polymérique (ou oligomère supérieur).

Aucune analyse complémentaire sur ces polymères n'a été entreprise.

b) du pentadiène-2,4 oate de méthyle 32

Avec le système Ni⁰/D-EPHOS-NH, aucun dimère n'est vraiment majoritaire. Huit produits sont détectés en chromatographie analytique avec les sélectivités suivantes : 22%, 24%, 26%, 16% et quatre autres dimères à 12% (tps = 1 h. à 20°C, conv. 80%, diène/Ni ≈ 100).

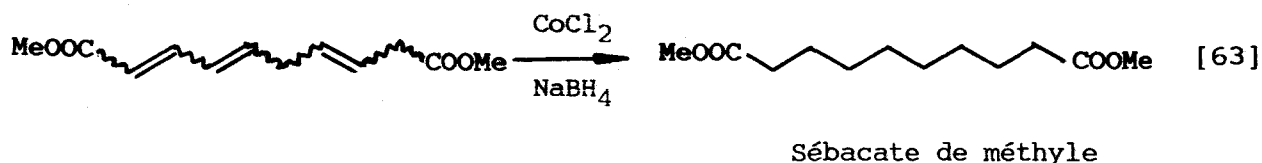
En chromatographie préparative, aucune colonne n'a permis de les séparer, ce qui nous a forcé à effectuer les analyses sur le mélange de dimères.

La spectrométrie de masse confirme qu'il ne s'agit que de dimères. Des coupures sont identiques à chaque dimère (annexe 6).

La RMN ¹H et ¹³C nous permet de repérer le dimère majoritaire : le décatriène-2t,4t,7t dicarboxylate-1,10 de méthyle 32a en accord avec Ténaglia ⁽⁶⁾ (annexe 6).

Afin de s'assurer qu'il ne s'agit de dimères différents seulement par isomérisation cis trans, nous avons entrepris la réduction sélective des doubles liaisons oléfiniques par le système de Chung ⁽¹¹²⁾ :

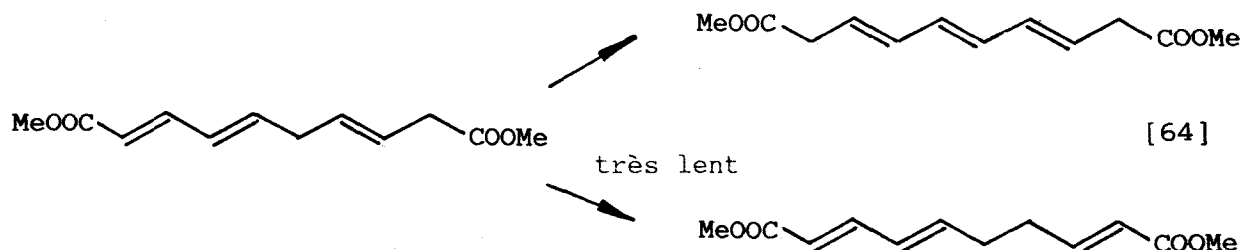
$\text{Co}^{\text{II}}/\text{BH}_4^-$ dans l'éthanol (réaction 63).



En effet, un produit unique est obtenu, le sébacate de méthyle 32b dont les caractéristiques figurent en annexe 6.

Il est à noter que l'on n'observe pas de migration du motif diénique type isomérisation OT-1,3,6 en OT-2,4,6. Il faudrait rompre une conjugaison pour en obtenir une autre moins stable.

A l'inverse, quand on laisse évoluer longtemps le système catalytique (5 jours à 20°C), quelques pics supplémentaires apparaissent (plus loin sur les chromatogrammes). Il s'agit très vraisemblablement d'une conjugaison supplémentaire avec la seconde fonction ester (produits non isolés, réaction 64).



c) du sorbate de méthyle 33

Les deux dimères linéaires majoritaires (33a : 62% et 33b : 32%, 46 h. à 80°C, diène/Ni \approx 50) ont pu être purifiés. Il s'agit des diméthyl-5,6 dècatriène-2,4,7 dicarboxylate-1,10 de méthyle t,t,t (33a) et t,t,c (33b). Leurs caractéristiques spectrales en accord avec les structures figurent en annexe 7.

La RMN ^1H à 400 MHz a permis de différencier les deux dimè-

res : isomérisation cis-trans en position 7 (analogue à celle des dimères du pipérylène). Par découplages successifs, il a été possible de repérer tous les signaux et les couplages. Les couplages des signaux correspondant aux protons 7 et 8 sont supérieurs pour le composé 33a (J trans) à ceux du composé 33b (J cis).

Le proton du carbone asymétrique pour le composé 33b est dissimulé sous les signaux des groupes méthoxy.

En RMN ^{13}C , 33a et 33b sont différenciés par le déplacement chimique du carbone n°6 (pour 33a : 45,55 ppm moins blindé, entre deux doubles liaisons éthyléniques trans; pour 33b : 37,52 ou 37,74 ppm, plus blindé, entre une double liaison cis et une trans).

Les autres dimères (non isolés et non identifiés) sont nombreux mais minoritaires ($\approx 6\%$).

Nos deux dimères 33a et 33b sont chiraux mais présentent une activité optique quasi nulle (respectivement $[\alpha]_{\text{D}} = -2,0^{\circ}$ et $[\alpha]_{\text{D}} = -1,5^{\circ}$). Bien que les $[\alpha]_{\text{D}}^{\circ}$ ne soit pas connus, les ee sont probablement très faibles. Cette constatation est surprenante au vu des ee des dimères du pipérylène. Il semble que ce soit un simple effet de la température (80°C au lieu de 40°C) et du temps de réaction ($\approx 24\text{h}$. au lieu d'une heure).

3 - Discussion des résultats

Comme prévu, les facteurs stériques et surtout électroniques du substrat Z expliquent en grande partie la réactivité du diène vis à vis de notre catalyseur. En fait, il faut considérer plus la nature du diène que celle du catalyseur.

Chaque diène fonctionnalisé présentant des caractéristiques très différentes, chaque cas est donc à considérer individuellement.

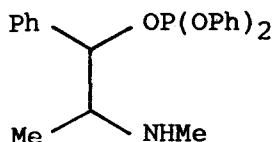
Cependant, comme Ténaglia ⁽⁶⁾, nous constatons que la nature du substituant Z est le facteur décisif : un caractère électro-attracteur est

plus actif qu'un caractère donneur.

Pour nos résultats négatifs, aucune réaction stoechiométrique n'a été effectuée. Elles auraient peut être permis de piéger et d'analyser des espèces catalyseur-substrat inactives.

a) diènes "azotés" (26)

Le diéthylamino-1 BD-1,3 26 reste inchangé (tableau XVII). Le groupe amino intervient sur le diène (effet mésomère donneur) et sur le Ni°. Une explication est donnée par Ténaglia : l'aminodiène se comporte comme donneur d'électron, déstabilise le Nickel et conduit à la dissociation Ni-ligand (Ni colloïdale catalytiquement inactif). Il faudrait peut-être alors utiliser un ligand fortement π accepteur du type "phosphite-EPHOS-NH" :



b) diènes "oxygénés" (27 à 29 et 30, tableau XVIII)

Tous ces groupes Z sont mésomères donneurs, avec des nuances. Avec l'acétoxy-1 BD-1,3 28, cet effet est très faible car compensé par le caractère attracteur du carbonyle. Nous obtenons avec ou sans ligand-NH une polymérisation très rapide. Ténaglia (6) constatait l'inactivité du diène mais son hypothèse ne paraît pas applicable dans notre cas : clivage du diène et oxydation du Nickel (0) en Nickel II inactif en catalyse (réaction 65).



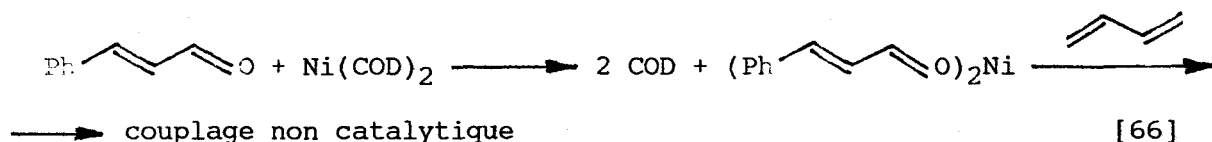
Nous ne détectons pas de BD en CPG. Notre ligand n'est pas indispensable. Le polymère obtenu n'étant pas chiral et le diène de départ pas bon marché, nous n'avons pas cherché à l'étudier. Il est donc difficile d'en dire plus des complexes catalytiques.

Le triméthylsilyloxy-1 BD-1,3 29 (Z polaire donneur, encombré) ou le méthoxy-1 BD-1,3 27 (donneur mésomère) sont respectivement très peu réactif et pas du tout. Ceci montre l'effet négatif d'un groupe Z donneur.

Pour l'hexadiène-2,4 ol-1 30, sa réactivité nulle est à comparer avec celle nulle aussi de l'hexadiène-2,4. Le caractère disubstitué trop encombré du diène n'est pas compensé par une activation spécifique due au groupe hydroxyle. Il est possible que l'alcool se fixe sur le Nickel et le rende inactif.

c) diènes dérivés d'un acide (ou aldéhyde) (31 à 35)

Dans ce cas (tableau XIX), nous avons toujours un groupe attracteur à priori activant. Cependant le sorbaldéhyde 31 reste inactif. Un aldéhyde conjugué est connu pour se complexer sur le Ni zéro et peut donner un couplage non catalytique avec le BD ⁽¹¹⁾ (réaction 66).



Nous obtenons probablement un complexe de ce type inactif.

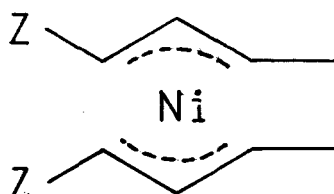
Avec une fonction amide 35 (caractère attracteur très faible et extension de conjugaison) aucune réactivité n'est observée. Le substituant est volumineux, la plus faible réactivité des amides par rapport aux esters est observée.

C'est avec Z = COOMe groupe attracteur "moyen" que nous

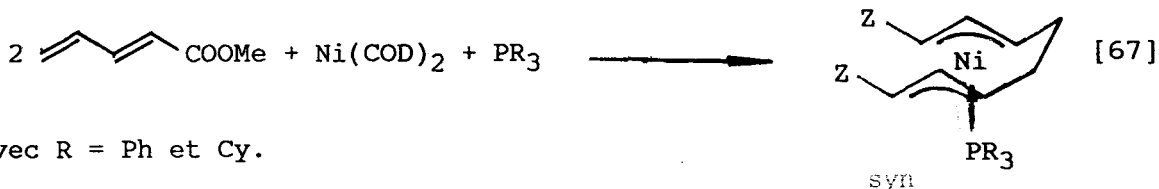
observons un groupe véritablement activant (par rapport à un groupe méthyle). L'ordre des réactivités observées avec notre catalyseur le montre bien : BD (15' à 40°C) > CH₂=CH-CH=CH-COOMe (30' à 40°C) > CH₂=CH-CH=CH-Me (1h30 à 40°C) >> Me-CH=CH-CH=CH-COOMe (24h à 80°C) >>> Me-CH=CH-CH=CH-Me et MeOOC-CH=CH-CH=CH-COOMe (inactifs) - conditions standards déjà mentionnées.

Le groupe Z = COOMe stabilise les intermédiaires bis(π -allyl)Nickel, intermédiaires communs aux réactions de cyclodimérisation et de dimérisation linéaire. Avec le pentadiène-2,4 oate de méthyle 32 l'intermédiaire le plus stabilisé correspond au couplage queue-queue obtenu dans nos dimères linéaires.

Z = COOMe



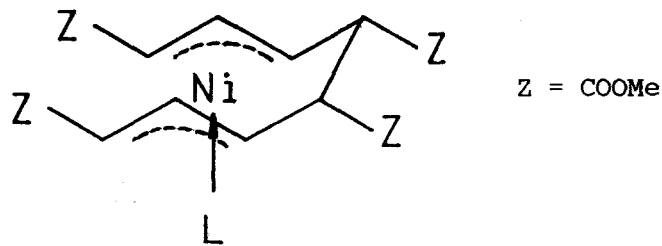
Rappelons que le couplage correspond également au complexe isolé par Binger (84a,b) (réaction 67).



Avec le sorbate de méthyle 33, l'encombrement stérique du au méthyle ralentit considérablement la réaction. Cependant la fonction ester active la réaction (hexadiène-2,4 inactif) et les isomères 33a et 33b sont à notre connaissance de nouveaux composés.

Avec un second substituant COOMe, le muconate de méthyle 34 aurait pu être plus réactif. En fait il reste inactif. Le second groupe COOMe ne joue visiblement qu'un rôle stérique. Il est à noter que ce second

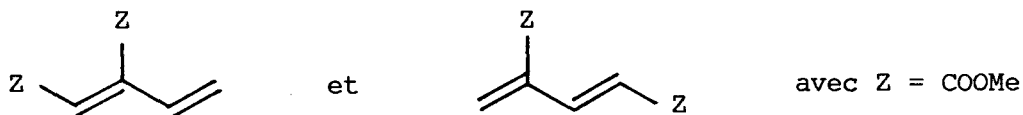
COOMe n'est qu'en position α sur l'intermédiaire bis(π -allyl)Nickel du type Binger et ne peut le stabiliser.



Le couplage oxydant n'est pas favorable au niveau des deux carbones portant un groupe attracteur.

Il faut également signaler un problème de solubilité du substrat ester muconique dans les solvants toluène et THF.

Il serait peut être intéressant de tester un diène ou le second substituant COOMe serait en position 2 ou 3. Les deux groupes esters modifieraient les intermédiaires bis(π -allyl)Nickel qui seraient peut-être plus actifs :

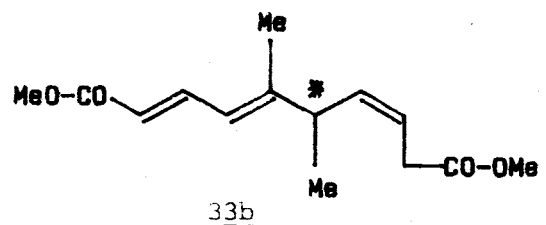
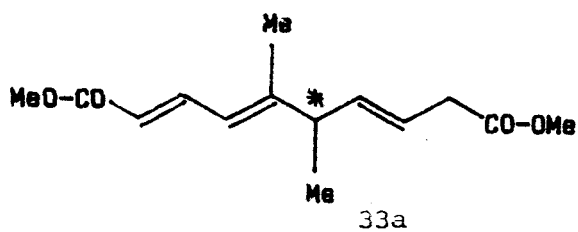


4 - détermination des ee des dimères du sorbate de méthyle

Pour les dimères :

DM-5,6 DT-2,4,7 DC-1,10 de Me (E,E,E) 33a $[\alpha]_D \approx -2,0^\circ$ (80°C)

DM-5,6 DT-2,4,7 DC-1,10 de Me (E,E,Z) 33b $[\alpha]_D \approx -1,5^\circ$ (80°C)



les valeurs des $[\alpha]_D^\circ$ (produits optiquement purs) ne sont pas connues.

Les mêmes méthodes envisagées pour les dimères du pipérylène sont appliquées : chromatographie chirale et résolution par RMN de complexes de lanthanide chiraux.

a) la chromatographie chirale : colonne Chirasil-L-Val

Malgré de nombreux essais, en faisant varier les conditions chromatographiques, les énantiomères des dimères chiraux 33a et 33b n'ont pas pu être séparés.

Au vu des applications de ce type de colonne - séparation de composés polaires : alcool (113) ou amino acide (114) - les fonctions esters de 33a et 33b ne sont pas assez polaires, et de plus, trop loin du carbone asymétrique.

b) résolution par RMN de complexes de Ln chiraux

Les dimères 33a et 33b sont des diesters éthyléniques chiraux. Les esters chiraux peuvent être résolus grâce aux complexes de lanthanide ($\text{Eu}(\text{tfc})_3$ et $\text{Pr}(\text{tfc})_3$). La complexation a lieu sur l'oxygène du carbonyle. La figure XI montre l'exemple du spectre RMN ^1H du méthyl-2 phényl-2 butanoate de méthyle (R,S) avec une séparation particulièrement nette des groupes méthyles (115). L'un est porté par le carbone asymétrique, l'autre par la fonction ester.

Le tableau XX présente nos résultats avec les complexes $\text{Eu}(\text{tfc})_3$, $\text{Pr}(\text{tfc})_3$ et 33a dans CDCl_3 à 20°C (spectres mesurés à 400 MHz). Rappelons que 33a est obtenu après $\approx 24\text{h}$ à 80°C et qu'il présente un $[\alpha]_D$ voisin de zéro, on peut s'attendre à un ee faible et à être proche d'un mélange racémique.

L'analyse des spectres permet de constater la complexation des deux fonctions carbonyles ($\Delta(\delta \text{ ppm})\text{MeO}_1 \approx 0,83$, $\Delta(\delta \text{ ppm})\text{MeO}_2 \approx 0,25$),

mais pas leur dédoublement comme dans l'exemple précédent (figure XI). Les protons oléfiniques H₂, H₃ et H₄ ainsi que H₇ et H₈ sont également déplacés. Les signaux correspondant à H₇ et H₈ se séparent et ceux de H₂ et H₄ se confondent, mais aucun dédoublement n'est mis en évidence.

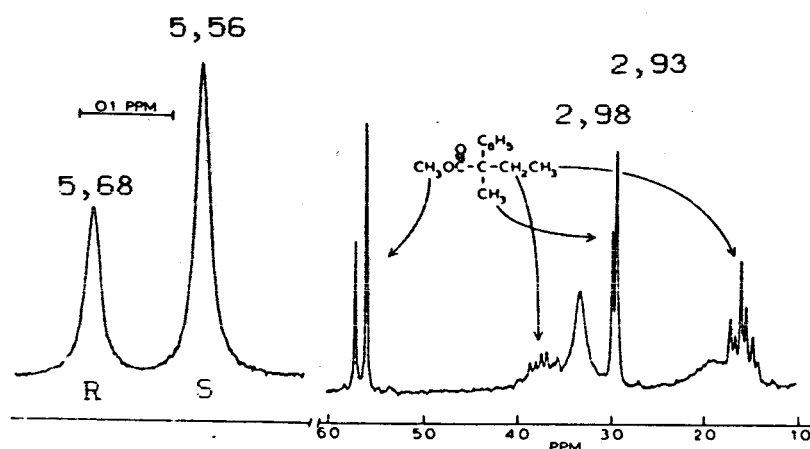


FIGURE XI : Spectre du méthyl-2 phényl-2 butanoate de méthyle (0,9M) (R<S, ee ≈ 26%) en présence de Eu(tfc)₃ (0,5M) dans CCl₄ (114).

Par homodécouplage du proton "asymétrique" H₆, le Me₁₂ reste un singlet (pas de dédoublement) et le signal de H₇ devient un doublet (non dédoublé) du au seul couplage avec H₈ (J₇₋₈ ≈ 11 Hz trans).

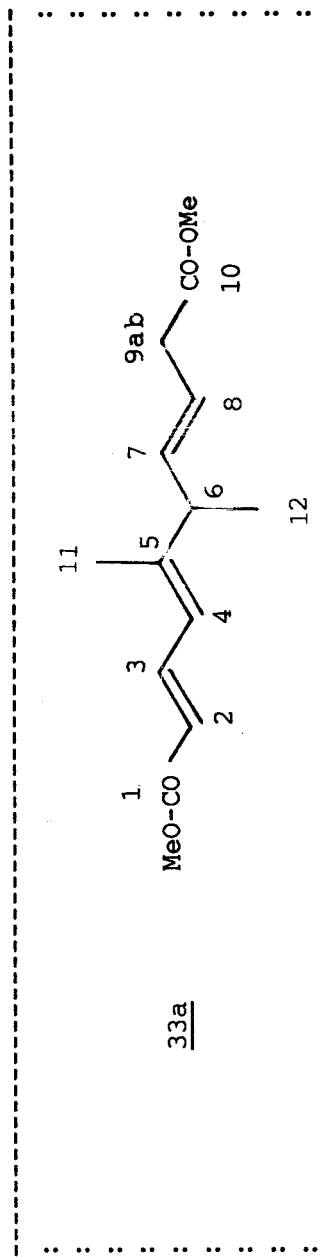
La mesure (3) du tableau XX effectuée à 80 MHz conduit aux mêmes conclusions. L' ajout d'un sel d'argent avec l'Eu ou le Pr (mesure 4) ne change rien.

Avec le Praséodyme les déplacements induits sont inversés (champ fort), le spectre est difficilement exploitable et aucun dédoublement n'a pu être mis en évidence.

Le tableau XXI présente les résultats correspondant à 33b.

Avec le Praséodyme le spectre reste inexploitable.

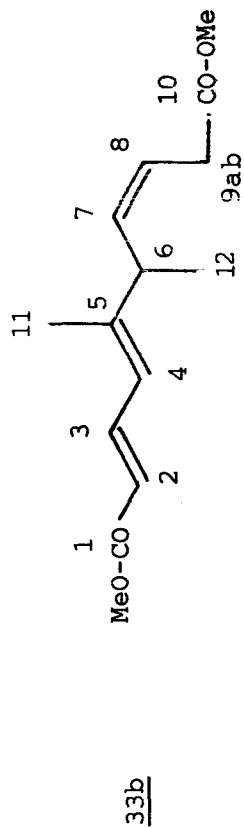
Les résultats sont analogues à ceux obtenus avec 33a : aucun dédoublement.



δ ppm (400 MHz)

complexes	MeO ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₆	H ₇	H ₈	H _{9ab}	MeO ₁₀	Me ₁₁	Me ₁₂
<u>33a</u> seul	3,67	5,96	7,51	5,75	2,86	5,48	3,00	3,62	1,78	1,10	
<u>33a</u> (0,1M)	3,92	6,00	7,70	6,00	2,86	5,45 et 5,55	3,10	3,68	1,74	1,10	
Eu(tfc) ₃ (0,01M)											
<u>33a</u> (0,1M)	4,50	6,13	8,20	6,50	2,90	5,50	5,70	3,30	3,87	1,70	1,10
Eu(tfc) ₃ (0,1M)											
<u>33a</u> (0,1M)	3,10	4,60	6,30	5,70	?	5,10 et 5,20	?	2,40	?	?	?
Pr(tfc) ₃ (0,1M)											

TABLEAU XX : déplacements chimiques de 33a dans les complexes Ln/33a



δ ppm (400 MHz)

	MeO ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₆	H ₇	H ₈	H _{9ab}	MeO ₁₀	Me ₁₁	Me ₁₂
complexes	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
1 : <u>33b</u> seul	3,71	5,94	7,57	5,77	3,70	5,33	3,01	3,65	1,73	1,12	
2 : <u>33b</u> (0,1M)	4,20	6,30	8,10	6,10	?	5,70	5,80	?	3,95	?	?
3 : Eu(tfc) ₃ /Ag(fod)	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
3 : <u>33b</u> Pr(tfc) ₃ /Ag(fod)	spectre inexploitable										

TABLEAU XXI : déplacements chimiques de 33b dans les complexes Ln/33b



On peut attribuer l'échec de cette méthode aux faits suivants : - les spectres des complexes sont difficiles à exploiter (substrats complexes : 6 protons oléfiniques)

- le substrat est bifonctionnel (on peut cependant admettre que chacun des sites de coordination se comporte indépendamment car 8 carbones les séparent)

- et surtout le carbone asymétrique est beaucoup trop loin des deux fonctions carbonyles, l'atténuation d'un déplacement induit par un lanthanide le long d'une chaîne alkyle est trop importante.

Aucune autre mesure n'a été effectuée sur les dimères du sorbate de méthyle, notamment à cause des valeurs très faibles des $[\alpha]_D$.

Les $[\alpha]_D$ des dimères du sorbate de méthyle 33a et 33b restent indéterminés mais, comme nous l'avons déjà supposé, très faibles (activités optiques quasi nulles).

Nous attribuons ces valeurs faibles à la température de dimérisation du sorbate de méthyle : 80°C. A cette température, il est concevable que les conformations possibles au niveau des complexes organométalliques soit nombreuses et qu'aucune engendrant un énantiomère particulier soit favorisée.

Cette mauvaise énantiosélectivité a probablement pour origine les configurations des molécules de sorbate de méthyle au moment du couplage oxydant.

CONCLUSION

Les réactions d'oligomérisation des diènes conjugués fonctionnalisés sont limitées à quelques substituants seulement.

C'est avec le substituant carbométhoxy (COOMe) que les meilleurs résultats sont obtenus.

Comme avec les diènes, notre système Ni⁰/ligand-NH catalyse la dimérisation linéaire régiosélective (couplage queue-queue) d'une façon très active et sélective (pentadiène-2,4 oate de méthyle).

Le caractère "donneur d'hydrogène" du ligand reste très effectif, mais l'induction asymétrique tend à disparaître (sorbate de méthyle).

Le mécanisme proposé avec le butadiène reste similaire, le substituant Z = COOMe intervient en temps que groupe activant et non comme ligand. La sélectivité du couplage est contrôlée par l'intermédiaire bis π -allylique le plus stable.

Signalons au passage que les oléfines suivantes : éthylène, acrylate de méthyle, acrylonitrile et norbornène ne se dimérisent pas avec nos catalyseurs. Par conséquent, une co-oligomérisation linéaire diène-oléfine (fonctionnalisé ou non) éventuellement asymétrique paraît donc envisageable.

CONCLUSION

A partir d'aminoalcools ou d'aminoacides les ligands aminophosphinites chiraux sont aisément préparés. Avec une source de Nickel zérovalent, ils conduisent à des espèces très actives en catalyse de dimérisation linéaire des diènes conjugués.

Cette spécificité des AMP a pour origine la possibilité du ligand à céder son hydrogène.

Dans la continuité des travaux entrepris au laboratoire par P. Denis et A. Jean, nous avons pu mettre en évidence les quelques faits suivants.

- la structure chimique du ligand ($L-NH \neq L-NH_2$) et sa configuration est très importante. L'approche de l'atome d'azote du ligand AMP (nécessaire pour orienter la réaction de dimérisation vers des dimères linéaires) est essentiellement contrôlée par des effets stériques. Un précurseur de ligand AMP avec deux carbones asymétriques (type éphédrine) doit avoir une configuration Thréo et non érythro.

- l'isomérisation rapide du pentadiène-1,3 en pentadiène-2,4 (aptitude du catalyseur à déplacer les motifs diéniques)

- l'oligomérisation "classique" du norbornadiène-2,5 (nouveaux trimères)

- la dimérisation linéaire asymétrique régiosélective du pipérylène avec une bonne sélectivité en DM-4,5 OT-1,3,6 chiraux. L'utilisation en RMN de complexes bimétalliques Ln/Ag chiraux a permis d'évaluer les ee des dimères ($\approx 90\%$ et $\approx 35\%$). Cette technique sera appliquée à d'autres dimères chiraux synthétisés au laboratoire (VCH-1,4 et surtout MVCP).

- l'application du système catalytique aux diènes conjugués fonctionnalisés en position 1 reste très limitée. Parmi les fonctions testées, seule la fonction ester active la dimérisation linéaire. Le groupe fonctionnel intervient comme groupe activant et non comme ligand (stabilisation des intermédiaires bis(π -allyl)Nickel).

Comme avec les diènes non fonctionnalisés le système reste sélectif en dimères linéaires, le couplage est régiosélectif et tous les dimères se présentent sous forme d'isomères cis-trans.

Avec le pentadiène-2,4 oate de méthyle, la dimérisation est particulièrement rapide.

Le sorbate de méthyle donne un nouveau synthon diénique linéaire bifonctionnalisé, son application reste à définir, mais risque d'être limité par sa très faible activité optique.

Rappelons également les possibilités nombreuses de codimérisation linéaire (éventuellement asymétrique) entre les diènes utilisés et les oléfines fonctionnalisées ou non.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Rampe et réacteurs

Les synthèses de coordinat, de catalyseur et 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 azote.

Les tests catalytiques sont effectués dans un tube 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 pendant la charge du tube et les prises d'échantillons. L'agitation est assurée magnétiquement et la température maintenue constante par un bain thermostaté à circulation d'eau.

Un cryostat à circulation d'éthanol permet de maintenir la basse température.

2 - Solvants

Les solvants sont dépéroxydés par passage sur alumine basique WOELM superactivée puis distillés sous atmosphère inerte et sur agents desséchants.

Les solvants apolaires (toluène, alcanes) sont distillés sur sodium ou sur CaH_2 .

Les solvants polaires aprotiques (éther, THF) séchés sur CaCl_2 , sont distillés sur mélange sodium potassium.

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

La triéthylamine, séchée sur NaOH, est distillée à partir d'une solution à 2% d'isocyanate de phényle.

3 - Les substrats

a) les alcènes diéniques

Les pipérylènes techniques (90% et 70%), l'isoprène (99%), le

norbornadiène-2,5 (97%) et le cyclooctadiène-1,5 cis,cis (98%) sont déperoxydés sur alumine basique, distillés sur CaH_2 et conservés sous atmosphère inerte.

Le pipérylène trans pur (98%), l'hexadiène-2,4 trans,trans (99%), l'hexadiène-2,4 trans,cis (99%) et l'hexadiène-1,3 trans (99%) sont déperoxydés et conservés sous azote. Le butadiène provenant de l'air liquide est employé tel quel.

b) les diènes fonctionnalisés

La plupart des diènes fonctionnalisés sont commerciaux avec des puretés supérieures à 98%.

L'acétoxy-1-butadiène-1,3 (99%) 28, l'hexadiène-2,4 ol-1 trans,trans (98%) 30 sont utilisés directement. Les autres diènes sont déperoxydés : méthoxy-1-butadiène-1,3 (99%) 27 et pentadiénoate-2,4 de méthyle (99%) 32 et parfois distillés : triméthylsilyloxy-1 butadiène-1,3 (mélange d'isomères) (98%) 29 et hexadiénal-2,4 (95%) 31.

Quatre diènes fonctionnalisés ont été synthétisés :

le diéthylamino-1-butadiène-1,3 : 26 ⁽¹⁰⁷⁾

Une solution de crotonaldéhyde fraîchement distillée (21 g ; 0,3 mole) dans 50 ml de toluène anhydre est ajoutée goutte à goutte sur un mélange de diéthylamine (45 g ; 0,62 mole) et de carbonate de potassium (séché sous vide) refroidi à -10°C . On laisse agiter 1 h. et revenir à température ambiante. Après 4 h., on filtre le K_2CO_3 et on lave à l'éther. La solution est concentrée et déperoxydée, on ajoute 0,2 g de phénanthrène-quinone et on distille sous vide et sous azote.

Eb (10 mm) $64-66^\circ\text{C}$. Rdt : 60%

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,85 (t,6H) ; 2,75 (q,4H) ; 4,6-6,8 (m,5H)

le N-propyl, pentadiène-2,4 amide : 35

Le chlorure de thionyle (10,9 g ; 0,1 mole) est versé goutte

à goutte sur l'acide pentadiène-2,4 oïque (5 g ; 0,051 mole). Le mélange est laissé 1 h. sous agitation à froid, puis chauffé à 40°C jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. L'excès de chlorure de thionyle est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le chlorure d'acide brut obtenu est dissous dans 70 ml de toluène et refroidi à 5°C. La n-propylamine (11,8 g ; 0,2 mole) est ajoutée goutte à goutte. On laisse le mélange réactionnel revenir à 20°C. Après addition de 50 ml d'eau, la phase organique est décantée, lavée (solution saturée de chlorure de sodium), séchée (MgSO₄). Le solvant est éliminé sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie d'adsorption sur gel de silice.

Elution : AcOEt/hexane : 25/75. Rdt : 41%

RMN ¹H (C₆D₆) : 0,9 (t,3H,J=6,6 Hz) ; 1,32 (m,2H) ; 3,21 (q,2H,J=6,4 Hz) ; 5,06-6,64 (m,4H+NH) ; 7,5 (m,1H).

l'hexadiène-2,4 oate de méthyle (sorbate de méthyle 33) et le hexadiène-2,4 dioate-1,6 de méthyle trans, trans (muconate de méthyle 34).

L'acide sorbique (ou muconique) en solution dans le méthanol est chauffé à reflux 24 h. (ou 48 h.) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

le sorbate : après concentration de mélange, on rajoute de l'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée (solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis eau), séchée (MgSO₄). Après passage sur alumine, on chasse l'éther. Le sorbate de méthyle est purifié par distillation sous azote.

Eb (20 mm) 70°C. Rdt : 88%

IR (CDCl₃) : 3026,2953,1713,1704,1622,1438,1334,1250,1275,1199,1146,1002, 870,800.

RMN ¹H (C₆D₆) : 1,43 (d,3H,J=5,5 Hz) ; 3,48 (s,OMe) ; 5,55-5,90 (m,3H) ; 7,18-7,60 (m,1H).

RMN ¹³C (C₆D₆) : 18,3 (CH₃) ; 51,0 (OMe) ; 119,3 ; 130,1 ; 138,7 ; 145,1 ;

167,1 (C=O).

le muconate : après concentration du mélange, le muconate de méthyle précipite. Il est lavé (Et₂O), séché (vide) et stoké sous azote. pF=156°C (littérature 157°C).

RMN ¹H (acétone d₆) : 3,61 (s,6H) ; 6,10-6,40 (m,4H) ; 7,10-7,50 (m,4H).

4 - Les coordinats

a) les précurseurs des ligands

Les aminoalcools naturels, précurseurs des coordinats sont en général utilisés sans purification (pureté > 98%). Ils peuvent cependant être séchés par entraînement azéotropique en solution toluénique ou purifiés par formation d'un sel d'ammonium quaternaire.

La chlorodiphénylphosphine (PPh₂Cl) est purifiée par distillation sous vide poussé du PPh₂Cl technique.

La diméthylaminodiphénylphosphine (PPh₂NMe₂) : à 100 ml (1,5 mole) de diméthylamine dilués dans 150 ml d'éther anhydre à -10°C, on ajoute goutte à goutte 60 g de PPh₂Cl (0,27 mole) dilué dans 150 ml d'éther anhydre. La solution est ramenée à température ambiante et agitée pendant 3 h. Le chlorhydrate de diméthylamine est filtré, lavé à l'éther, puis on chasse le solvant sous vide.

PPh₂NMe₂ est distillé sous vide poussé.

Eb (0,1 mm) : 125-130°C

RMN ³¹P : 65 ppm/H₃PO₄

Rdt après distillation : 95%

b) les aminophosphinephosphinites : AMPP

On ajoute 0,1 mole de triéthylamine à une solution de 0,025 mole d' aminoalcool dans 100 ml de toluène anhydre. Sous agitation à 0°C, on additionne lentement 0,050 mole de PPh₂Cl dilué dans 50 ml de toluène

anhydre. Après agitation à température ambiante pendant 12 h., on filtre le chlorhydrate formé et on élimine le solvant (vide poussé). Par chromatographie sur gel de silice (éluant pentane/toluène : 95/05) on élimine les impuretés pouvant provenir de l'oxydation des phosphores.

Caractéristiques : liquides huileux blanchâtres, Rdt quantitatif.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P pour la D-EPHOS et la L-ProNOP sont reportés en annexe 1.

c) les aminophosphinites : AMP

A une solution de 0,020 mole d'aminoalcool dans 50 ml de toluène anhydre on ajoute une solution de 4,62 g (0,020 mole) de PPh_2NMe_2 dissous dans 50 ml de toluène. On porte le mélange à reflux jusqu'à cessation du dégagement de diéthylamine (environ 24 h.). Le solvant est éliminé sous vide poussé. Une purification analogue à celle des ligands AMPP est possible.

Si on part d'un chlorhydrate d'aminoalcool, on rajoute de la triéthylamine en excès (5 équivalents) avant PPh_2NMe_2 .

Avec les D et L Ephédrines, il est possible d'obtenir les D- et L-EPHOS-NH avec un équivalent de PPh_2Cl en suivant le mode opératoire des AMPP (réaction sélective).

Caractéristiques : liquides huileux blanchâtres (seules la D et la L EPHOS-NH cristallisent), Rdt quantitatif.

Les spectres ^1H , ^{13}C , ^{31}P pour la D-EPHOS-NH 6, les pseudo-EPHOS-NH 8 et 9, la L-ProNHOP (S) 11 et la D-NorEPHOS-NH₂ 10 sont reportés en annexe 1.

5 - Les complexes organométalliques :

Les complexes organométalliques mis en oeuvre dans les réactions catalytiques résultent de l'association du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ zérovalent avec nos coordinats.

Préparation du bis(cyclooctadiène-1,5) nickel : méthode de Schunn.

On dissout 15 g (0,058 mole) d'acétylacétonate de nickel anhydre (purifié par distillation azéotropique) dans le minimum de toluène anhydre (environ 100 ml). On ajoute 35 ml (0,29 mole) de cyclooctadiène-1,5 et, après refroidissement (-10°C), 2 g (0,037 mole) de butadiène-1,3. Puis 16 ml (0,116 mole) de triéthylaluminium dilués dans 30 ml de toluène anhydre sont ajoutés goutte à goutte.

La solution passe lentement du vert foncé au marron. Après décantation du Ni(COD)_2 jaune et élimination du surnageant, le précipité est lavé au toluène froid, filtré, lavé à l'éther froid (-15°C), et séché sous vide poussé.

Caractéristiques : Solide jaune, stable sous azote, se décompose vers 60°C

Rdt : 70-80%

6 - Les réactions catalytiques :

Dans le tube réactionnel, 0,11 g (0,4 mmole) de bis(cyclooctadiène-1,5) nickel sont dissous dans 5 ml de solvant (toluène ou alcane).

Dans un tube de Schlenk, on introduit 0,4 mmole du coordinat et 2 g d'étalon interne (heptane ou décane) dans \approx 5 ml de solvant et, le diène (après refroidissement pour le butadiène) dans les proportions voulues.

Cette solution est introduite par l'intermédiaire d'un tube de transfert dans le tube réactionnel.

Le tube est placé dans un bain thermostaté, des prises d'échantillons sont effectuées régulièrement.

En fin de réaction, le mélange est soit filtré sur silice, soit concentré et versé dans l'hexane (ou l'eau) pour faire précipiter (ou dissoudre) les sels de Nickel. Par distillation et chromatographie préparative on obtient les dimères purs.

7 - Hydrogénation sélective du décatriène-2,4,7 dicarboxylate-1,10 de méthyle.

A une solution de 0,45 g (2 mmole) des dimères du pentadiène-2,4 oate de méthyle, de 0,26 g (2 mmole) de CoCl_2 dans l'éthanol (25 ml) sous azote à 0°C sont ajoutés, par portion, 0,23 g (6 mmole) de NaBH_4 . La solution devient noire et on observe un dégagement d'hydrogène. Le mélange est agité pendant 3 h. à température ambiante et versé dans une solution d'HCl 1N. La phase aqueuse est extraite à l'éther. La phase étherée est neutralisée (K_2CO_3), lavée (eau), séchée (MgSO_4) et évaporée pour donner le composé de réduction (sébacate de méthyle 32b).

Caractéristiques : reportés en annexe 6.

8 - Analyses et caractérisations :

a) la chromatographie (CPG) :

L'analyse des dimères est effectuée par chromatographie phase gaz sur un chromatographe GIRDEL 030 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les compositions massiques des différents mélanges sont calculées directement par un intégrateur calculateur Intersmat I.C.R. 1B. Les sélectivités en dimères ainsi que les taux de conversion sont calculés à l'aide d'un étalonnage préalablement effectué (heptane ou décane).

$$\text{Sélectivité (x)} = \frac{\text{masse de (x)}}{\text{masse de dimère obtenue}}$$

$$\text{Conv.} = 100 * \frac{\text{masse de dimère obtenue}}{\text{masse de diène introduite}}$$

Deux colonnes sont utilisées : tableau XXII.

: NOM	: CARBOWAX 20 M	: CP SIL WCOT	:
: Type (longueur)	: Capillaire (50 m)	: Capillaire (25 m)	:
:Température du four:	90-110°C	20-160°C	:
:Injecteur-détecteur:	200°C	200-250°C	:
: Gaz vecteur	: N ₂ 1 bar	: N ₂ 0,4 bar	:
: Diviseur	: 1/100	: 1/100	:

TABLEAU XXII : Colonnes "analytiques"



Les colonnes chirales : tableau XIII.

: NOM	: CHIRASIL-L-VAL	: cD.	:
: Type (longueur)	: Capillaire (25 m)	: 3 m * 3 mm	:
:Température du four:	20-150°C	20-60°C	:
:Injecteur-détecteur:	200	200	:
: Gaz vecteur	: N ₂ 0,4 bar	: He 2,75 b. d≈25ml/mn	:
: Diviseur	: 1/100	: ----	:

TABLEAU XIII : Colonnes chirales

La colonne capillaire CHIRASIL-L-VAL est chargée d'une phase stationnaire chirale XE.60 S-valine S- α phényl éthylamide.

La colonne (cD) : cyclodextrine en verre est remplie avec du chromosorb W chargé de 1,6% en mole d' α ou de β cD en solution dans le formamide.

Préparation de la phase chirale : 1,569 g d' α cD (ou 1,830 g de β cD) et 4,54 g de H-CO-NH₂ en solution dans un mélange eau/acétone (2/3-1/3, 100 ml) sont déposés sur le support chromosorb W HP -80/100 mesh- (20 g). Après agitation le solvant est évaporé sous vide. Avant remplissage la colonne est lavée au dichlorodiméthyle silane.

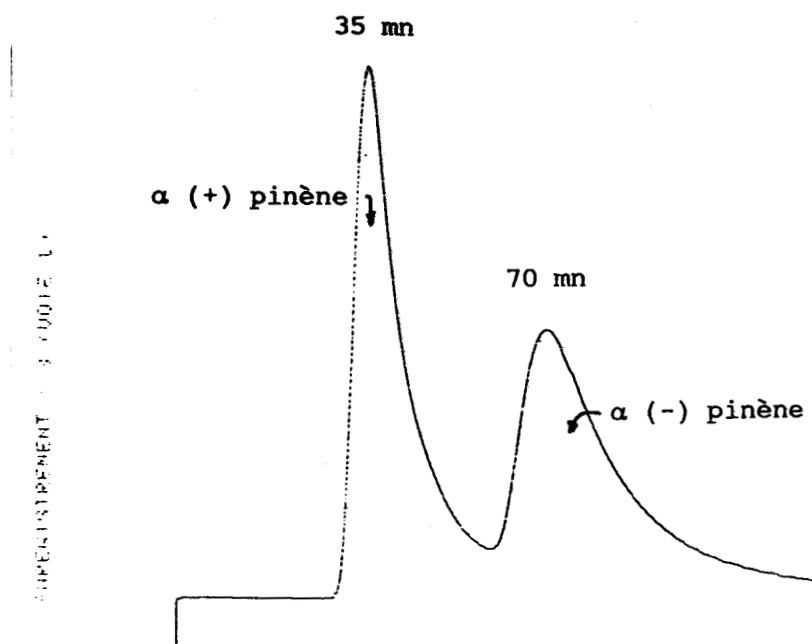


FIGURE XII : chromatogramme du mélange racémique α pinène (\pm) à 60°C
colonne α CD - formamide

La chromatographie préparative (purification des dimères) est effectuée sur un appareil Aérograph (Autoprep A700) équipé de colonnes remplies, (longueur 3 m, diamètre 3/8') (tableau XXIV).

Formules:	<chem>CC=CC=C</chem>	<chem>C1=CC2=C(C1)C=CC2</chem>	<chem>CC(=O)OCC=CC=C</chem>	<chem>CC(=O)OCC=CC=C</chem>
chiral:				
conjugué:				
	<u>17</u> et <u>18</u>	<u>19</u> et <u>20</u>	<u>21</u> et <u>23</u>	dimères de <u>32</u> *
				<u>33a</u> et <u>33b</u>
Colonnes:	Réoplex 400 30% sur chrom.WAW 40-60 mesh	Carbowax 20 M 10% sur chrom.WAW 80-100 mesh	DEGS 4% sur chrom.WNAW 80-100 mesh	
four °C :	60	110	170	185
débit H ₂ :	100 ml/mn		50	75

* très mauvaise séparation (enrichissement en 32a)

TABLEAU XXIV : Colonnes utilisées en fonction des différents diènes :

b) mesure des points de fusion (°C) : sur banc Kofler.

c) rotations spécifiques

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur un polarimètre PERKIN-ELMER 241 dans une cuve de 10 cm (ou 1 cm), le produit étant en solution (solvant pour les dimères chiraux : CDCl_3 , pour les ligands : toluène). Pour la mesure on utilise la raie D du sodium ($\lambda = 588,995 \text{ nm}$).

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_{1u}}{l \cdot c(\text{g/cm}^3)} \quad \text{PO (\%)} = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D^\circ} * 100 \quad \text{ee} = \frac{|R-S|}{R+S} * 100$$

d) spectres de résonance magnétique nucléaire (^1H : δ ppm /TMS, ^{31}P : δ ppm/ H_3PO_4 , J en Hz)

Les coordinats, les produits de réaction ont été caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P sur des appareils BRUCKER WP60, WP80 ou AM400.

Protocole expérimental pour les complexes chiraux : les quantités de complexes de lanthanides (0,1 M), éventuellement de sel d'argent (0,1 M) et du substrat (0,1 M) sont ajoutées à une solution de 1% de TMS dans le chloroforme-d (0,5 ml) et agitées 2 mn. Le mélange est décanté (une nuit) ou centrifugé et le surnageant pipeté dans le tube de RMN pour l'analyse. Toutes ces opérations sont effectuées à l'abri de la lumière.

Le solvant CDCl_3 est traité sur tamis moléculaires pour éliminer les traces d'acides qui décomposent les complexes et sur MgSO_4 pour piéger l'eau.

La concentration choisie (0,1M) est la moyenne la plus relevée dans la littérature. Les mesures sont effectuées à température ambiante (les déplacements induits augmentent avec l'abaissement de température).

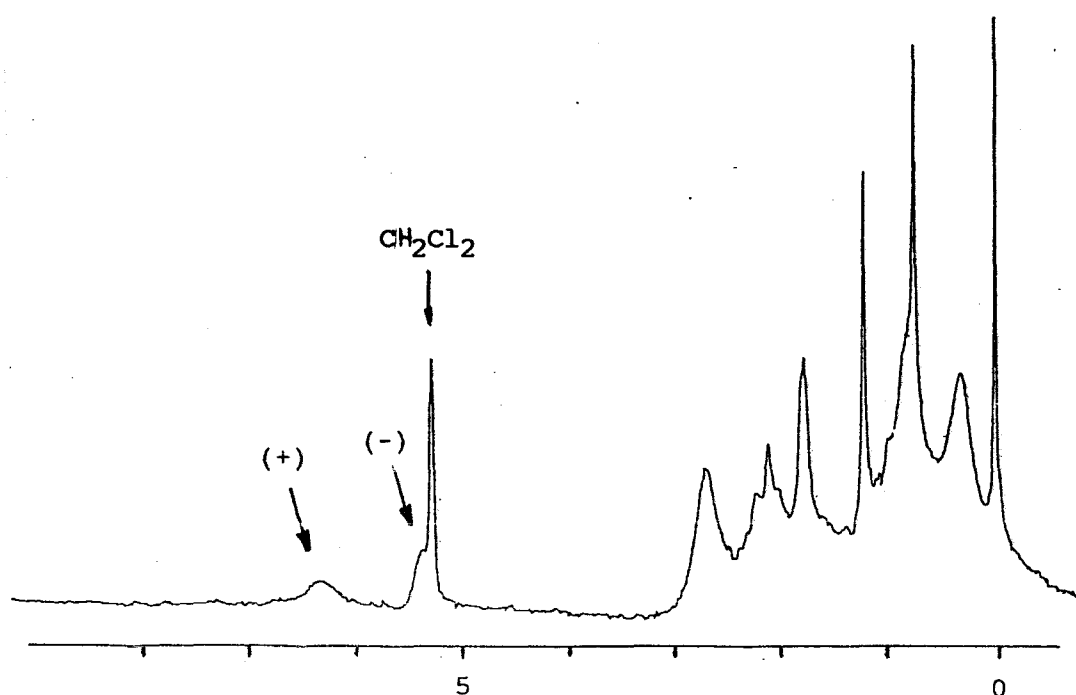


FIGURE XIII : spectre RMN du complexe α (+) pinène (0,033 M) / α (-) pinène (0,066M) / $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ (0,1M) / $\text{Ag}(\text{fod})$ (0,1M) dans CD_2Cl_2

Synthèse du sel $\text{Ag}(\text{tfc})$

Une solution de 1,346 g (5,4 mmole) de trifluoroacétyle-3 camphre $\text{H}(\text{tfc})$ dans 1 ml de méthanol est neutralisée avec 0,216 g de NaOH dans 2 ml d'eau. La solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de 0,917 g (5,4 mmole) de nitrate d'argent dans 10 ml d'eau distillée. Le précipité blanc est filtré immédiatement, lavé (eau) et séché sous vide en présence de P_2O_5 (24 h.).

Rdt : 75%, l' $\text{Ag}(\text{tfc})$ se décompose lentement à la lumière.

e) spectres infra rouge (cm^{-1})

Les spectres I.R. sont tirés sur un appareil PERKIN-ELMER 683-PE 3500 Data Station.

f) spectroscopie de masse (m/e)

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

RN

DIENES

butadiène-1,3	[106-99-0]
pentadiène-1,3 trans ou pipérylène	[2004-70-8]
pentadiène-1,3 cis	[1574-41-0]
pentadiène-1,3 tech. cis et trans	[504-60-9]
méthyl-2 butadiène-1,3 ou isoprène	[78-79-5]
bicyclo [2,2,1] heptadiène-2,5 ou norbornadiène-2,5	[121-46-0]
cyclooctadiène-1,5 cis,cis	[1552-12-1]
hexadiène-2,4 trans,trans	[5194-51-4]
hexadiène-1,3 trans	[592-48-3]

DIENES FONCTIONNALISES

méthoxy-1 butadiène-1,3	[3036-66-6]
triméthylsilyloxy-1 butadiène-1,3	[6651-43-0]
acétoxy-1 butadiène-1,3	[1515-76-0]
acide pentadiène-2,4 oïque	[626-99-3]
pentadiène-2,4 oate de méthyle	[1515-75-9]
acide hexadiène-2,4 oïque ou acide sorbique	[110-44-1]
hexadiène-2,4 oate de méthyle ou sorbate de méthyle	[]
hexadiène-2,4 dioïque-1,6 trans,trans ou acide muconique	[3588-17-8]
hexadiène-2,4 dioate-1,6 de méthyle trans,trans ou muconate de méthyle	[]
hexadiène-2,4 ol-1 trans,trans	[17102-64-6]
hexadiénal-2,4 ou aldéhyde sorbique	[142-83-6]

PRECURSEUR DE LIGAND

chlorodiphénylphosphine tech.	[1079-66-9]
L(-) Ephédrine ou (1R,2S) méthylamino-2 phényl-1 propanol-1	[299-42-3]
D(+) Ephédrine ou (1S,2R) méthylamino-2 phényl-1 propanol-1	[321-98-2]

(+) Pseudoéphédrine (1S,2S)	[90-82-4]
(-) Pseudoéphédrine (1R,2R)	[321-97-1]
L(-) Noréphédrine ou (1R,2S) amino-2 phényl-1 propanol-1	[492-41-1]
D(+) Noréphédrine ou (1S,2R) amino-2 phényl-1 propanol-1	[40626-29-7]
L(+) Prolinol ou S hydroxyméthyl-2 pyrrolidine	[23356-96-9]
D(-) Prolinol ou R hydroxyméthyl-2 pyrrolidine	[68832-13-3]

NICKEL

bis(cyclooctadiène-1,5) nickel(0)	[1295-35-8]
Nickel(II) acétylacétonate	[3264-82-2]
triéthylaluminium	[97-93-8]

DIMERES LINEAIRES

octatriène-1,3 trans,6 trans	[]
octatriène-1,3 cis,6 trans	[]
octatriène-1,3 trans,7	[]
octatriène-1,3 cis,7	[]
octatriène-2,4,6 (mélange d'isomères)	[]
diméthyl-4,5 octatriène-1,3 trans,6 trans (R+S)	[]
diméthyl-4,5 octatriène-1,3 trans,6 cis (R+S)	[]
diméthyl-4,5 octatriène-2 trans,4 trans,6 trans	[]
diméthyl-4,5 octatriène-2 cis,4 trans,6 cis	[]
diméthyl-2,7 octatriène-1,3 trans,6	[]
diméthyl-2,7 octatriène-2,4 trans,6	[]
décatriène-2,4,7 dicarboxylate-1,10 de méthyle (mél.d'isomères)	[]
diméthyl-5,6 décatriène-2 trans,4 trans,7 trans dicarboxylate-1,10 de méthyle (R+S)	[]
diméthyl-5,6 décatriène-2 trans,4 trans,7 cis dicarboxylate-1,10 de méthyle (R+S)	[]
exo-trans-exo pentacyclo [8,2,1,1 ^{4.7} ,0 ^{2.9} ,0 ^{3.8}] tétradécadiène-5,11	[]
exo-trans-endo pentacyclo[8,2,1,1 ^{4.7} ,0 ^{2.9} ,0 ^{3.8}] tétradécadiène-	

5,11	[]
exo-trans-exo-exo-trans-exo octacyclo [14,2,1,1 ^{4.13} ,1 ^{7.10} ,-		
0 ^{2.15} ,0 ^{3.14} ,0 ^{5.12} ,0 ^{6.11}] undodécadiène-8,17	[]
exo-trans-exo-exo-trans-endo octacyclo [14,2,1,1 ^{4.13} ,1 ^{7.10} ,-		
0 ^{2.15} ,0 ^{3.14} ,0 ^{5.12} ,0 ^{6.11}] undodécadiène-8,17	[]

COMPLEXES Ln/Ag

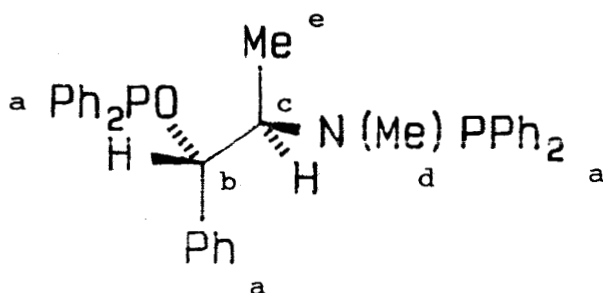
tris [(trifluorométhyl-hydroxyméthylène)-3,d-camphorato] euro-		
pium (III) ou d-Eu(tfc) ₃	[34830-11-0]	
tris [(trifluorométhyl-hydroxyméthylène)-3,d-camphorato] prasé-		
odymium (III) ou d-Pr(tfc) ₃	[38053-99-5]	
tris [(trifluorométhyl-hydroxyméthylène)-3,d-camphorato] ytter-		
bium (III) ou d-Yb(tfc) ₃	[38054-03-4]	
tris (heptafluoro-6,6,7,7,8,8,8 diméthyl-2,2 octanedionato-3,5)		
argent ou Ag(fod)	[76121-99-8]	
[(trifluorométhyl-hydroxyméthylène)-3,d-camphorato] argent (I)		
ou Ag(tfc) ou Ag(facam)	[70697-35-7]	

ANNEXES

ANNEXE 1 : CARACTERISTIQUES RMN DES COORDINATS

1 - Les aminophosphinephosphinites (4) AMPP

D-EPHOS (1S,2R) obtenue par action de PPh_2Cl sur la D(+) Ephédrine



RMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7,4 (m,25H)

(b) : 4,8 (m,1H)

(c) : 4,0 (m,1H)

(d) : 2,2 (s,3H)

(e) : 1,3 (d,3H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(a) : 129 - 134 (m)

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

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

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

(e) : 17,1 (d, $^3\text{J} = 4,6$)

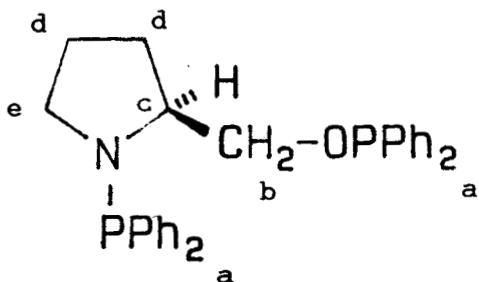
RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 111,1$

$\delta(\text{P-N}) = 63,8$

L-ProNOP (S) ou PROLIPHOS obtenue par action de PPh_2Cl sur le L(+)

Prolinol (S)



RMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7,1 - 8 (m,20H)

(b) : 3,3 - 4 (m,2H)

(c) : 2,7 (m,1H)

(d) : 1,5 - 2,1 (m,4H)

(e) : 3,05 (m,2H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

- (a) : 128 - 133 (m)
 (b) : 73,1 (d, d $^2\text{J} = 17,2$
 $^3\text{J} = 5,7$)
 (c) : 63,8 (d, d $^2\text{J} = 19,3$
 $^3\text{J} = 8,1$)
 (d) : 25,5 (d, $^3\text{J} = 5,6$)
 29,6 (d, $^3\text{J} = 5,6$)
 (e) : 47,2 (d, $^2\text{J} = 9$)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

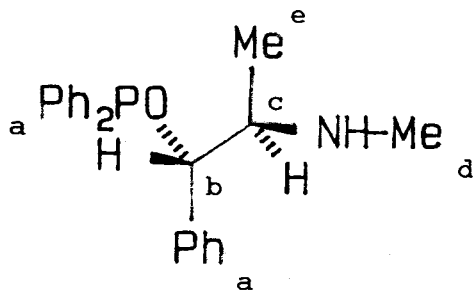
- $\delta(\text{P-O})$: 113,5
 $\delta(\text{P-N})$: 45,6

$[\alpha]_{\text{D}}^{\circ} = + 22,6^{\circ}$ (c = 1g / 100 cc de benzène, T = 20°C)

2 - Les aminosphosphinites AMP

D-EPHOS-NH (1S,2R) 6 obtenue à partir de la D(+) Ephédrine (1S,2R)

et de PPh_2Cl (ou de PPh_2NMe_2)



RMN ^1H (C_6D_6)

- (a) : 7,27 (m, 15H)
 (b) : 4,90 (m, 1H)
 (c) : 2,82 (m, 1H)
 (d) : 2,23 (s, 3H)
 (e) : 0,98 (d, 3H)
 (f) : 1,59 (s, 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

- (a) : 127 - 132 (m)
 (b) : 84,08 (d, $^2\text{J} = 19,5$)
 (c) : 60,73 (d, $^3\text{J} = 6,15$)
 (d) : 33,68 (s)
 (e) : 15,21 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

- $\delta(\text{P-O}) = 113,5$

$[\alpha]_D^\circ \approx + 3,12^\circ$ ($c \approx 2g / 100 \text{ cc}$ de toluène, $T = 18^\circ\text{C}$)

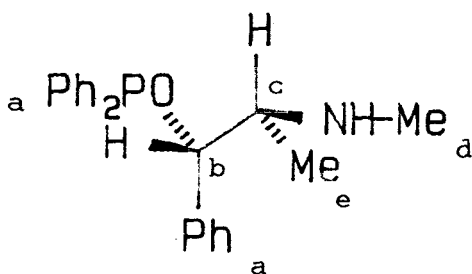
L-EPHOS-NH (1R,2S) obtenue à partir du chlorhydrate de la L(-) Ephédrine (1R,2S) et de PPh_2Cl (ou de PPh_2NMe_2)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 113,4$

$[\alpha]_D^\circ \approx - 3,09^\circ$ ($c \approx 2g / 100 \text{ cc}$ de toluène, $T = 18^\circ\text{C}$)

Ψ (+) EPHOS-NH (1S,1S) 8 obtenue à partir du chlorhydrate de Ψ (+) Ephédrine (1S,2S) et de PPh_2NMe_2 en présence de Et_3N



RMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7,20 (m, 15H)

(b) : 4,58 (m, 1H)

(c) : 2,92 (m, 1H)

(d) : 2,27 (s, 3H)

(e) : 0,73 (d, 3H)

(f) : 1,66 (s, 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(a) : 127 - 131 (m)

(b) : 85,27 (d, $^2J = 18,3$)

(c) : 59,22 (d, $^3J = 6,10$)

(d) : 32,17 (s)

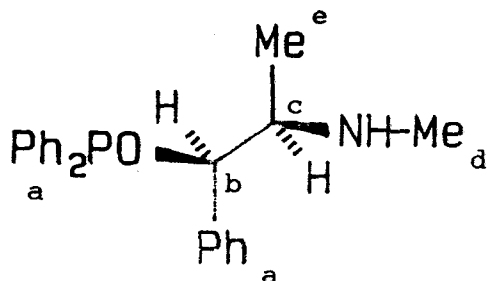
(e) : 14,24 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 111,8$

$[\alpha]_D^\circ \approx + 4,12^\circ$ ($c \approx 2,5 \text{ g} / 100 \text{ cc}$ de toluène; $T = 18^\circ\text{C}$)

Ψ (-) EPHOS-NH (1R,2R) 9 obtenue à partir de la Ψ (-) Ephédrine (1R,2R) et de PPh_2NMe_2



RMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7,24 (m, 15H)

(b) : 4,57 (m, 1H)

(c) : 2,89 (m, 1H)

(d) : 2,25 (s, 3H)

(e) : 0,70 (d, 3H)

(f) : 2,38 (s, 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(a) : 128 - 132 (m)

(b) : 86,34 (d, $^2\text{J} = 19,5$)

(c) : 60,0 (d, $^3\text{J} \approx 6,1$)

(d) : 33,27 (s)

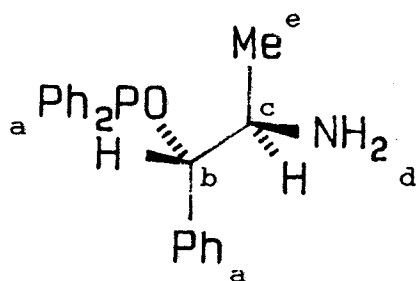
(e) : 15,28 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 110,9$

$[\alpha]_{\text{D}}^{\circ} \approx -4,05^{\circ}$ ($c \approx 4 \text{ g} / 100 \text{ cc}$ de toluène, $T = 18^{\circ}\text{C}$)

D (+) NorEPHOS-NH₂ (1S,2R) 10 obtenue à partir du chlorhydrate de la D (+) Noréphédrine (1S,2R) et de PPh_2NMe_2



RMN ^1H (CDCl_3)

(a) : 7,19 (m, 15H)

(b) : 4,53 (m, 1H)

(c) : 3,17 (m, 1H)

(d) : 1,33 (s, 2H)

(e) : 0,98 (d, 3H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(a) : 126 - 130,4 (m)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 112,05$

(b) : 86,54 (d, $^2J = 15,0$)

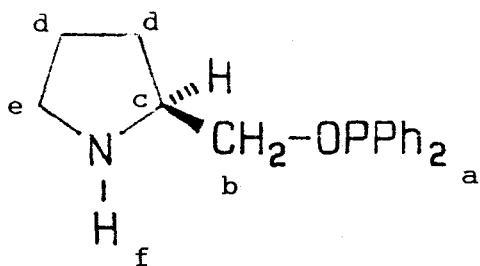
(c) : 51,46 (d, $^3J = 5,0$)

(e) : 17,99 (s)

$[\alpha]_D \approx + 2,05^\circ$ (c $\approx 2,5$ g / 100 cc de toluène, T = 18°C)

L (+) ProNHOP (S) ou PROLIPHOS-NH 11 obtenue à partir du L(+)

Prolinol (S) et de PPh_2NMe_2



RMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7 - 8 (m, 10H)

(b) : 3,7 (m, 2H)

(c) : 2,85 (m, 1H)

(d) : 1,70 (m, 4H)

(e) : 3,1 (m, 2H)

(f) : 1,70 (s, 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(a) : 128 - 133 (m)

(b) : 71,6 (d, $^2J = 17,2$)

(c) : 58,7 (d, $^3J = 8,1$)

(d) : 23,4 (s)

(e) : 27,2 (s)

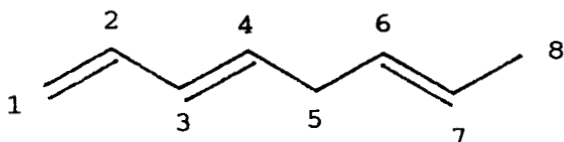
(f) : 49,3 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

$\delta(\text{P-O}) = 113,0$

$[\alpha]_D \approx + 9,26^\circ$ (c ≈ 3 g / 100 cc de toluène, T = 18°C)

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES DES DIMERES LINEAIRES DU BUTADIENE (4)

L'OCTATRIENE-1,3,6 (E,E) 12RMN ^1H (CDCl_3) (51)

1,66 (d,d $J_{7-8} = 5,3$ $J_{6-8} = 1,4$,3H)

2,78 (t de d $J_{4-5} = J_{6-5} = 5,1$
 $J_{7-5} = 1,2$,2H)

4,88 - 6,70 (oléfiniques,7H)

IR (film)

3085,3020,2965,2935,2920,

2885,1645,1595,1450,1435,

1065,995,965,905,790.

RMN ^{13}C (CDCl_3)

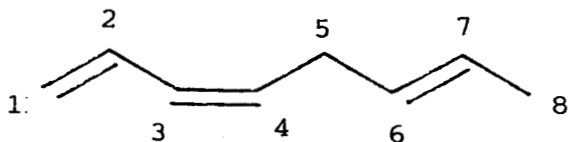
(1) : 115,10 (2) : 137,09

(3) : 133,54 (4) : 131,28

(5) : 35,50 (6) : 128,67

(7) : 126,19 (8) : 17,93

UV : λ_{max} (EtOH) = 228 nm, $\epsilon = 2,39 \cdot 10^4$

L'OCTATRIENE-1,3,6 (Z,E) 13RMN ^1H (CDCl_3)

1,66 (d,d ,3H)

2,76 (m,2H)

4,90 - 7,05 (olefiniques,7H)

IR (film)

Même IR que l'OT-1,3,6 (E,E)

+ 690.

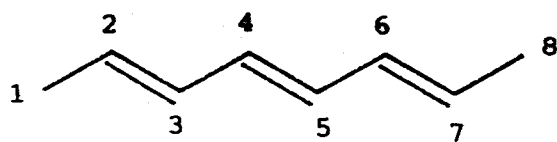
RMN ^{13}C (CDCl_3)

(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'OCTATRIENE-2,4,6 (E,E,E) 14RMN ^1H (CDCl_3)1,74 (d, $J = 4,5$,6H)

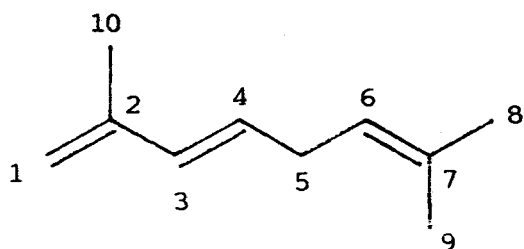
6 - 6,2 (m, oléfinique ,6H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

(1) (8) : 18,17

C sp^2 128,61 ; 130,55 ; 131,80

ANNEXE 3 : CARACTERISTIQUES DES DIMERES LINEAIRES DE L'ISOPRENE (4)

LE DIMETHYL-2,7 OCTATRIENE-1,3,6 (E) 15RMN ¹H (CDCl₃)

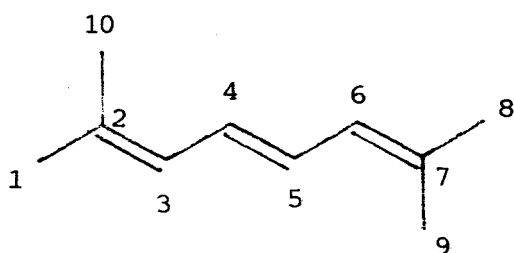
1,60 (s, 3H allyliques)
1,70 (s, 3H)
1,80 (s, 3H)
2,79 (m, 2H)
4,86 - 6,05 (m, éthyléniques, 5H)

IR (film)

3030, 3095, 1700, 1610, 1440,
885, 830.

RMN ¹³C (CDCl₃)

C sp ³ 17,63	C sp ² 114,32
18,66	121,89
25,69	129,34
31,32	132,61
	2C 142,12

LES DIMETHYL-2,7 OCTATRIENES-2,4,6 (4E majo. et 4Z mino.) 16RMN ¹H (CDCl₃)

1,75 (s, 12H) 4Me
5,8 - 6,5 (m, 4H)

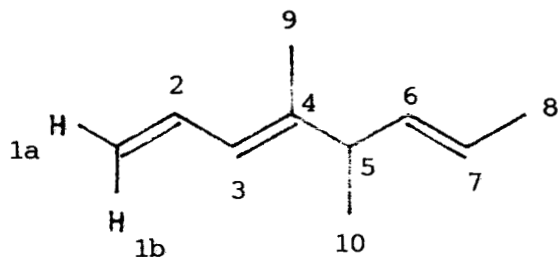
IR (film)

1610, 970, 830, 600, 510,
485, 445.

RMN ¹³C (CDCl₃)

4E : C sp ³ 18,29	C sp ² 126,06
26,11	126,98
	135,28
4Z : C sp ³ 18,05	C sp ² 120,92
26,14	123,16
	133,88

ANNEXE 4 : CARACTERISTIQUES DES DIMERES LINEAIRES DU PIPERYLENE

LE DIMETHYL-4,5 OCTATRIENE-1,3,6 (E,E) 17

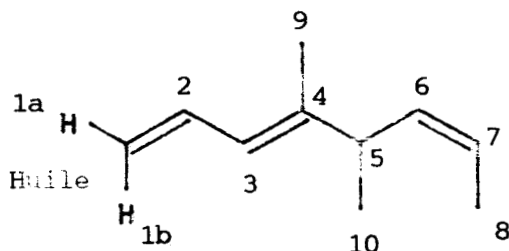
	RMN ^{13}C (CDCl_3)		
	C sp ³	14,60	C ₈
		17,87	
		18,66	
Huile		45,31	C ₅
<u>IR (film)</u>	C sp ²	114,98	C ₁ 133,52
3090,3030,2970,2860,1645,		124,13	134,85
1600,990,970,900,740.		124,37	143,03 C ₄

Litt (39) : bp(13mm) = 55°C ; n_D = 1,5020 ;

UV(alcool) : λ_{max} = 232 nm ; ϵ = 13500

RMN ^1H (CDCl_3) Analyse à 400 MHz au premier degré

1,10 (d, $^3\text{J}_{10-5}$ = 6,44 ,3H) Me ₁₀
1,66 (d, $^3\text{J}_{7-8}$ = 5,15 et $^4\text{J}_{6-8} \approx 0$,3H) Me ₈
1,71 (s, $^4\text{J}_{9-3} \approx 0$,3H) Me ₉
2,77 (m, $^3\text{J}_{5-10}$ = 6,44 ,... ,1H) H ₅
5,00 (d,d, $^3\text{J}_{1a-2}$ = 10,3 , $^2\text{J}_{1a-1b}$ = 1,8 ,1H) H _{1a}
5,12 (d,d, $^3\text{J}_{1b-2}$ = 16,71 , $^2\text{J}_{1b-1a} \approx 1,8$,1H) H _{1b}
5,40 (m,2H) H ₆ et H ₇ couplages plus important / isomère (E,Z)
5,89 (d, $^3\text{J}_{3-2}$ = 10,3 , $^4\text{J}_{3-\text{Me}9} \approx 0$,1H) H ₃
6,58 (m, $^3\text{J}_{2-3}$ = 10,3 , $^3\text{J}_{2-1b}$ = 16,71 , J_{2-1a} = 10,3 ,1H) H ₂

LE DIMETHYL-4,5 OCTATRIENE-1,3,6 (E,Z) 18

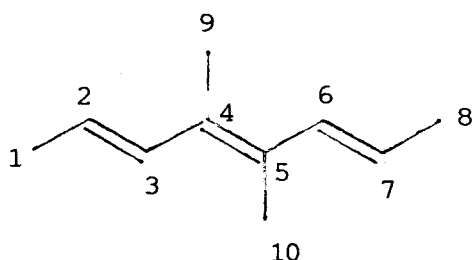
	RMN ^{13}C (CDCl_3)		
	C sp ³	17,93	C ₈ 19,20
Huile		18,23	37,32 C ₅

<u>IR (film)</u>	C sp ²	114,86	C ₁	132,49
Identique au précédent		123,95		134,06
		125,77		142,79 C ₄

RMN ¹H (CDCl₃) Analyse à 400 MHz au premier degré

1,09 (d, ³ J ₁₀₋₅ = 6,44 ,3H) Me ₁₀
1,66 (d, ³ J ₇₋₈ = 4,36 et ⁴ J ₆₋₈ ≈ 0 ,3H) Me ₈
1,68 (s, ⁴ J ₉₋₃ ≈ 0 ,3H) Me ₉
3,50 (m, ³ J ₅₋₁₀ = 6,44 ,... ,1H) H ₅
4,97 (d, ³ J _{1a-2} = 10,3 , ² J _{1a-1b} ≈ 1-2 ,1H) H _{1a}
5,09 (d, ³ J _{1b-2} = 16,7 , ² J _{1a-1b} ≈ 1-2 ,1H) H _{1b}
5,43 (m,2H) H ₆ et H ₇ couplages plus fins / isomère (E,E)
5,83 (d, ³ J ₃₋₂ = 10,3 , ⁴ J _{3-Me9} ≈ 0 ,1H) H ₃
6,66 (m, ³ J ₂₋₃ = 10,3 , ³ J _{2-1b} = 16,7 , ³ J _{2-1a} ≈ 10,3 ,1H) H ₂

LE DIMETHYL-4,5 OCTATRIENE-2,4,6 (E,E,E) 19

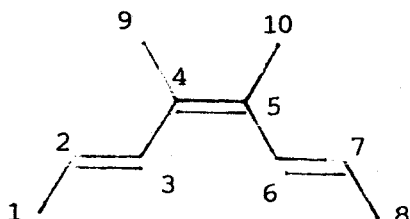


Grande tendance à polymériser
Huile

RMN ¹H (CDCl₃) Analyse à 80 MHz au premier degré

1,55 (d, ³ J ₁₋₂ = 7,15 ,6H) Me ₁ et Me ₈
1,77 (s,6H) Me ₉ et Me ₁₀
5,63 (m, ³ J ₂₋₁ = 7,15 , ³ J ₂₋₃ = 15,45 ,2H) H ₇ et H ₂
6,63 (d,d, ³ J ₂₋₃ = 15,45 , ⁴ J ₃₋₉ ≈ 1,3 ,2H) H ₆ et H ₃

LE DIMETHYL-4,5 OCTATRIENE-2,4,6 (E,Z,E) 20



Grande tendance à polymériser
Huile

RMN ^1H (CDCl_3) Analyse à 80 MHz au premier degré

1,63 (d, $^3\text{J}_{1-2}$, 6H) Me₁ et Me₈

1,78 (s, 6H) Me₉ et Me₁₀

5,61 (m, $^3\text{J}_{1-2} = 6,64$, $^3\text{J}_{2-3} = 15,8$, 2H) H₇ et H₂

6,69 (d, $^3\text{J}_{3-2} = 15,8$, 2H) H₃ et H₆

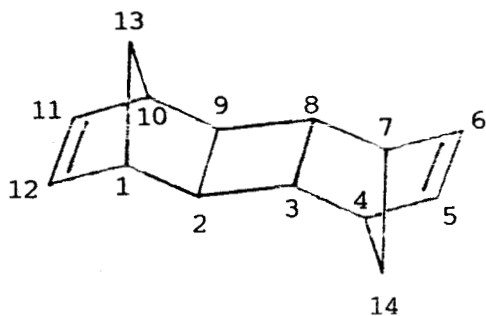
RMN ^{13}C (CDCl_3)

C sp³ 13,75 C sp² 122,01

16,78 123,64

128,55

ANNEXE 5 : CARACTERISTIQUES DES OLIGOMERES DU NORBORNADIENE-2,5

LE PENTACYCLO [8,2,1^{4.7},0^{2.9},0^{3.8}] TETRADECADIENE-5,11 exo-trans-exo 21

Solide blanc, pF=67-68°C

purifié par chromatographie préparative

RMN ¹H (CDCl₃) Données identiques à la littérature (98)

1,29 (m,4H)

1,58 (m,4H)

2,57 (m,4H) H₁,H₁₀,H₄,H₇

5,97 (m,4H) H oléfiniques

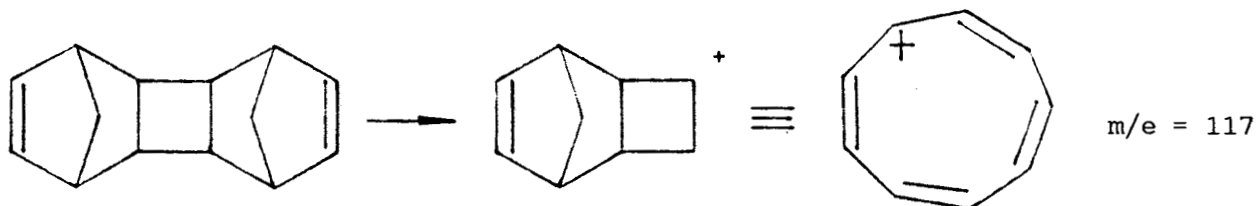
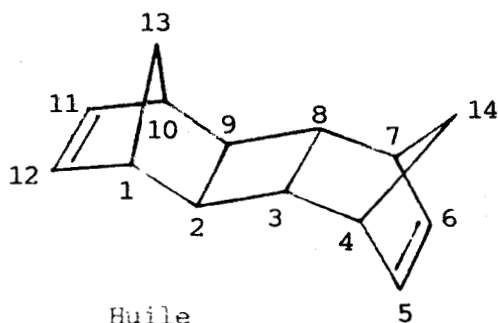
Spectre de masseP⁺ : 184 = 2 * 92 (11%)

118(30%) 117(100%) 91(20%)

RMN ¹³C (CDCl₃)C sp³ 39,86 Csp² 136,19

42,28

44,28

LE PENTACYCLO [8,2,1,1^{4.7},0^{2.9},0^{3.8}] TETRADECADIENE-5,11 exo-trans-endo 23

Huile

purifié par chromato. préparative

RMN ¹H (CDCl₃) Données identiques à la littérature (98)

1,09 (m,4H)

1-1,2 (m,4H)

2,51 (m,2H)

2,76 (m,2H)

Spectre de masse

5,86 (m,2H)

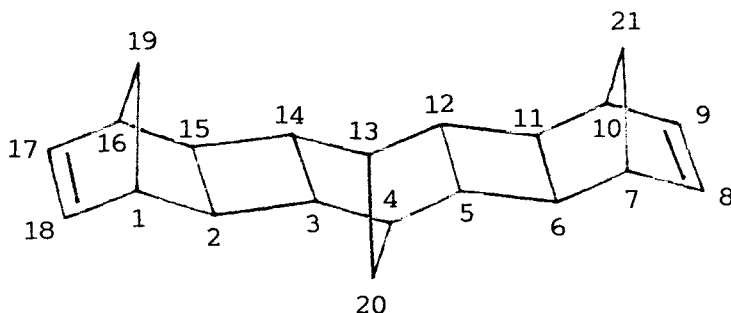
oléfiniques

P⁺ : 184 = 2 * 92 (3,5%)

6,20 (m,2H)

118(53%) 117(100%) 91(36%)

Coupure principale identique

RMN ¹³C (CDCl₃)C sp² 136,00 (*2)C sp³ 53,43 45,13 44,28 44,04 41,13 (*2)L'OCTACYCLO [14,2,1,1^{4.13},1^{7.10},0^{2.15},0^{3.14},0^{5.12},0^{6.11}] UNDODECA-DIENE-8,17 exo-trans-exo-exo-trans-exo 24RMN ¹H (CDCl₃)

Solide blanc, pF=185-182°C

1,25 (m,8H)

Recristallisé dans l'acétone

1,64 (m,6H)

2,52 (m,6H)

5,85 (m,4H) olefiniques

RMN ¹H : Allure du spectre très proche du dimère exo-trans-exo (symétrique) mais très différente du dimère exo-trans-endo (non symétrique) ce qui montre la grande symétrie du trimère.

IR (pastille)

2965,2929,1461,1327,1261,

1093,807,715

RMN ¹³C (CDCl₃)C sp² 134,24C sp³ 43,19 41,19

40,83 40,59

Plusieurs pics se superposent

Spectre de masse

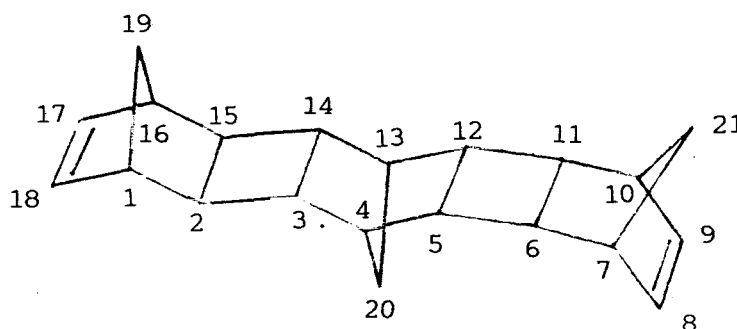
P^+ : 276 = 3 * 92 (34%)

118(69%) 117(96%) 91(100%) 79(56%) 66(72%)

Nombre de pics plus nombreux par rapport aux dimères



L'OCTACYCLO [14,2,1,1^{4.13},1^{7.10},0^{2.15},0^{3.14},0^{5.12},0^{6.11}] UNDODECA-
DIENE-8,17 exo-trans-exo-exo-trans-endo 25 ? non isolé

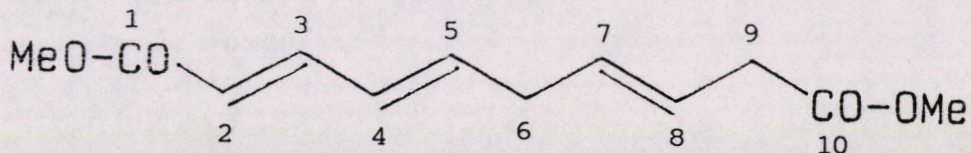


Spectre de masse identique à l'exo-trans-exo-exo-trans-exo 24

ANNEXE 6 : CARACTERISATION DES DIMERES DU PENTADIENE-2,4 OATE DE METHYLE

Huit dimères (quatre majoritaires) détectés en chromatographie analytique sur colonne CP Sil WCOT. Colonnes testées en chromatographie préparative : $\beta\beta'$ oxo-dipropionitrile, carbowax 20M, réoplex 400, DEGS, SE 30.

Les analyses ont été conduites sur le mélange (huile), celui-ci comportant toutefois un dimère majoritaire :

LE DECATRIENE-2,4,7 DICARBOXYLATE-1,10 DE METHYLE (E,E,E) 32a

RMN ^1H (CDCl_3) En accord avec la littérature (6)

2,8-3,15 (m,4H) $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_9$

3,55-3,70 (2s,6H) 2*OMe

5,3-6 et 7-7,3 (m,6H) oléfiniques

RMN ^{13}C (CDCl_3)

C sp^3 28,3 50,6 (MeO)

36,6 50,8 (MeO)

C sp^2 122,0 138,5

124,1 145,4

130,0 168,0 $(\text{CO})_1$ plus conjugué, plus blindé

130,8 172,0 $(\text{CO})_2$

AUTRES DIMERES (isomères cis trans) 32c à 32g

Spectre UV pour 4 dimères

$\lambda_{\text{max}} = 250, 255, 260$

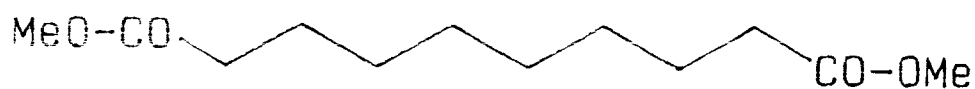


Spectre de masseP⁺ = 224 (2*112 g)

Pics principaux : 91,105,119,131,192. Communs à tous les dimères

LE SEBACATE DE METHYLE OU DECANE DICARBOXYLATE-1,10 DE METHYLE 32b

Produit unique issu de réduction sélective des dimères :

RMN ¹H (CDCl₃)

1,1-1,82 (m,12H)

2,2 (m,4H)

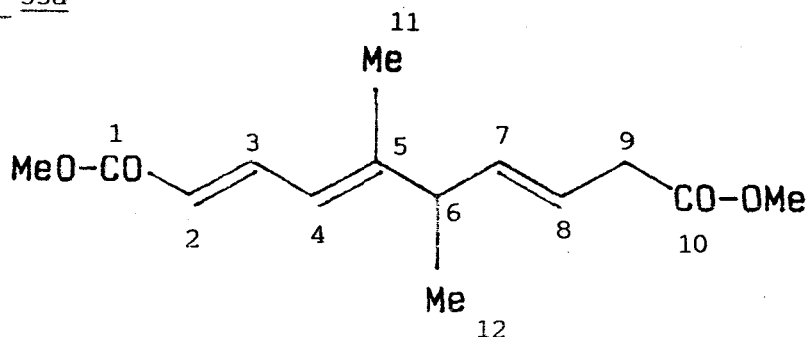
3,53 (s,2*3H) 2*MeO

RMN ¹³C (CDCl₃)C sp³ 24,9 34,0

29,1 51,3 (MeO)

C sp² 170,1 (CO)

ANNEXE 7 : CARACTERISATION DES DIMERES DE L'HEXADIENE-2,4 OATE DE METHYLE

LE DIMETHYL-5,6 DECATRIENE-2,4,7 DICARBOXYLATE-1,10 DE METHYLE(E,E,E) 33a

Huile purifiée par chromatographie préparative

RMN ¹H (CDCl₃) Analyse à 400 MHz au premier degré

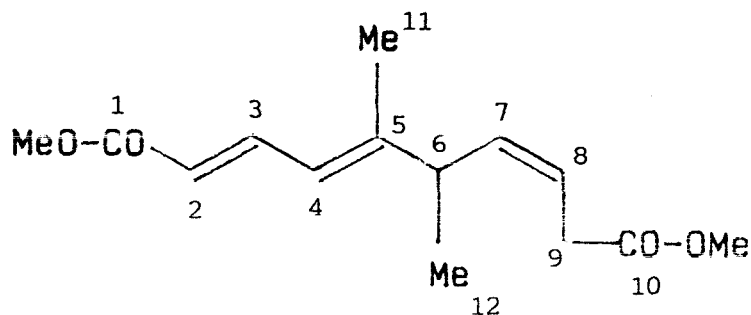
- 1,10 (d, ³J₁₂₋₆ = 6,93 ,3H) Me₁₂
 1,78 (s, ⁴J faible ,3H) Me₁₁
 2,86 (m, ³J₆₋₁₂ = 6,93 , ³J₆₋₇ ,1H) H₆
 3,00 (d, ³J₉₋₈ = 6,50 ,2H) (CH₂)₉
 3,67 et 3,62 (2s,2*3H) 2*OMe
 5,48 (m,J trans ≈ 11 ,2H) H₇ et H₈
 5,75 (d, ³J₄₋₃ = 15,1 ,1H) H₄
 5,96 (d, ³J₂₋₃ = 11,50 ,1H) H₂
 7,51 (m, ³J₃₋₄ = 15,1 , ³J₃₋₂ = 11,5 ,1H) H₃

RMN ¹³C (CDCl₃)

C sp ³	15,31	C ₁₂	C sp ²	119,28
	18,15	C ₁₁		121,95
	37,69	C ₉		122,44
	45,55	C ₆ (moins blindé /isomère		136,74
(E,E,Z) : entre deux liaisons C=C trans)				141,06
	51,33	OMe		152,19
	51,71	OMe		167,80 C=O ₁ plus
				conjugué, plus blindé

172,11 C=O₂IR (CDCl₃)

2973,2905,1732,1634,1609,1438,1280,1166

LE DIMETHYL-5,6 DECATRIENE-2,4,7 DICARBOXYLATE-1,10 DE METHYLE(E,E,Z) 33b

Huile purifiée par chromato. préparative

RMN ¹H (CDCl₃) Analyse à 400 MHz au premier degré1,12 (d, ³J₁₂₋₆ = 6,93 ,3H) Me₁₂1,73 (s,3H) Me₁₁3,01 (d, ³J = 5,63 ,2H) (CH₂)₉3,70 (m,1H) H₆ disimulé sous les signaux des MeO

3,65 et 3,71 (2s,2*3H) 2*OMe

5,53 (m,J cis,2H) H₇ et H₈5,77 (d, ³J₄₋₃ = 15,15 ,1H) H₄5,94 (d, ³J₂₋₃ = 11,69 ,1H) H₂7,59 (m, ³J₃₋₄ = 15,15 ,³J₃₋₂ = 11,69 ,1H) H₃RMN ¹³C (CDCl₃)C sp³ 17,93 C sp² 119,17

19,78 121,90

37,52 C₉ ou C₆ 123,8137,74 C₆ ou C₉ C₆ plus blindé / 136,20

isomère (E,E,E) : entre une double liaison C=C cis et 139,75

une trans. 151,97



51,33 OMe

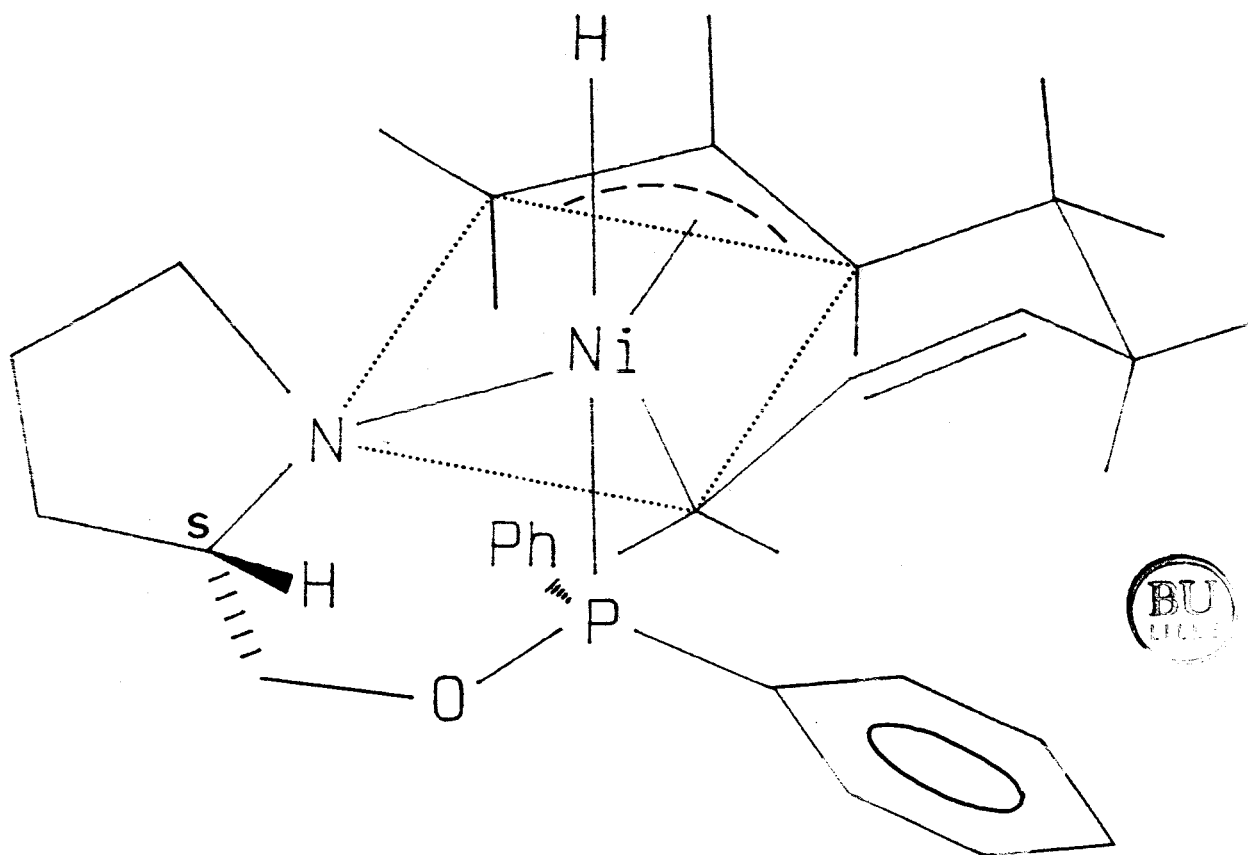
167,91 C=O₁

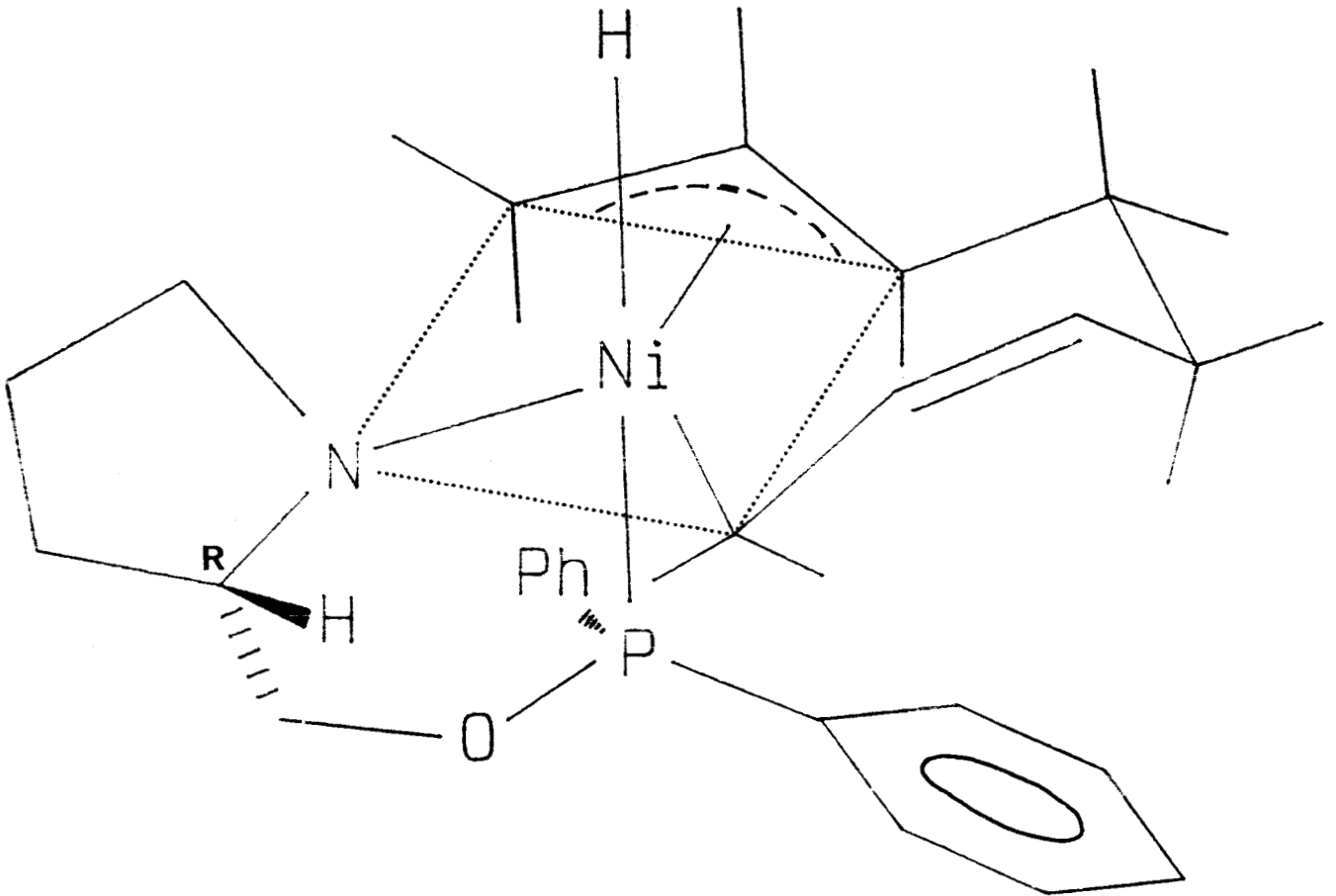
51,73 OMe

172,11 C=O₂IR (CDCl₃)

idem que l'isomère (E,E)

seule une petite différence vers 1050 cm⁻¹

ANNEXE 8 : REPRESENTATION DES COMPLEXES $(\pi,\sigma\text{-ALLYL})\text{Ni}(\text{PronHOP})$ Représentation du complexe $(\pi,\sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{L-PronHOP})(\text{S})$



Représentation du complexe $(\pi, \sigma\text{-allyl})\text{Ni}(\text{D-ProNHOP})(\text{R})$



PUBLICATION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) - (a) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki et M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 48, 2195 (1983)
(b) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, M. Kumada
- *Tétrahedron Lettres*, 21, 79 (1980)
- *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 180 (1982)
- (2) - (a) B. Bogdanovic, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 954 (1973)
(b) B. Bogdanovic, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 1023 (1972)
- (3) - M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 232, 89 - 98 (1982)
- (4) - P. Denis, Thèse Docteur Ingénieur N° 371, Lille I (1985)
- (5) - A. Jean, Thèse 3^{ème} cycle, Lille I (1986)
- (6) - A. Ténaglia, Thèse d'état, Université d'Aix-Marseille III (1984)
- (7) - R.E. Foster U.S. Patent. Du Pont 2.504.016 (1947/50)
- (8) - H.W.B. Reed, *J. Chem. Soc. (London)*, 1931 (1954)
- (9) - W. Reppe, W.J. Schweckendick, *Liebigs Ann. Chem.*, 104, 560 (1948)
- (10) - E.J. Corey, M.F. Semmelhack, L.S. Hegedus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2416 (1968)
- (11) - P. Heimbach, P.W. Jolly, G. Wilke, *Advan. Organometal. Chem.*, 8, 29 (1970)
- (12) - M. Dubini, F. Montino, G.P. Chiusoli, *Chim. Ind. (Milan)*, 47, 839 (1965)
- (13) - G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrucke, D. Walter, H. Zimmerman, *Angew. Chem.*, 78, 157 (1966) ou *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 151 (1966)
- (14) - R. Baker, *Chemical Reviews*, vol. 73, No. 5, 487 (1973)
- (15) - R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P.W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 279, 63-86 (1985)

- (16) - W.R.Mc. Clellan, H.H. Hoehm, H.N. Cripps, E.L. Muetterties, B.W. Howk, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1601 (1961)
- (17) - P. Heimbach, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 975 (1973)
- (18) - A. Miyake, H. Kondo, M. Mishino, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10, 802 (1971)
- (19) - G. Wilke, Angew. Chem., 69, 397 (1957)
- (20) - H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, Makromol. Chem., 69, 18 (1963)
- (21) - G. Wilke, F.W. Müller, M. Kröner, B. Bogdanovic, Angew. Chem., 75, 10 (1963) ou Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2, 105 (1963)
- (22) - H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, Angew. Chem., 77, 318 (1965) ou Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4, 327 (1965)
- (23) - W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller, G. Wilke, Ann. Chem., 727, 161 (1969)
- (24) - W. Keim "The Commission of European Community Industrial Application of Homogeneous Catalysis and related topics" Gargnono (BS) Villa Feltrinelli 1-3/10/1984
- (25) - J. Kiji, K. Masui, J. Furukawa, Tetrahedron Lett., 2561 (1970)
- (26) - B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P.W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett., 1457 (1972)
- (27) - P. Heimbach, H.J. Hey, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9, 528 (1970)
- (28) - G. Wilke, J. Polymer. Sci., 38, 45 (1959)
- (29) - A. Carbonaro, A. Greco, J. Organomet. Chem., 25, 477 (1970)
- (30) - J. Beger, C. Duschek, Z. Chem., 12, 18 (1972)
- (31) - S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 454 (1968)
- (32) - S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Tetrahedron Lett., 2451 (1967)
- (33) - D. Medema, R. Van Heiden, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 90, 324-330 (1971)

- (34) - (a) M.L.H. Green, H. Munakata, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 269
(1974)
(b) M.L.H. Green, H. Munakata, T. Saito, J. Chem. Soc. A., 469
(1971)
- (35) - T. Ohta, K. Ebina, W. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 1321
(1971)
- (36) - E.J. Smutny, J. Am. Chem. Soc., 89, 6793 (1967)
- (37) - H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, Angew. Chem., 77,
320 (1965)
- (38) - P. Heimbach, Angew. Chem., 80, 967 (1968) ou Angew. Chem. Int. Ed.
Engl., 7, 882 (1968)
- (39) - U.M. Dzhemilev, A.Z. Yakupova, G.A. Tolstikov, J. Org. Chem. USSR,
15 (6), 1037 (1979)
- (40) - P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, J. Org.
Chem., 49, 5274 (1984)
- (41) - C.U. Pittman Jr., L.R. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 97, 341 (1975)
- (42) - W.J. Richter, J. Mol. Catal., 34, 145 (1986)
- (43) - S. Watanabe, K. Suga, H. Kikuchi, Aust. J. Chem., 23, 385 (1970)
- (44) - I. Mochida, S. Yuasa, T. Seiyama, J. Catal., 41, 101 (1976)
- (45) - (a) Y. Inone, S. Sekiga, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Chem. Abstr., 89,
42280 (1978)
(b) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Chem. Commun., 161
(1969)
(c) A. Musco, J. Mol. Catal., 1, 443 (1976)
- (46) - K. Takahashi, G. Hata, A. Miyake, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 600
(1973)
- (47) - H. Yagi, E. Tanaka, H.I. Shiwatari, M. Hidai, Y. Uchida, Synthesis,
334 (1977)
- (48) - I. Itakura, H. Tanaka, Makromol. Chem., 123, 274 (1969)
- (49) - Mitsubishi Petrochemical Co. Ger. Pat. 2.061.352 (1971)

Chem. Abstr. 75, 63079

- (50) - A. Misono, Y. Uchida, K. Furuhata, S. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 2303 (1969)
- (51) - J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Vol. 10,
- (52) - H. Buchholz, P. Heimbach, H.J. Hey, H. Selbeck, W. Wiese, Coord. Chem. Rev., 8, 129 (1972)
- (53) - W.E. Billps, J.H. Cross, C.V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3438 (1973)
- (54) - L.G. Cannel, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6867 (1972)
- (55) - T. Ito, Kawai, Y. Takami, Chem. Lett., 1047 (1972) et Tetrahedron Lett., 47, 4775 (1972)
- (56) - R.G. Miller, T.J. Kealy, A.L. Barney, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3756 (1967)
- (57) - Y.M. Akhmedov, M.A. Mardanov, V. Khanmetov, J. Org. Chem. USSR, 7, 2610 (1971)
- (58) - P. Heimbach, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem., 727, 183 (1969)
- (59) - B. Bogdanovic, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 954 (1973)
- (60) - B. Bogdanovic, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11, 1023 (1972)
- (61) - A. Ténaglia, P. Brun, B. Waegell, Tetrahedron Lett., 26, No° 30, 3571 (1985)
- (62) - T. Ito, K. Takahashi, Y. Takami, Tetrahedron Lett., 5049 (1973)
- (63) - H. Singer, W. Umbach, M. Dohn, Synthesis, 42 (1972)
- (64) - H. Singer, Synthesis, 189 (1974)
- (65) - T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmler, J. Organomet. Chem., 276 (3), 399 (1984)
- (66) - K.F. Atkins, W.E. Walter, R.M. Manyik, Chem. Commun., 330 (1971)
- (67) - J. Tsuji, T. Mitsuyasu, Japanese Pat. 7.435.603 (1974)

- Chem. Abst. 82, 124743g (1975)
- (68) - W.E. Walker, R.M. Manyik, K.E. Atkins, M.L. Farmar, *Tetrahedron Lett.*, 3817 (1970)
- (69) - T. Mitsuyasu, M. Hara, J. Tsuji, *Chem. Commun.*, 345 (1971)
- (70) - G. Hata, K. Takahashi, A. Miyake, *Chem. Ind. (London)* 1836 (1969)
- (71) - J. Tsuji, Y. Mori, M. Hara, *Tetrahedron*, 28, 3721 (1972)
- (72) - S. Takahashi, T. Shibano, N. Hakgihara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1798 (1969)
- (73) - U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova, V.V. Sidorova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 2, 403 (1987)
- (74) - J. Tsuji, *Pure & Appl. Chem.*, 51 (6), 1235 (1979)
- (75) - H. Yamazaki, *Abstr. Symp. Organomet. Chem.*, 40 (1971)
- (76) - M. Hidai, H. Ishiwatari, H. Yagi, E. Tanaka, K. Onazawa, Y. Uchida, *Chem. Commun.*, 170 (1975)
- (77) - M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, Y. Nagai, K. Hata, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 232, 89 (1982)
- (78) - L. I. Zakharkin, E. A. Petrushkina, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 6, 1344 (1986)
- (79) - T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmeler, R. Mynott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 24 (1985)
- (80) - H.M. Buch, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 63, 247 (1983)
- (81) - P.W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, New York, 2, 156 (1975)
- (82) - P.J. Garratt, M. Wyatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 251 (1974)
- (83) - A. Ténaglia, P. Brun, B. Waegell, *J. Organomet. Chem.*, 285, 343 (1985)
- (84) - (a) H.M. Buch, P. Binger, R. Goddard, C. Kruger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 648 (1983)
- (b) H.M. Buch, G. Schroth, R. Mynott, P. Binger, *J. Organomet.*

Chem., 247 (3), 63 (1983)

- (85) - G. Buono, C. Siv, G. Peiffer, C. Triantaphylides, P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, J. Org. Chem., 50, 1781 (1985)
- (86) - A. Karim, A. Mortreux, F. Petit, *Tétrahedron Letters*, 27 (3), 345 (1986)
- (87) - S. Mutez, Thèse Docteur Ingénieur, Lille I (1986)
- (88) - P. Gros, G. Buono, *New Journal of Chemistry*, 11 (7), 573 (1987)
- (89) - Y. Legras, *Janssen Chimica Acta*, 4 (3), 13 (1986)
- (90) - (a) J.D. Morrison, W.F. Masler, J. Org. Chem., 39, 270 (1974)
(b) A.M. Aguiar, C.J. Morrow, J.D. Morrison, R.E. Burnett, W.F. Masler, N.S. Bhacca, J. Org. Chem., 41, 1545 (1976)
- (91) - M.D. Fryzuk, B. Bosnish, J. Amer. Chem. Soc., 99, 6262 (1977)
- (92) - M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, *Nouv. J. Chim.*, 7, 593 (1983)
- (93) - A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, N° 4, 631 (1987)
- (94) - A. Bendayan, H. Masotti, G. Peiffer, C. Sir, R. Faure, J. Organomet. Chem., 326, 289 (1987)
- (95) - G. Wilke, *Pure & Appl. Chem.*, 50, 677 (1978) aller chercher
- (96) - (a) C.W. Bird, R.C. Cookson, J. Hudec, *Chem. Ind. (London)*, 20 (1960)
(b) C.W. Bird, D.L. Colinese, R.C. Cookson, J. Hudec, R.O. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 373 (1961)
(c) C.W. Bird, R.C. Cookson, J. Hudec, *Chem. Ind.*, 20 (1960)
(d) D. Scharf, F. Korte, *Tetrahedron Lett.*, 821 (1963)
(e) G.N. Schrauzer, S. Eichler, *Ber.* 95, 2764 (1962)
(f) D.L. Lemal, *Tetrahedron Lett.*, 11, 368 (1961)
- (97) - E. Leroy, Thèse Docteur Ingénieur N° 218, Lille I (1978)
- (98) - D.R. Arnold, D.J. Trecker, E.B. Whipple, J. Amer. Chem. Soc., 87, 12 (1965)

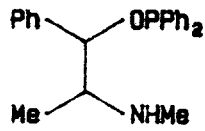
- (99) - (a) D. Sybilska, T. Koscielski, *Journal of Chromatography*, 261, 357 (1983)
- (b) T. Koscielski, D. Sybilska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia*, 19, 292 (1984)
- (100) - D.W. Armstrong, *Journal of Liquid Chromatography*, 7, 353 (1984)
- (101) - (a) J.P. Bégué, *Bul. Soc. Chim. Fr*, 5, 2073 (1972)
- (b) A.F. Cockerill, G.L.O. Davies, R.C. Harden, D.M. Rackham, *Chem. Rev.*, 73 (6), 553 (1973)
- (c) K.A. Kime, R.E. Sievers, *Aldrichimica Acta*, 10 (4), 54 (1977)
- (102) - K.J. Eisentraut, R.E. Sievers, *J. Amer. Chim. Soc.*, 87, 5254 (1965)
- (103) - M.A. Muhs, F.T. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4697 (1962)
- (104) - D.F. Evans, J.N. Tucker, G.C. de Villardi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 205 (1975)
- (105) - T.J. Wenzel, R.E. Sievers, *Anal. Chem.*, 53, 393 (1981)
- (106) - W. Offermann, A. Mannscheck, *Tetrahedron Letters*, 22 (34), 3227 (1981)
- (107) - T.J. Wenzel, R.E. Sievers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 382 (1982)
- (108) - S. Hunig, H. Kahanek, *Chem. Ber.*, 90, 238 (1957)
- (109) - (a) J.P. Pillot, J. Dunoguès, R. Calas, *J. Chem. Research*, 268 (1977)
- (b) S.I. Sadykh-Zade, D. Petrov, *Zhur. Obsheei Khim.*, 28, 1542 (1958)
- (110) - K.N. Anisimov, G.K. Magomedov, N.E. Kolobova, A.G. Trufanov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Ser.*, 2379 (1970)
- (111) - R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3382 et 3383 (1963)
- (112) - S.K. Chung, *J. Org. Chem.*, 44 (6), 1014 (1979)
- (113) - W.A. König, W. Francke, I. Benecke, *Journal of Chromatography*, 239, 227 (1982)
- (114) - W.A. König, G.J. Nicholson, *Analytical Chemistry*, 47 (6), 951

(1975)

(115) - H.L. Goering, J.N. Eikenberry, G.S. Koerner, J. Amer. Chem. Soc.,
93, 5913 (1971)

AMP

EPHOS-NH



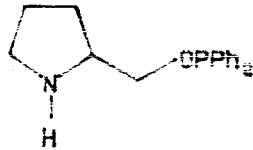
D(+) : (1S,2R)

L(-) : (1R,2S)

(+) : (1S,2S)

(-) : (1R,2R)

ProNHOP



L(+) : (S)

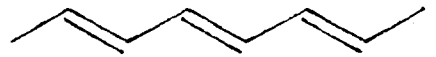
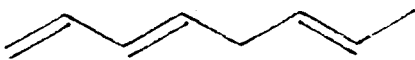
D(-) : (R)

DIENES

BD

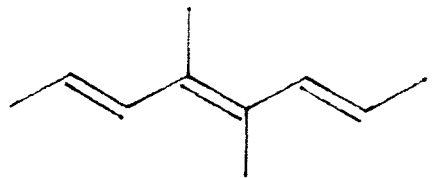
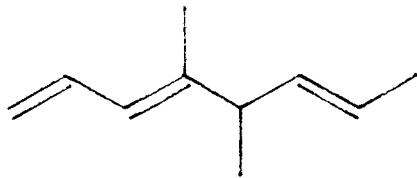
12,13

14



Pipérylène 17,18

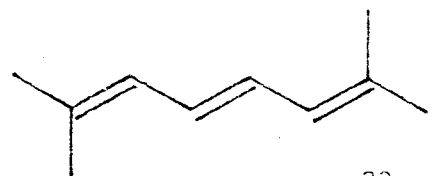
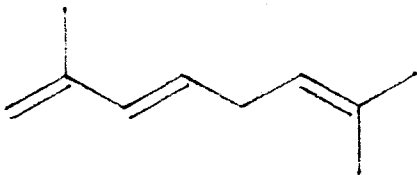
19,20



Isoprène

15

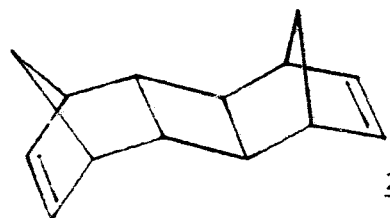
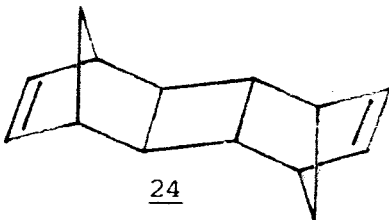
16



NBD

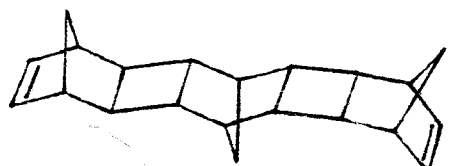
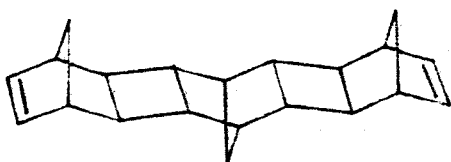
21

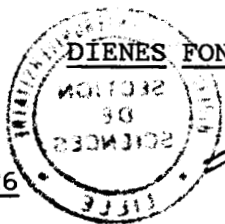
23



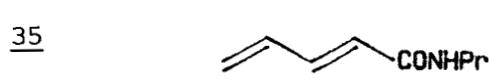
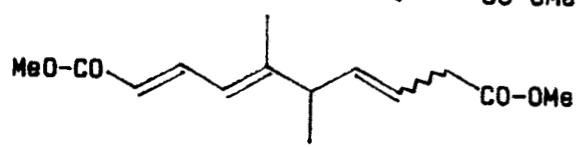
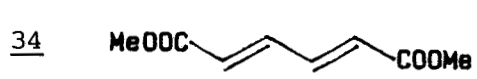
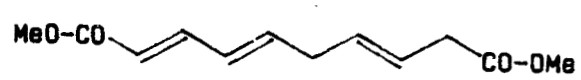
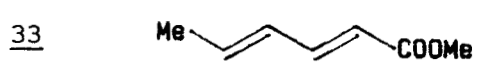
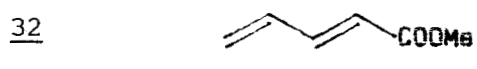
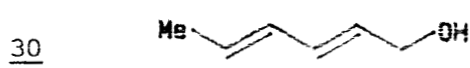
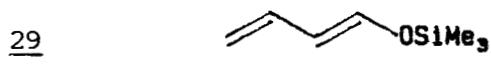
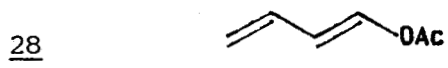
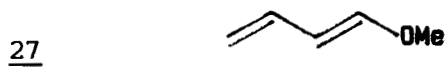
24

25





DIENES FONCTIONNALISES



Complexes abréviations

