

50376
1989
293

N° d'ordre 402

50376
1989
293

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

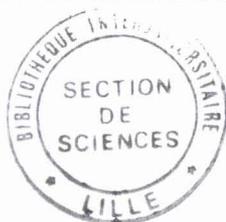
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET
MACROMOLECULAIRE

par

Mohamed El Amin EL AMRANI

FONCTIONNALISATION CATALYTIQUE DU BUTADIENE
PAR OLIGOMERISATION SUR DES COMPLEXES DE NICKEL
ZEROVALENT MODIFIES PAR DES COORDINATS
AMINOPHOSPHINITES



Soutenu le 12 Juillet 1989 devant la commission d'examen :

| | | |
|-----|-----------------|-------------|
| MM. | F. PETIT | Président |
| | G. LINSTRUMELLE | Rapporteurs |
| | A. MORTREUX | |
| | G. HECQUET | Examineurs |
| | H. SLIWA | |



030 024531 9

*A mes parents,
en témoignage d'infinie reconnaissance*

*A mes soeurs,
A ma famille et mes amis*

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 de Monsieur G. Linstrumelle, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour le grand honneur qu'il me fait de siéger dans ce jury.

Monsieur G. Hecquet, Chef du service de Catalyse de la Société ORKEM, a aimablement accepté de juger ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur H. Sliwa, Professeur à l'Université de Lille I, m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail, je l'en remercie vivement.

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 Madame C. Méliet pour sa participation active dans la réalisation des études spectroscopiques.

Je ne saurais oublier la collaboration primordiale de Monsieur R. Moreau pour son aide à la réalisation de l'appareillage utilisé au cours de cette étude.

Mes vifs remerciements vont également à Madame Vandenberghe qui a fortement contribué à la présentation de ce mémoire.

Je ne saurais terminer sans remercier mes camarades de laboratoire et tout particulièrement Monsieur J.F. Croizy qui a été mon instructeur, ainsi que Monsieur B. Quénon qui m'a aidé à conclure ce travail.

SOMMAIRE

1

| | |
|--|----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE | |
| I - REACTIONS D'OLIGOMERISATION, DE CO-OLIGOMERISATION ET DE TELOMERISATION DE DIENES CONJUGUES CATALYSEES PAR LES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION | |
| I-1: Réactions de cyclo-oligomérisation | 4 |
| I-1-1: Cyclodimérisation du butadiène | |
| I-1-2: Cyclodimérisation de l'isoprène | |
| I-1-3: Cyclodimérisation des diènes conjugués fonctionnalisés | |
| I-2: Les réactions d'oligomérisation linéaire | 7 |
| I-2-1: Dimérisation linéaire du butadiène sur catalyseur au nickel | |
| I-2-1-1: Formation sélective des octatriènes-1,3,6 | |
| I-2-1-2: Mécanisme de la dimérisation linéaire | |
| I-2-1-3: Synthèse sélective des octatriènes-1,3,7 | |
| I-2-2: Dimérisation linéaire d'autres diènes | |
| I-3: Les réactions de co-oligomérisation | 12 |
| I-3-1: Co-oligomérisation "butadiène-éthylène" | |
| I-3-2: Co-oligomérisation "butadiène-oléfine fonctionnalisée" | |
| I-3-3: Co-oligomérisation "butadiène-hétérooléfines" | |
| I-3-4: Co-oligomérisation "butadiène-diènes conjugués fonctionnalisés" | |
| I-3-5: Co-oligomérisation asymétrique | |
| I-4: Les réactions de télomérisation | 19 |
| I-4-1: Définition et exemples | |
| I-4-2: Mécanisme de la télomérisation | |
| I-5: Les coordinats aminophosphinites(AMP) en dimérisation linéaire des diènes conjugués sur catalyseur au nickel | 21 |
| I-5-1: Synthèse des coordinats AMP | |
| I-5-2: Dimérisation linéaire du butadiène | |
| I-5-2-1: Le système Ni(0)-AMP | |
| I-5-2-2: Mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène | |
| I-5-3: Dimérisation linéaire des butadiènes substitués | |
| I-5-3-1: L'isoprène | |
| I-5-3-2: Le pipérylène | |
| I-5-3-3: Les diènes conjugués fonctionnalisés | |

CHAPITRE II :**II- LES COORDINATS AMINOPHOSPHINITES ET ALKYLES AMINOPHOSPHINITES EN DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE**

| | |
|--|-----------|
| II-1: Situation du sujet | 30 |
| II-2: Principe de synthèse et structures des coordinats aminophosphinites | 30 |
| II-2-1: Principe de synthèse | |
| a-Les coordinats aminophosphinites(AMP) | |
| b-Les coordinats "alkyl-aminophosphinites" | |
| II-3: Dimérisation du butadiène sur catalyseur au nickel | 35 |
| II-3-1: Coordinats dérivant de la D-éphédrine et du (S)prolinol | |
| a-Le système catalytique | |
| b-Résultats | |
| c-Analyse des résultats | |
| d-Discussion | |
| 1-Le ligand D-(Cp)-Ephos-NH | |
| 2-Le ligand D-(m-naph)-Ephos-NH | |
| 3-Le ligand D-(iPr)-Ephos-NH | |
| 4-Le ligand D-(OEt)-Ephos-NH | |
| 5-Le ligand (Cy)-PRONHOP | |
| 6-Le ligand PRONHOP | |
| II-3-2: Coordinats AMP et "alkyle-AMP" dérivant de la pseudoéphédrine(1S,2S) | |
| a-Résultats des tests catalytiques | |
| b-Analyse des résultats | |
| c-Hypothèse mécanistique | |
| II-4: Effet de la substitution de l'azote des coordinats AMP sur la cinétique de la réaction de dimérisation linéaire du butadiène | 55 |
| II-4-1: Les coordinats D-Ephos-NH et PRONHOP | |
| II-4-2: Le système catalytique Ni(COD) ₂ /nor-Ephos-NH ₂ | |
| II-4-3: Le coordinat aminophosphinite-NH(AP-NH) | |
| II-5: Conclusion | 60 |

CHAPITRE III :

III- CO-OLIGOMERISATION DE DIENES CONJUGUES FONCTIONNALISES ET DU BUTADIENE

| | |
|--|----|
| III-1: Système catalytique Ni(COD) ₂ /D-Ephos-NH(1S,2R) | 61 |
| III-1-2: Choix des diènes fonctionnalisés | |
| III-1-3: Diènes conjugués azotés et oxygénés | |
| III-1-4: Diènes conjugués fonctionnalisés dérivés d'un acide | |
| a-Résultats de la co-oligomérisation avec le butadiène | |
| b-Codimérisation "butadiène-pentadiène-2,4 oate de méthyle" | |
| -Résultats | |
| -Analyse des résultats | |
| c-Co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle" | |
| -Résultats | |
| -Analyse des résultats | |
| III-1-5: Mécanisme de la co-oligomérisation "butadiène-diènes fonctionnalisés" | |
| III-2: Co-oligomérisation "butadiène-diènes fonctionnalisés" catalysée par le système Ni(COD) ₂ -pseudo-Ephos-NH(1S,2S) | 76 |
| III-2-1: Situation du sujet | |
| III-2-2: Analyse des résultats | |
| III-2-3: Hypothèse mécanistique | |
| III-3: Essais de détermination des puretés optiques des produits de la co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle" | 82 |
| III-3-1: Situation du sujet | |
| III-3-2: Synthèse des diastéréoisomères dérivant des codimères <u>9</u> et <u>10</u> | |
| III-3-3: Résultats | |
| III-4: Conclusion | 86 |

CHAPITRE IV :

IV- CO-OLIGOMERISATION DE L'ACRYLATE DE METHYLE ET DU BUTADIENE

| | |
|---|-----|
| IV-1: Situation du sujet | 87 |
| IV-2: Rappel bibliographiques | 87 |
| IV-3: Résultats expérimentaux | 90 |
| IV-3-1: Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle" catalysée par le système "Ni(COD) ₂ /Aminophosphinites" | |
| a-Le système catalytique Ni(COD) ₂ /D-Ephos-NH | |
| b-Le système catalytique Ni(COD) ₂ /D-(Cp)-Ephos-NH | |
| IV-3-2: Le cycle catalytique | |
| IV-3-3: Comparaison entre les deux systèmes catalytiques | |
| IV-3-4: Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle" catalysée par le système "Ni(0)/phosphine/CH ₃ OH" | |
| a-Le système catalytique Ni(COD) ₂ /ligand monodentate | |
| b-Le système catalytique Ni(COD) ₂ /Aminophosphinephosphinites/MeOH | |
| IV-4: Conclusion | 100 |

CONCLUSION GENERALE 102

ANNEXES 104

PARTIE EXPERIMENTALE 126

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 138

INTRODUCTION

L'importance de la catalyse homogène est devenue de plus en plus grande en raison, d'une part, du développement très rapide des connaissances scientifiques dans les domaines des composés de coordination et organométalliques et d'autre part, de ses applications industrielles de plus en plus nombreuses (1).

On distingue au sein de la catalyse homogène :

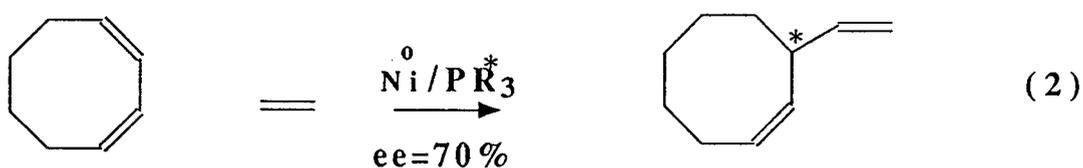
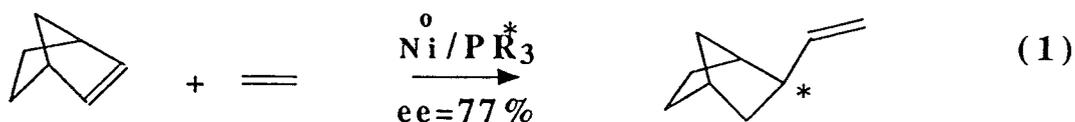
- la catalyse acido-basique, où les catalyseurs sont des acides ou des bases selon le concept de Brönsted.

- la catalyse rédox, qui utilise les complexes de métaux de transition paramagnétiques, dans lesquels un électron au moins n'est pas apparié et qui sont le siège de transferts électroniques.

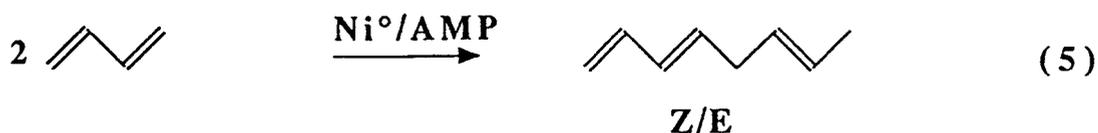
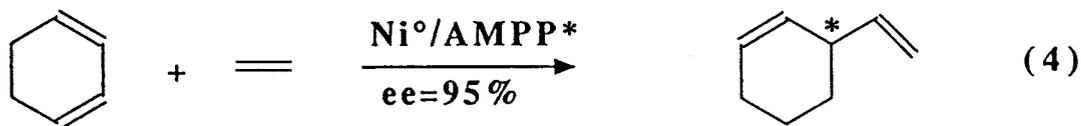
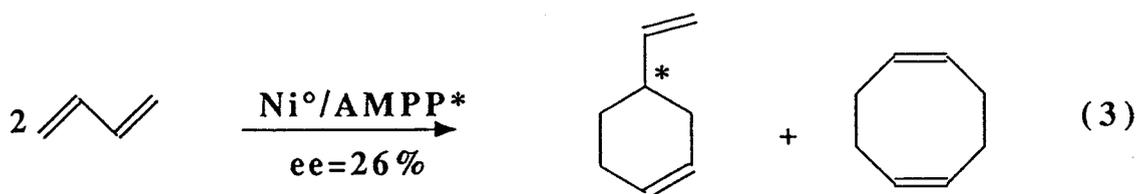
- la catalyse de coordination qui utilise comme catalyseurs des complexes de métaux de transition solubles dont la plupart sont diamagnétiques et sont le siège de processus de transferts à deux électrons. Ces complexes sont susceptibles d'activer par coordination les substrats et réactifs intervenant dans les réactions de synthèse organique. Les complexes utilisés en catalyse de coordination doivent présenter des sites vacants. Ils sont formés au départ de précurseurs à seize ou dix huit électrons dans leur couche de valence obéissant ainsi à la règle de Tolman (2).

La catalyse par des complexes de coordination intéresse aussi la chimie des produits naturels et la chimie des produits pharmaceutiques. En effet, en implantant dans la sphère de coordination des ligands optiquement actifs, il

est possible de produire sélectivement un seul des isomères optiques d'un édifice chimique. Dans ce contexte, citons le couplage asymétrique "C-C" développé par Bogdanovic (3,4) consistant en la codimérisation catalytique "oléfine-oléfine" ou "diène conjugué-oléfine" à l'aide de coordinats chiraux (réactions 1 et 2).



Au laboratoire, la découverte de nouveaux complexes catalytiques Nickel(o)/Aminophosphinephosphinite (AMPP) et Ni(o)/Aminophosphinite (AMP), a conduit à de bons résultats dans la chimie des diènes notamment dans la cyclo-dimérisation asymétrique du butadiène, la codimérisation asymétrique "diène-éthylène" et la dimérisation linéaire des diènes (réactions 3 à 5).



Nous nous sommes proposés pour objectif l'utilisation du système catalytique "Ni(o)/AMP" dans les réactions de :

* Dimérisation linéaire du butadiène en modifiant les caractères électroniques (basicité) et stériques des coordinats AMP. Nous allons constater que ces phénomènes ont une influence considérable sur la cinétique de cette réaction.

* Co-oligomérisation des diènes conjugués fonctionnalisés et du butadiène. Nous allons voir que pour certains diènes fonctionnalisés, les codimères formés sont des dérivés d'acides gras optiquement actifs.

* Co-oligomérisation de l'acrylate de méthyle et du butadiène. Ces réactions nous ont montré la haute performance de notre système catalytique.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les principaux aspects de la chimie du butadiène catalysée par les métaux de transition dans les réactions d'oligomérisation, de télomérisation et de co-oligomérisation de substrats insaturés, en mentionnant les principaux résultats obtenus au laboratoire.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

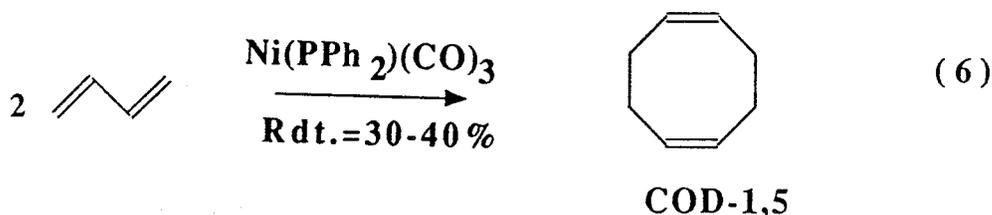
I - REACTIONS D'OLIGOMERISATION, DE CO-OLIGOMERISATION ET DE TELOMERISATION DES DIENES CONJUGUES CATALYSEES PAR LES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITIONS

L'oligomérisation des diènes-1,3 catalysée par les métaux de transition conduit à une grande variété de produits cycliques ou linéaires. Les connaissances dans ce domaine, en particulier mécanistiques ont atteint un développement de tout premier ordre grâce aux travaux de Wilke et collaborateurs (5,6).

I - 1 - REACTIONS DE CYCLO-OLIGOMERISATION

I - 1 - 1 - Cyclodimérisation du butadiène

La cyclodimérisation du butadiène en cyclooctadiène-1,5 a été découverte par Reed (7) sur un système catalytique de type diphénylphosphine dicarbonylnickel (réaction 6).



Cependant, ces réactions ont connu un développement beaucoup plus important grâce à l'équipe de Wilke (8).

La réduction de sels de nickel par des alkylaluminiums conduit au nickel zérovalent (nickel "nu"). En absence de coordinats, trois molécules de butadiène peuvent s'associer autour du centre métallique et conduire au cyclododéca-triène-1,5,9 (CDT-1,5,9) (9).

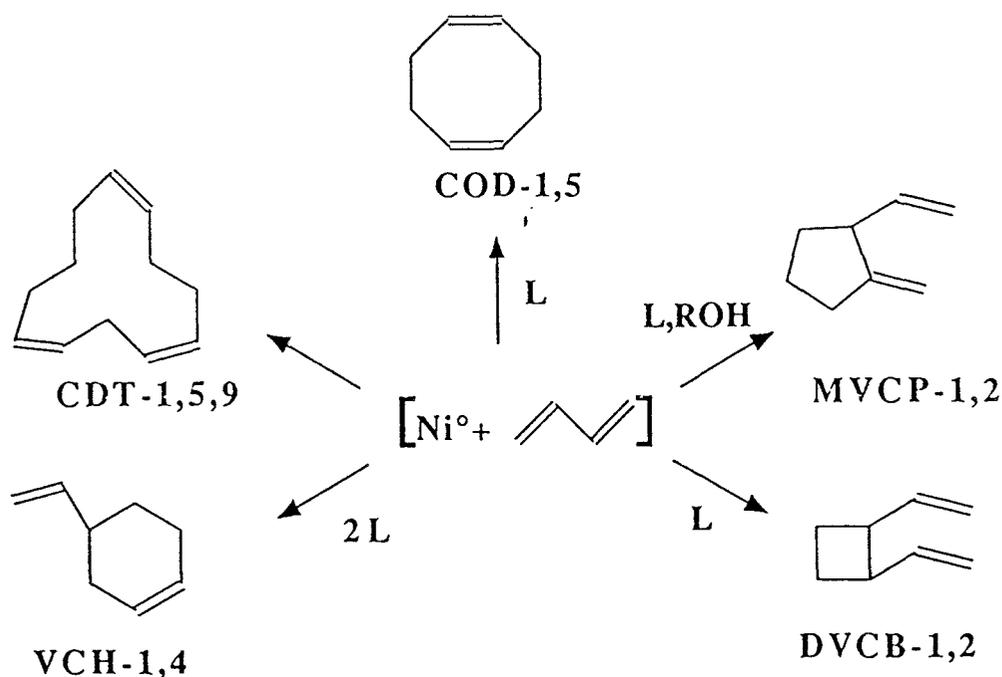
En stabilisant l'entité nickel "nu" par addition d'une phosphine ou d'un phosphite, on bloque un des sites de coordination du nickel et la cyclodimérisation du butadiène peut avoir lieu. Ainsi on obtient le cyclooctadiène-1,5

(COD-1,5), le vinyl-1 cyclohexène-4 (VCH-1,4) et le divinyl-1,2 cyclobutane (DVCB-1,2).

La sélectivité en COD-1,5 et en VCH-1,4 dépend de la nature du ligand et du rapport ligand sur nickel (10,11).

Le DVCB-1,2 est généralement obtenu à des faibles taux de conversion et se transforme en COD-1,5 par réarrangement de COPE (12).

Si en plus du système nickel-ligand intervient un cocatalyseur de type ZH donneur d'hydrogène ; le méthylène-2 vinyl-1 cyclopentane (MVCP-1,2) peut être obtenu. Les meilleurs systèmes catalytiques sélectifs en ce cyclodimère ont été mis au point par KIJI (13,14).

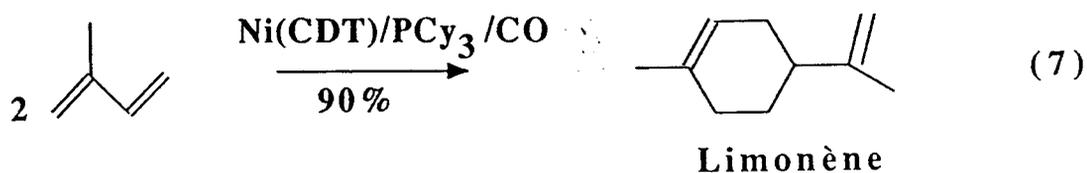


SCHEMA 1: Cyclodimères du butadiène

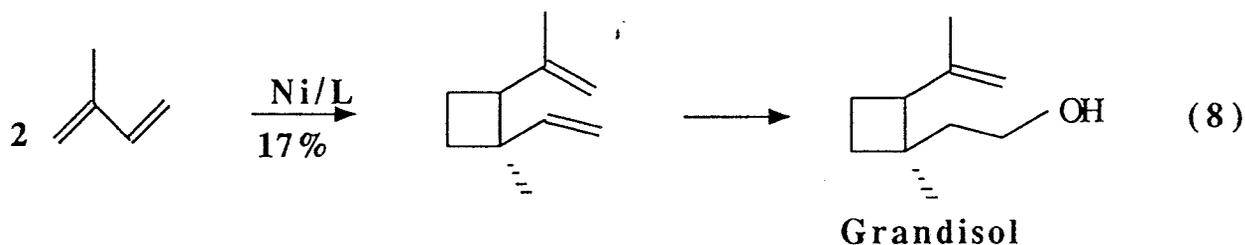
Notons enfin que dans le domaine industriel, ces cyclodimères constituent des produits de base qui sont transformés en acides dicarboxyliques ou en lactanes qui sont des produits intéressants pour l'obtention de polymères (15).

I - 1 - 2 - Cyclodimérisation de l'isoprène

En présence de ligands du type L et de Ni(o), les diènes substitués se cyclodimérisent en cycles à 8 ou 6 carbones (dérivés du COD et du VCH). Wilke et Coll. (16) ont dimérisé l'isoprène en limonène (réaction 7).



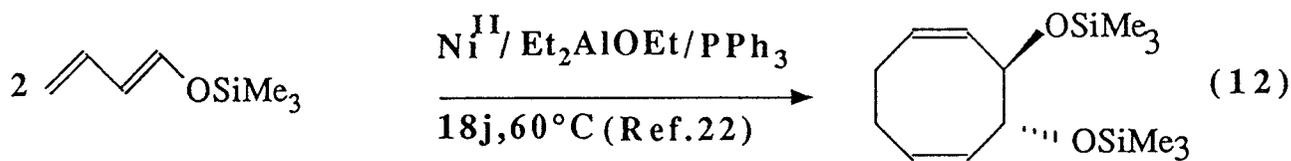
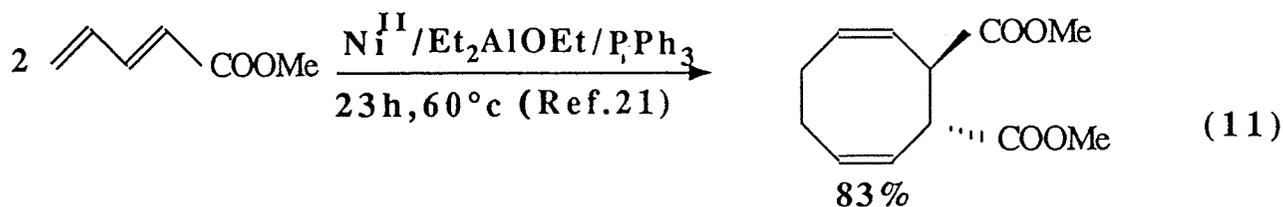
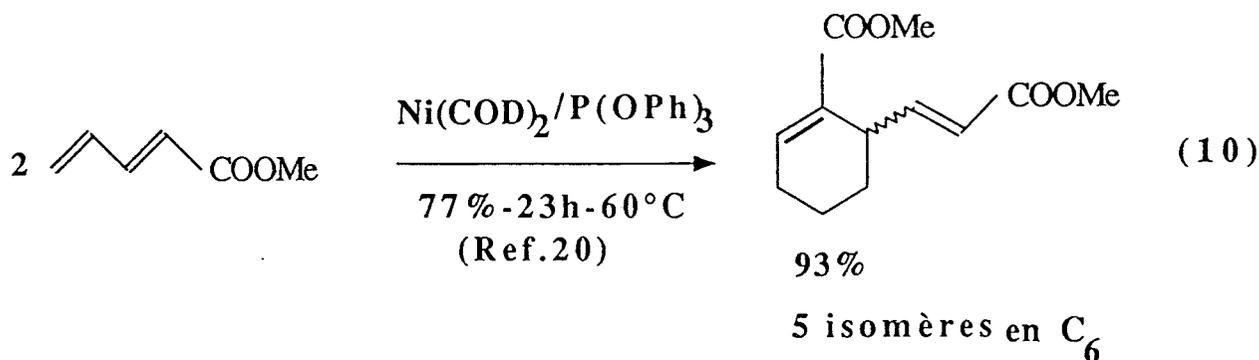
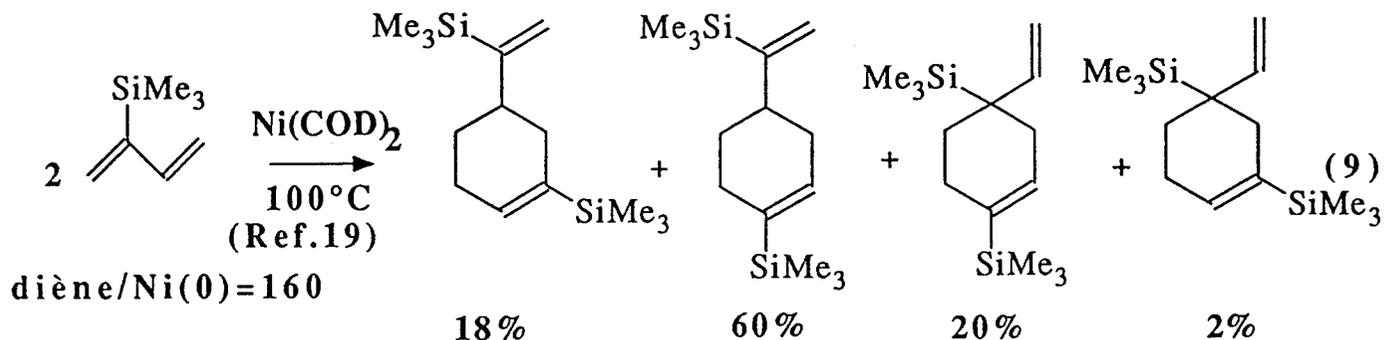
Un intermédiaire du grandisol a aussi été obtenu par cyclodimérisation de l'isoprène en un dimère à 4 chaînons (17), (réaction 8).



I - 1 - 3 - Cyclodimérisation des diènes conjugués fonctionnalisés

La cyclodimérisation de ces diènes a été effectuée avec du nickel zérovalent obtenu "in situ" ou du bis(cyclooctadiène-1,5)nickel.

Les réactions (9, 10, 11, 12) ci-dessous nous en illustrent quelques exemples.



I - 2 - LES REACTIONS D'OLIGOMERISATION LINEAIRE

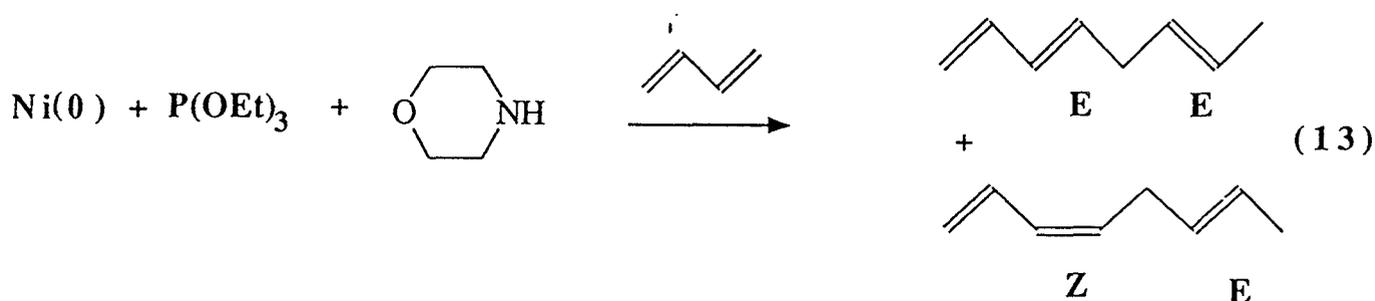
L'oligomérisation linéaire des diènes-1,3 peut être effectuée en présence d'une grande variété de catalyseurs constitués de fer (23), de cobalt (23, 24), de nickel (25), de titane (26) de zirconium (27), d'hafnium (28), de rhodium (29), de palladium (30), de chrome (31) ou de vanadium (32).

I - 2 - 1 - Dimérisation linéaire du butadiène sur catalyseurs
au nickel

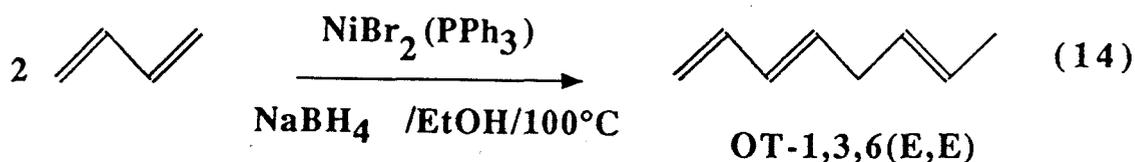
a) Formation sélective des octatriènes-1,3,6 (OT-1,3,6)

En utilisant un système catalytique de type Ni⁰-Ligand donneur de deux électrons et en présence d'un cocatalyseur alcoolique, Müller (33) a dimérisé le butadiène en un mélange d'octatriène-1,3,6 (Z,E) ; d'octatriène-2,4,6 (E,E, E) et d'octatriène-1,3,7 (E).

Heimbach (25) a amélioré la sélectivité de ces systèmes avec un cocatalyseur de type amine secondaire (morpholine) ; une bonne sélectivité est obtenue (90%) en arrêtant la réaction à un taux de conversion faible (50%) (réaction 13).

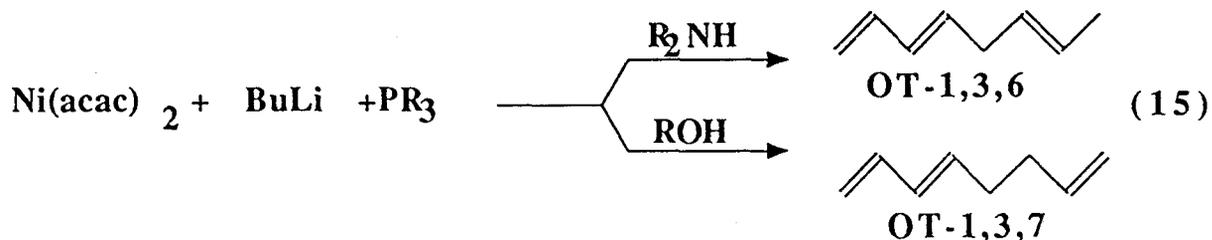


Pittman (35) a pu augmenter le taux de conversion (90%) en conservant une sélectivité importante (99%) en OT-1,3,6 (E,E) (réaction 14).

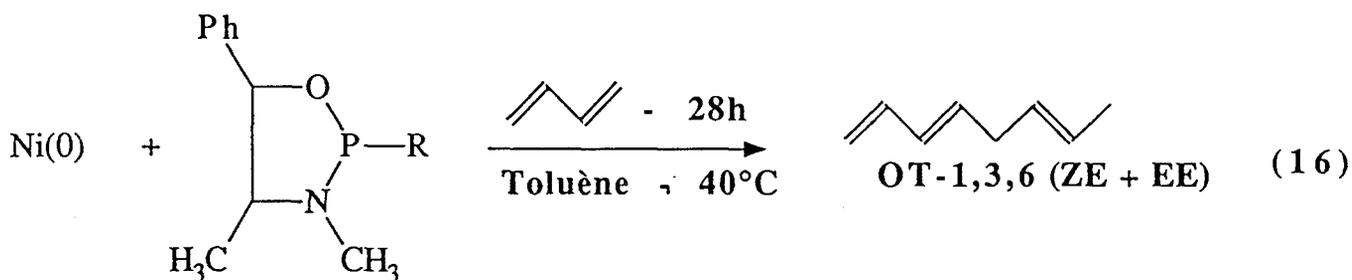


Les études de Beger (36) ont permis de mettre en évidence l'influence du

cocatalyseur sur les systèmes Ni(o)-Ligand (réaction 15).



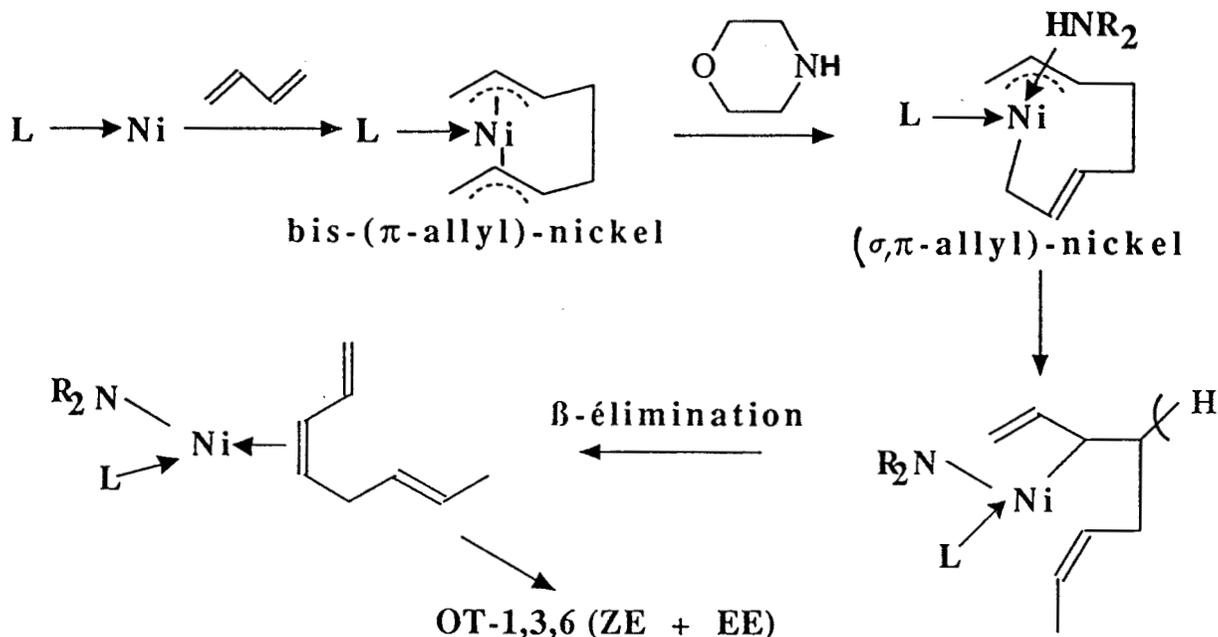
Richter (37) a dimérisé linéairement le butadiène, avec une bonne sélectivité, en OT-1,3,6 (Z,E) et (E,E) et sans utiliser de cocatalyseur donneur d'hydrogène. Son système catalytique est composé du coordinat P-menthyl-1,3,2 oxazaphospholidine associé à du nickel zérovalent (réaction 16).



L'addition d'un cocatalyseur amine secondaire n'a aucune influence sur la sélectivité de la réaction.

b) Mécanisme de la dimérisation linéaire

Le mécanisme invoqué par Heimbach (34) fait intervenir la formation d'un complexe intermédiaire de type bis(π -allyl)-nickel. Celui-ci s'isomérisé en une forme (σ , π -allyl)-nickel (schéma 2) :



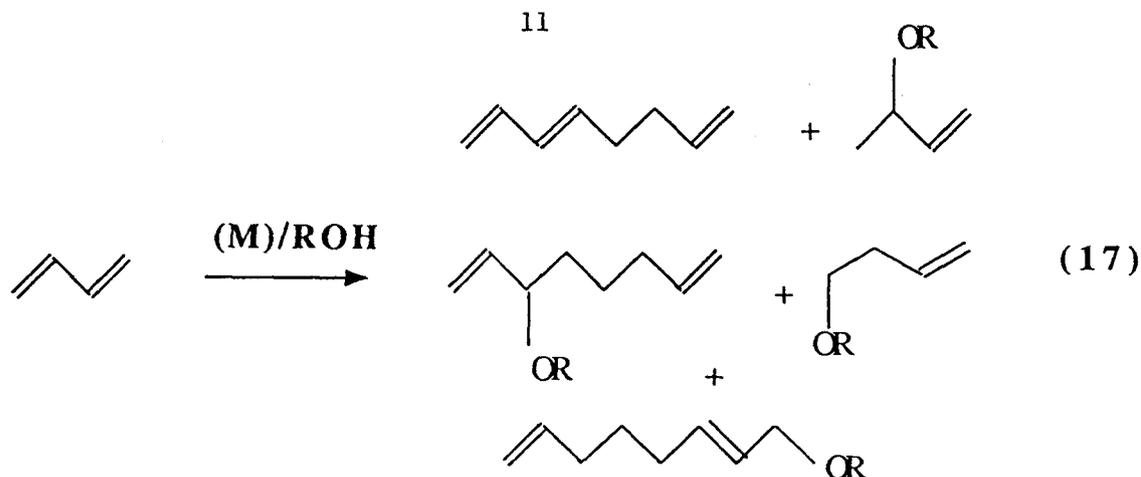
SCHEMA 2 : Mécanisme de la formation des OT-1,3,6

c) Synthèse sélective des octatriènes-1,3,7 (OT-1,3,7)

Comme nous l'avons signalé plus haut, en présence d'un cocatalyseur du type alcool, la dimérisation linéaire du butadiène conduit aux OT-1,3,7.

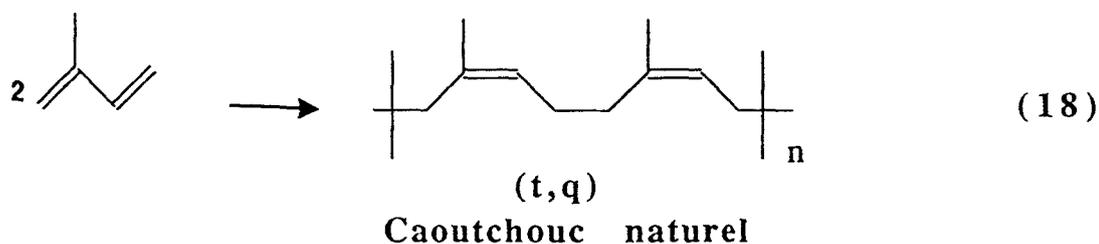
Ces cocatalyseurs sont des agents de transfert d'hydrogène qui est l'étape clef de la dimérisation linéaire du butadiène (sinon, on obtiendrait les cyclodimères). Avec des complexes de palladium, de cobalt et de fer, ces agents ne sont pas indispensables car le transfert d'hydrogène se fait spontanément.

Les systèmes les plus utilisés pour la formation des OT-1,3,7 sont à base de palladium (38, 39). Ceux-ci conduisent sélectivement en milieu aprotique à l'OT-1,3,7. En présence d'un cocatalyseur type alcool, un mélange d'OT-1, 3,7 et d'alkoxytélomères est obtenu (réaction 17).

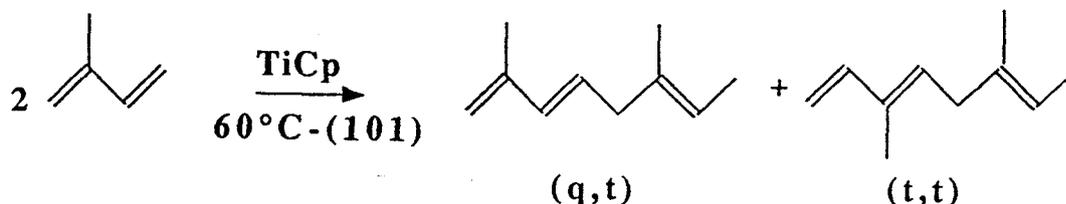


I - 2 - 2 - Dimérisation linéaire d'autres diènes

La dimérisation linéaire de l'isoprène serait d'un intérêt très particulier si le couplage était tête-queue. On aboutirait alors au motif du caoutchouc naturel. Malheureusement, la plupart des systèmes catalytiques aboutissent à un mélange d'isomères résultant des différents couplages, autres que celui correspondant à l'enchaînement naturel (réaction 18).

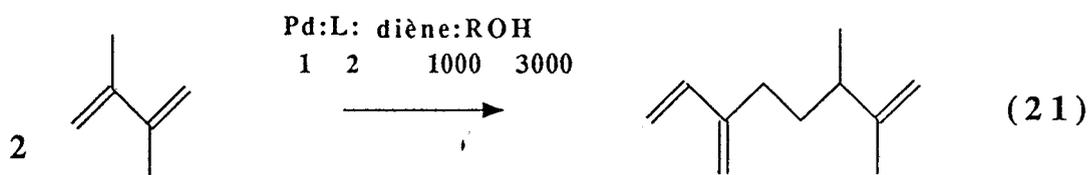
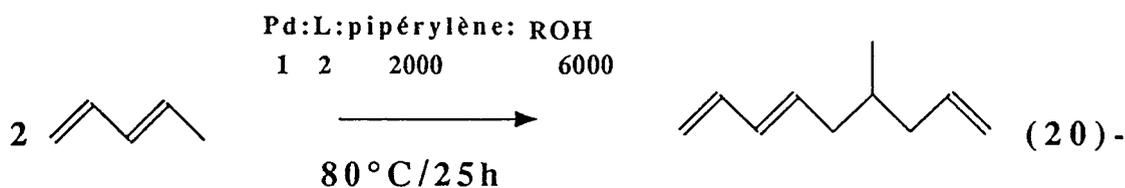
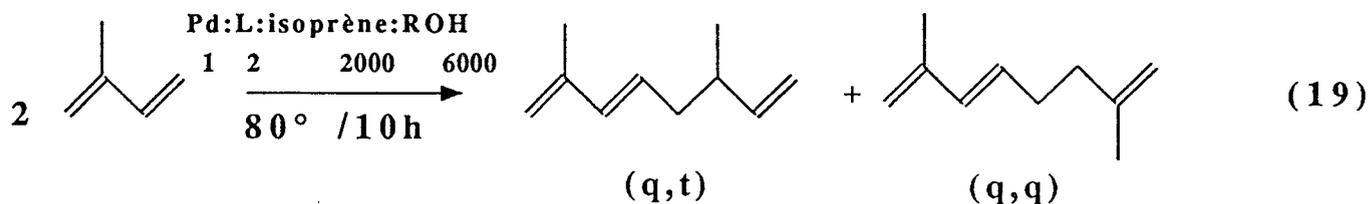


Un système catalytique à base de titane a récemment été utilisé et a conduit à un couplage tête-tête de deux unités isoprène.



Les systèmes catalytiques les plus actifs sont à base de palladium (40, 41). Beger (40) a décrit la dimérisation linéaire de l'isoprène, du pentadiène-

ne-1,3 et du diméthyl-2,3 butadiène avec le système Pd(acac)₂-PPh₃-ROH (réactions 19, 20, 21).



La cinétique de ces réactions décroît quand le nombre de méthyles des diènes augmente (42). On suppose que les méthyles stabilisent les complexes intermédiaires aboutissant en finalité aux dimères linéaires.

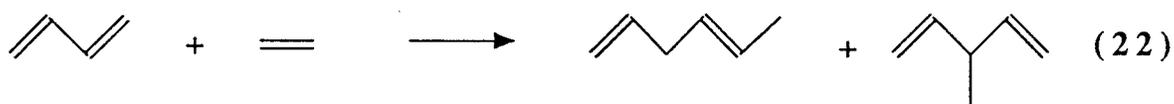
I - 3 - LES REACTIONS DE CO-OLIGOMERISATION

La co-oligomérisation du butadiène avec des diènes conjugués fonctionnalisés ou des oléfines a permis d'accéder à des systèmes insaturés linéaires ou/et cycliques. Dans le cas des oléfines fonctionnalisées ou des hétérooléfinés, les polyènes formés comportent ainsi un groupement fonctionnel.

I - 3 - 1 - Co-oligomérisation "butadiène - éthylène"

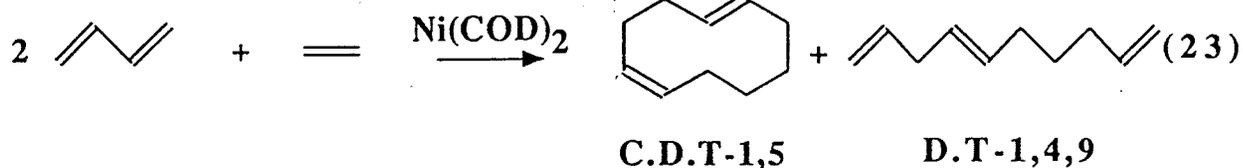
Un certain nombre de métaux (Fe, Ni, Co, Rh) sous forme de complexes peuvent catalyser la réaction de synthèse de l'hexadiène à partir du butadiène et de l'éthylène.

En utilisant le système bis(tributylphosphine)-dichloronickel réduit par le chlorure de diisobutylaluminium (43), on obtient un mélange d'hexadiène-1,4 (cis-trans) et de méthyl-3 pentadiène-1,4 (réaction 22).



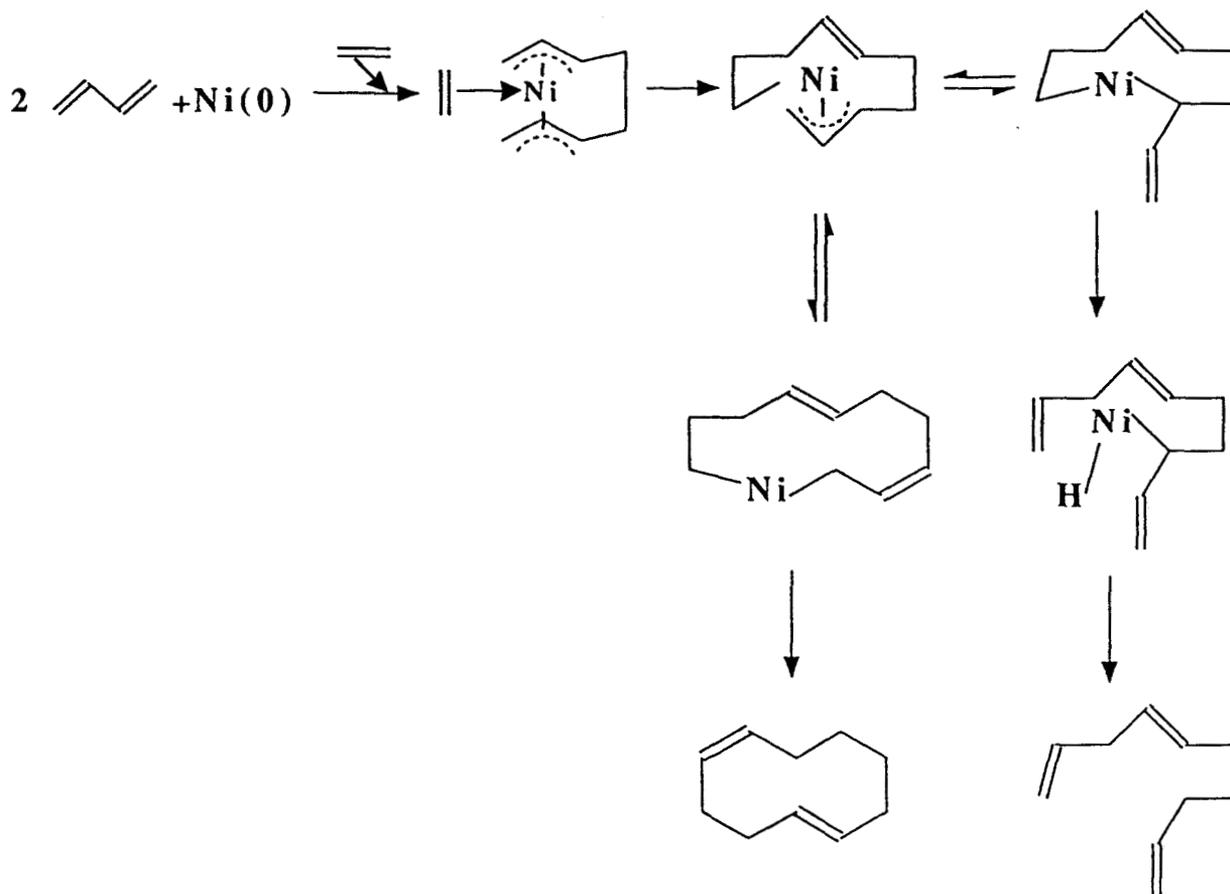
Cet exemple illustre la condensation d'une unité diénique et d'un éthylène.

Cependant, avec d'autres systèmes catalytiques, on peut avoir la formation de produits résultant de la condensation de deux butadiènes et d'une molécule d'éthylène. Ainsi le bis-(cyclooctadiène-1,5)-nickel conduit à un mélange de cyclodécadiène-1,5 et de décatriène-1,4,9 (44, 45) (réaction 23).



Mécanisme de la co-oligomérisation "Butadiène-Ethylène" (45)

Le cycle catalytique est donné dans le schéma 3.

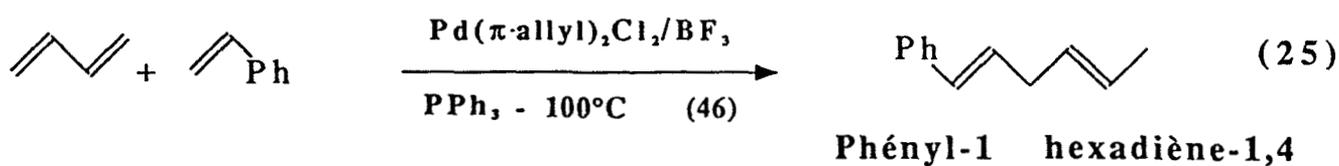
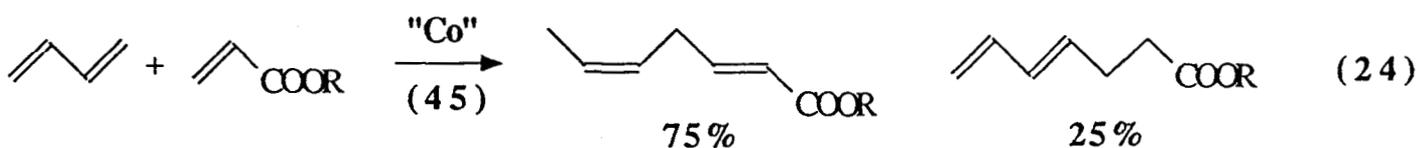


SCHEMA 3 : Mécanisme de la co-oligomérisation
" Butadiène-éthylène"

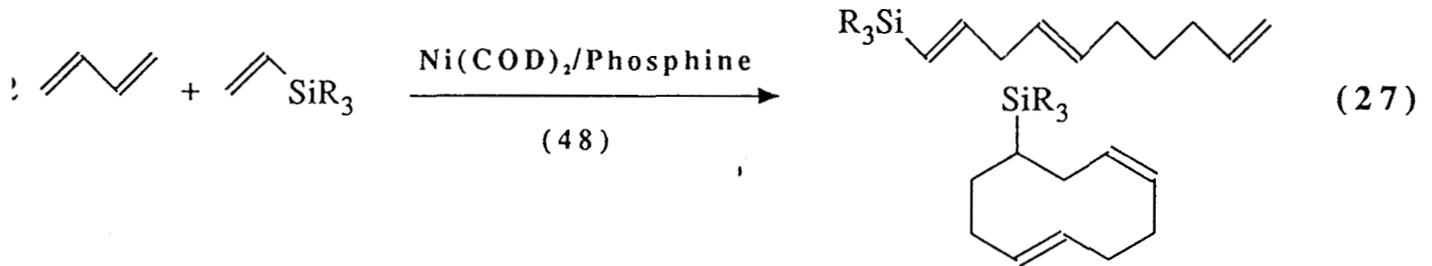
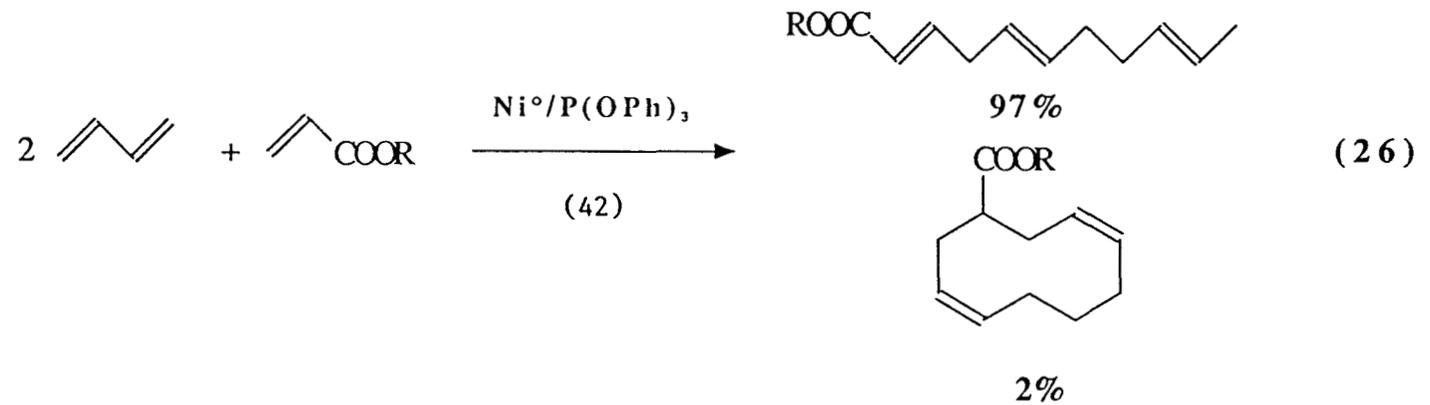
I - 3 - 2 - Co-oligomérisation "butadiène-oléfine fonctionnalisée"

On distingue deux types de réactions :

* Réactions mettant en jeu une unité diénique. Elles sont favorisées par des catalyseurs au cobalt et au palladium (réaction 24, 25).



* Réactions mettant en jeu deux unités diéniques. Elle sont favorisées par les catalyseurs au nickel (réactions 26, 27).

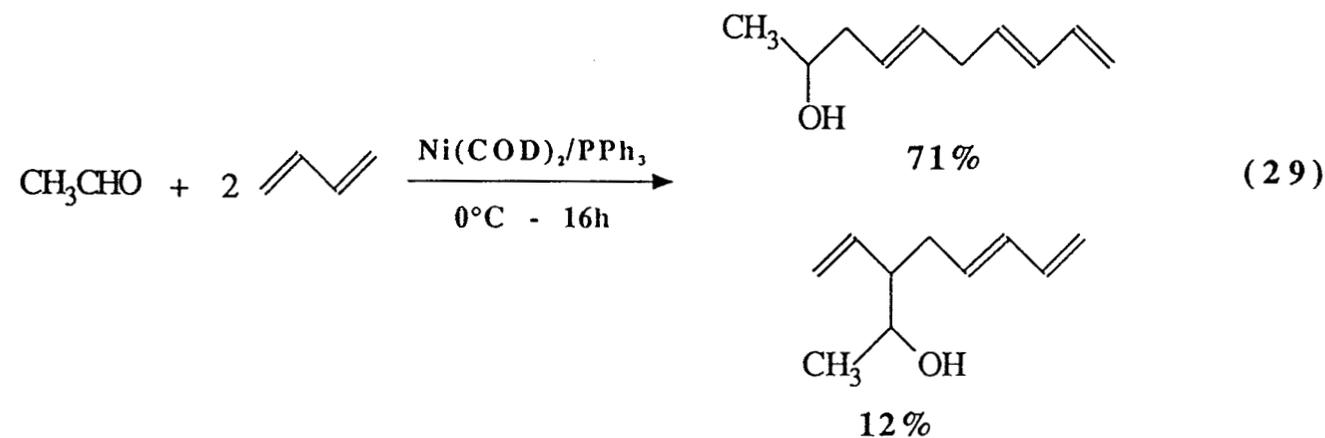
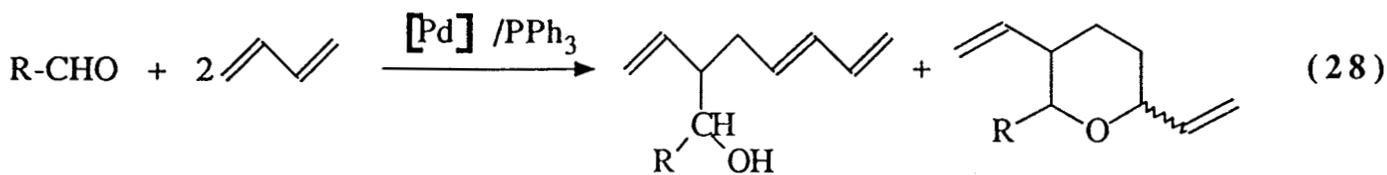


I - 3 - 3 - Co-oligomérisation "butadiène-hétérooléfines"

Plus récemment, la co-oligomérisation des diènes conjugués étendue à des hétérooléfines telles les cétones (42, 50, 51) ou les aldéhydes (52) a permis d'accéder à des systèmes insaturés fonctionnalisés.

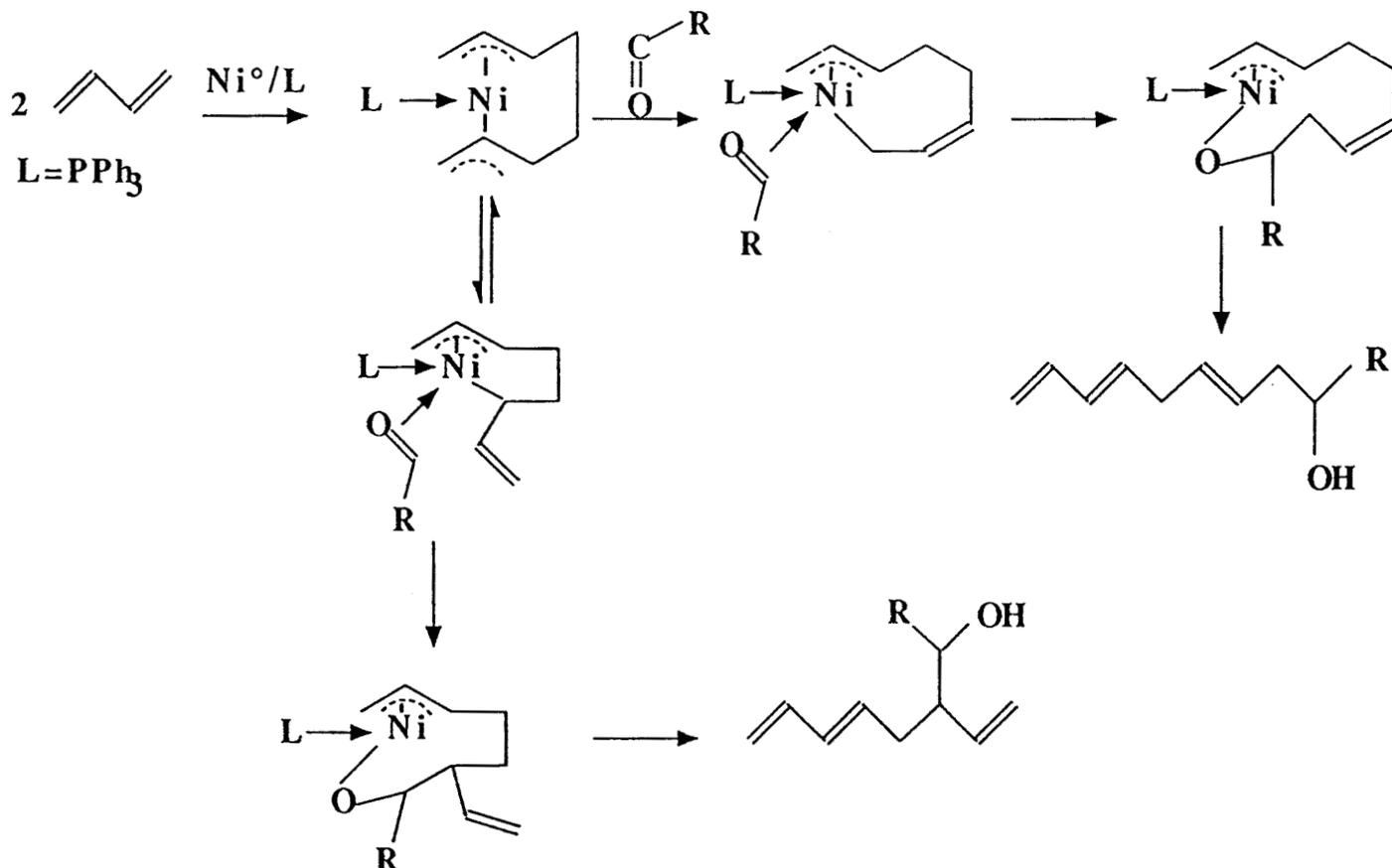
a) Aldéhydes

La réaction entre le butadiène et les aldéhydes catalysée par des complexes au palladium ou au nickel conduit à un mélange d'alcools à chaîne octa-triénylée (réactions 28, 29).



Mécanisme (52) :

Le mécanisme de formation de ces alcools fait intervenir les mêmes types d'intermédiaires signalés jusqu'ici (schéma 4).



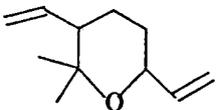
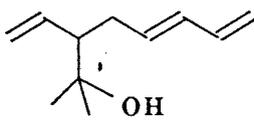
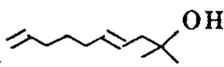
SCHEMA 4 : Mécanisme de la co-oligomérisation

b) Cétones

Les cétones réagissent beaucoup plus difficilement que les aldéhydes.

La réaction entre l'acétone et le butadiène dépend du système catalytique utilisé (tableau I).

Tableau I: Co-oligomérisation "Acétone-Butadiène"

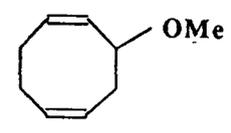
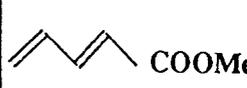
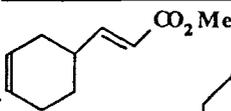
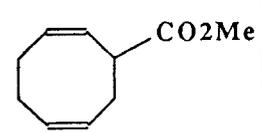
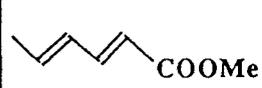
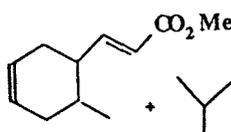
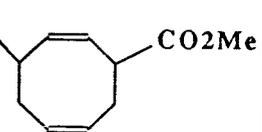
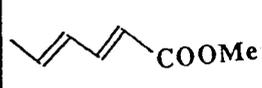
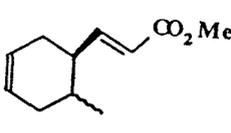
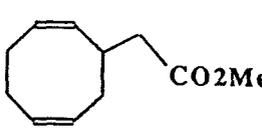
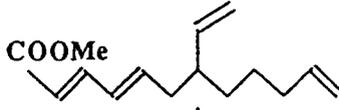
| Catalyseur | Produit principal | Référence |
|---|---|-----------|
| $\text{Pd}(\text{Et}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ |  | 53 |
| $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_3$ |  | 53 |
| $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$ $\text{P}(\text{O}-o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ |  | 50 |

I - 3 - 4 - Co-oligomérisation "butadiène-diènes conjugués fonctionnalisés"

Ces réactions peuvent être catalysées par des complexes au nickel et au palladium.

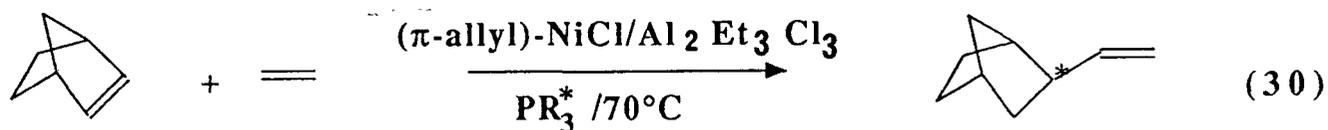
Avec la première série de catalyseurs, les produits formés sont cycliques. Avec les complexes palladiés, on obtient des polyènes fonctionnalisés linéaires (tableau II).

Tableau II: Co-oligomérisation "butadiène-diènes conjugués fonctionnalisés"

| Diène fonctionnalisé | Système catalytique | Produits | Réf. |
|---|---|--|------|
|  | Ni(COD) ₂ P(O-C ₆ H ₄ -oC ₆ H ₅) |  | 1 2 |
|  | Ni(acac) ₂ /PPh ₃ Et ₂ AlOEt |  +  | 5 5 |
|  | Ni(acac) ₂ /PPh ₃ EtOAlEt ₂ |  +  | 1 2 |
|  | Ni(acac) ₂ /PPh ₃ AlEt ₃ |  | 5 6 |
|  | Ni(0)/PPh ₃ |  | 2 2 |
|  | Pd(OAc)/PPh ₃ 60°C-3jours |  OT ⁺ -1,3,7 | 22 |

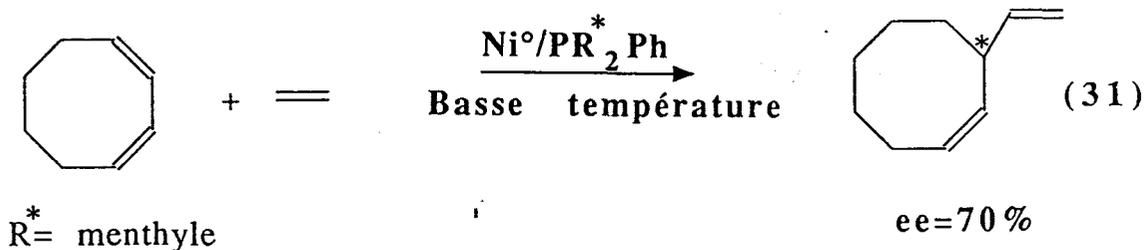
I - 3 - 5 - Co-oligomérisation asymétrique

L'un des plus grands avantages de la catalyse homogène est d'induire une chiralité en utilisant des ligands optiquement actifs. En général, ces coordinaats chiraux sont associés au centre métallique. Citons quelques exemples (réactions 30 et 31).



$\text{PR}_3^* = (-)\text{-isopropyldimethylphosphine}$

Rdt=50%
ee=77%

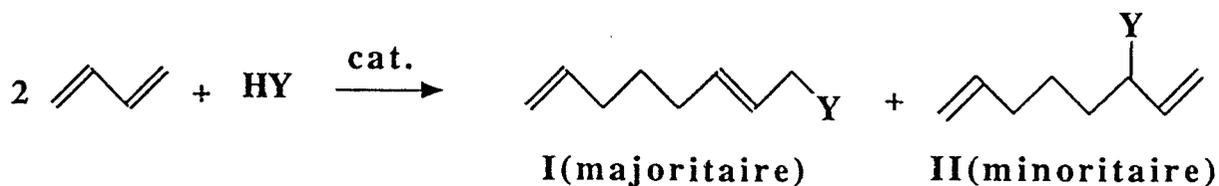


I - 4 - LES REACTIONS DE TELOMERISATION

I - 4 - 1 - Définitions et exemples

En catalyse homogène, le terme télomérisation est utilisé pour définir l'oligomérisation (dimérisation en général) de diènes avec incorporation d'un agent nucléophile HY (télogène) présent dans le milieu.

Ces réactions découvertes par Smutny (60), Hagiharra et Takahashi (61, 62) peuvent être schématisées de la façon suivante :



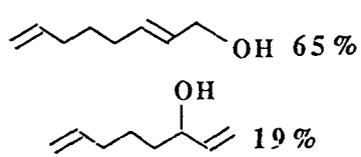
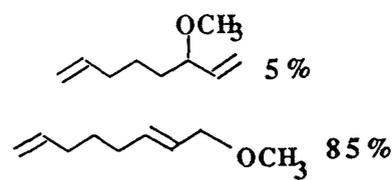
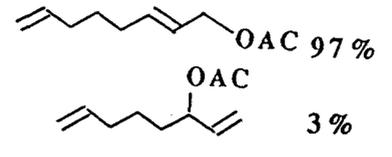
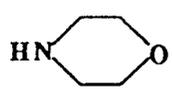
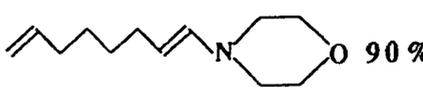
De nombreux diènes se prêtent à ces réactions, cependant le butadiène conduit de loin aux meilleurs résultats (réactivité, sélectivité).

Les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (cobalt, nickel, ruthénium, palladium, iridium, platine) (63, 64) sont actifs ; les plus efficaces sont ceux au palladium.

L'eau, les alcools, les acides carboxyliques et les amines fonctionnalisent le butadiène par formation de télomères.

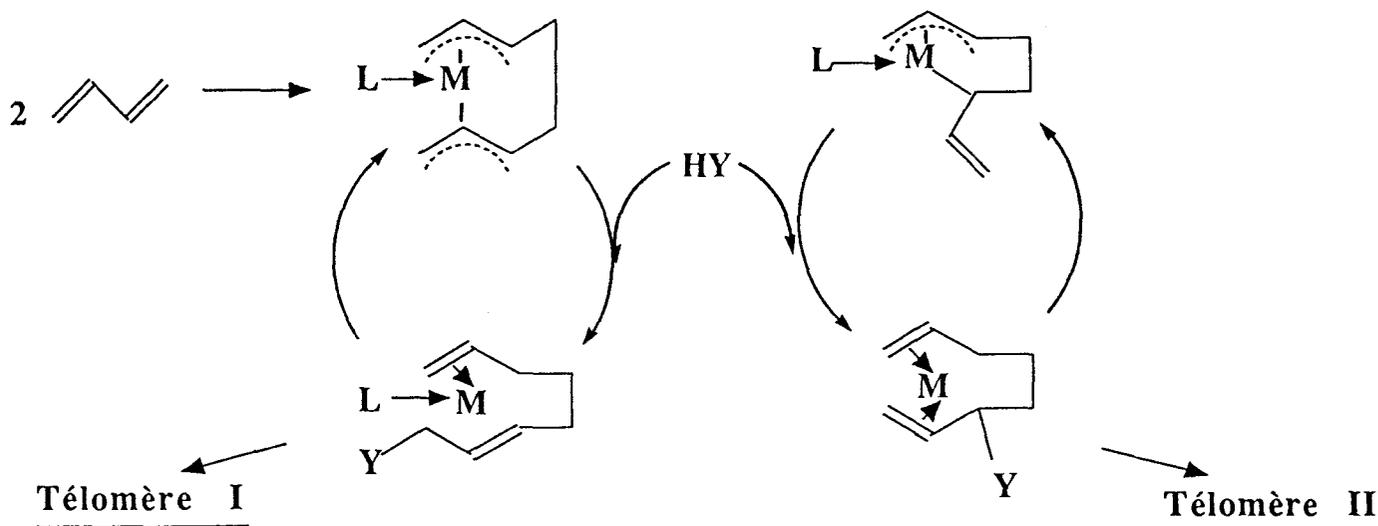
Le tableau III donne quelques exemples.

TABLEAU III : Réactions de télomérisation

| Catalyseurs | HY | Télomères | Référence |
|--|---|--|-----------|
| Pd(acac) ₂ /PPh ₃ CO ₂ | H ₂ O |  | 65 |
| Pd(PPh ₃) ₂ (AM)* | CH ₃ OH |  | 66 |
| Pd(OAc) ₂ P(O-o-Tolyl) ₃ | ACOH |  | 67 |
| Pd(PPh ₃) ₂ (AM) |  |  | 66 |

(AM) = Anhydride maléique.

I - 4 - 2 - Mécanisme de la télomérisation



SCHEMA 6 : Cycle catalytique de la télomérisation du butadiène

I - 5 - LES COORDINATS AMINOPHOSPHINITES (AMP) EN DIMERISATION

LINEAIRE DES DIENES CONJUGUES SUR CATALYSEURS AU NICKEL

Dans cette partie, nous allons rappeler les résultats obtenus au laboratoire.

Ceux-ci ont fait l'objet des thèses de P. Denis (68) ; A. Jean (69) et J.F. Croizy (70).

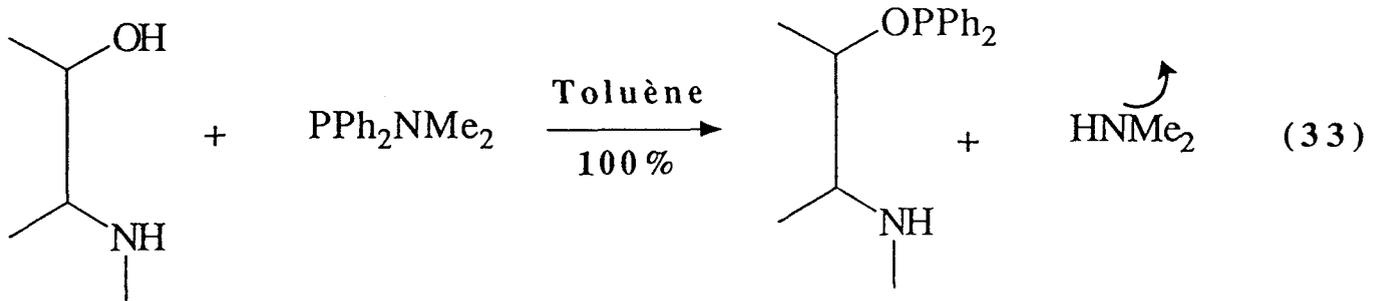
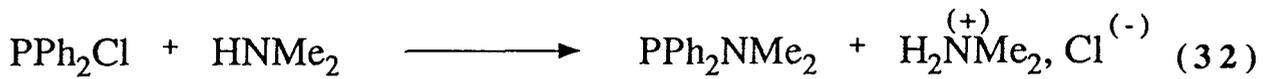
I - 5 - 1 - Synthèse des coordinats AMP

La découverte d'un nouveau type de coordinats appelés aminophosphinites (AMP) a permis la dimérisation linéaire sélective du butadiène en octatriènes-1,3,6 (OT-1,3,6) (71).

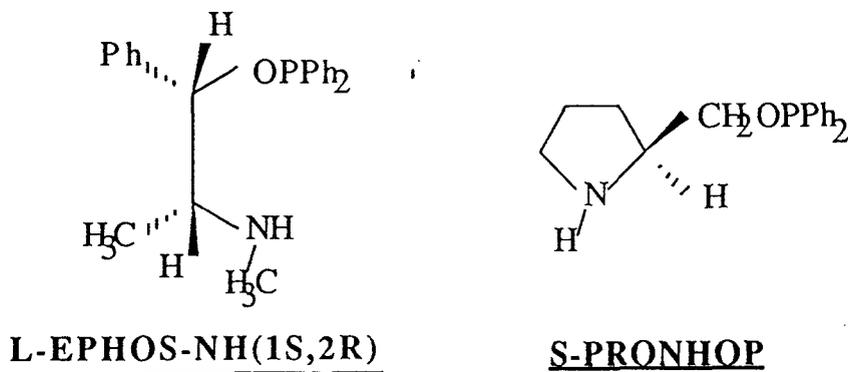
Ces coordinats comportent deux groupements chélatés potentiels, phosphinite (O-PPh₂) et amine secondaire.

Ils sont synthétisés par réaction d'échange entre un aminoalcool chiral et la diméthylaminodiphénylphosphine (réaction 33) préalablement préparée à

partir de diméthylamine et de chlorodiphénylphosphine (réaction 32) (72).



Les coordinats suivants ont ainsi été préparés au départ de la L-Ephedrine et du S-prolinol.



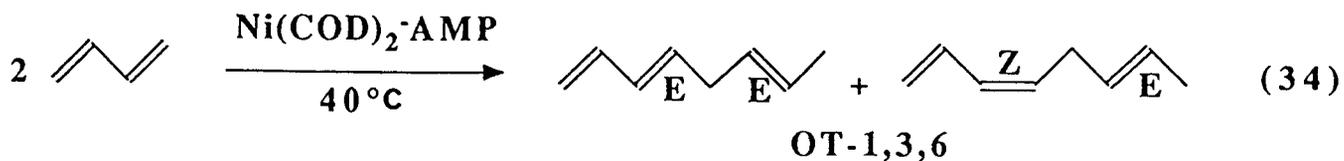
I - 5 - 2 - Dimérisation linéaire du butadiène

a) Le système Ni(o)-AMP

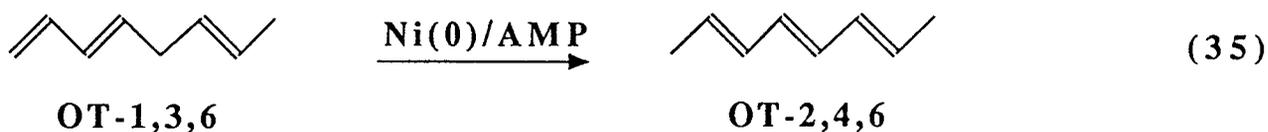
Les coordinats AMP (appelés aussi ligands-NH) associés à du nickel sont beaucoup plus actifs et plus sélectifs que tous les autres systèmes existant actuellement.

La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par le système

$\text{Ni(COD)}_2/\text{Ligand-NH}$ conduit à un mélange d'octatriènes-1,3,6 (E,E) et (Z,E) dans un rapport 60/40 (réaction 34).



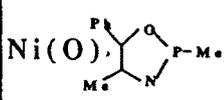
Les octatriènes-1,3,6 s'isomérisent très rapidement en octatriènes-2,4,6 (réaction 35).



Donc si on veut arrêter la réaction au stade de la formation des OT-1,3,6, il faut la stopper à un taux de conversion de l'ordre de 95%.

Le tableau IV ci-dessous compare les résultats obtenus au laboratoire dans le cadre de cette réaction avec les résultats de la littérature.

TABLEAU IV : Comparaison entre différents systèmes catalytiques de la dimérisation linéaire du butadiène.

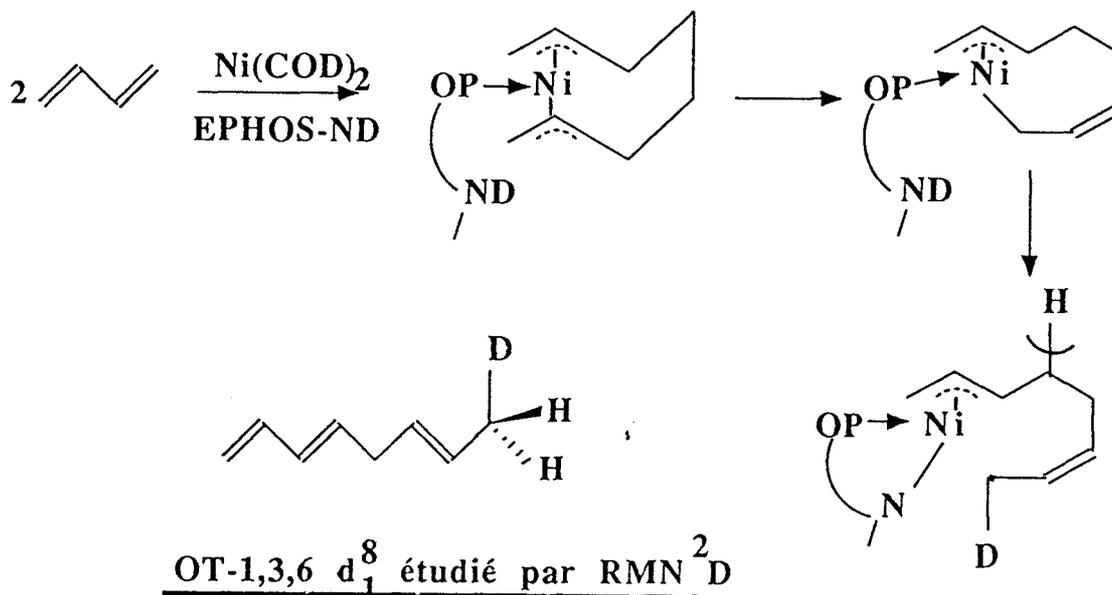
| Système catalytique | T°C | butadiène /Ni(0) | Conv. (%) | Temps | Sélectivité en OT-1,3,6 (%) | Ref. |
|---|-----|------------------|-----------|-------|-----------------------------|------|
| Ni(0)/EPHOS-NH | 40 | 950 | 90 | 35 mn | 92 | 68 |
| Ni(0)/PRONHOP | | 60 | 90 | 15 mn | 98 | |
| Ni(PPh ₃)Br ₂ EtOH (Pittman) | | 360 | 80 | 24 h | 99 | 35 |
| Ni(0)/POEt ₃ morpholine (Heimbach) | nd | 800 | 50 | nd | 90 | 34 |
|  Ni(0) (Richter) | 40 | nd | nd | 28 h | 70 | 37 |

b) Mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène

Les réactions de dimérisation linéaire du butadiène nécessitent l'utilisation d'un cocatalyseur donneur d'hydrogène (morpholine dans le cas du système

de Heimbach). Les coordinats AMP présentent l'avantage d'avoir à un bout de leur chaîne une espèce phosphorée susceptible de se coordiner avec le nickel en tant que ligand du type L et à l'autre bout, une fonction amine secondaire pouvant donner son hydrogène au cours de la réaction.

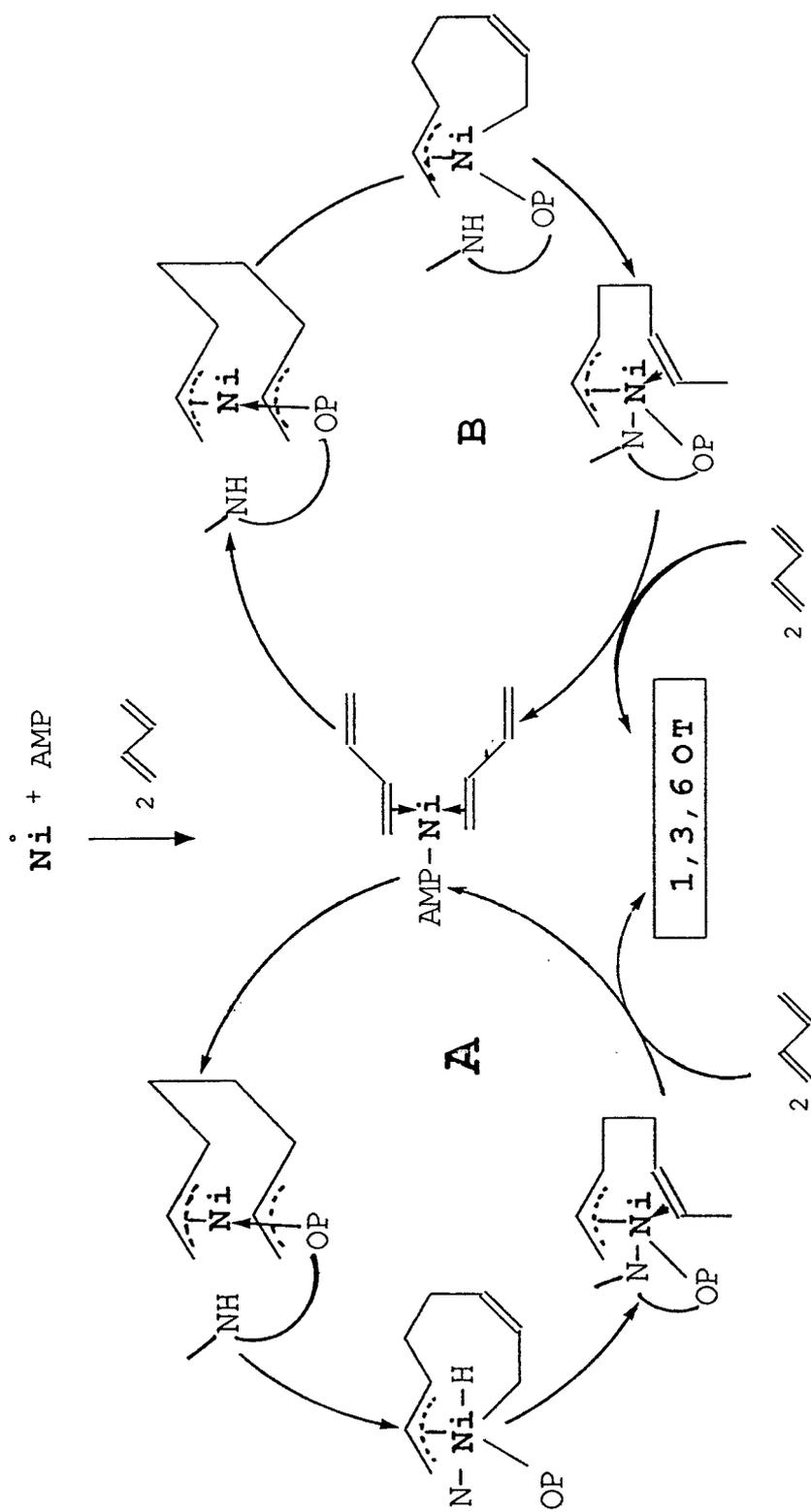
L'utilisation de molécules marquées au deutérium (69) a permis d'illustrer la participation de cet hydrogène dans la réaction (schéma 7).



SCHEMA 7: Utilisation du coordinat deutéré

A la suite de ce résultat, l'intervention de l'hydrogène de l'AMP semble formelle et cet hydrogène se retrouve sur le carbone 8 de l'octatriène-1,3,6.

Un mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène par le système catalytique Ni(o)/AMP a été proposé par A. Jean (69) (schéma 8).



SCHEMA 8: Mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène

Système catalytique: $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-EPHOS-NH}$

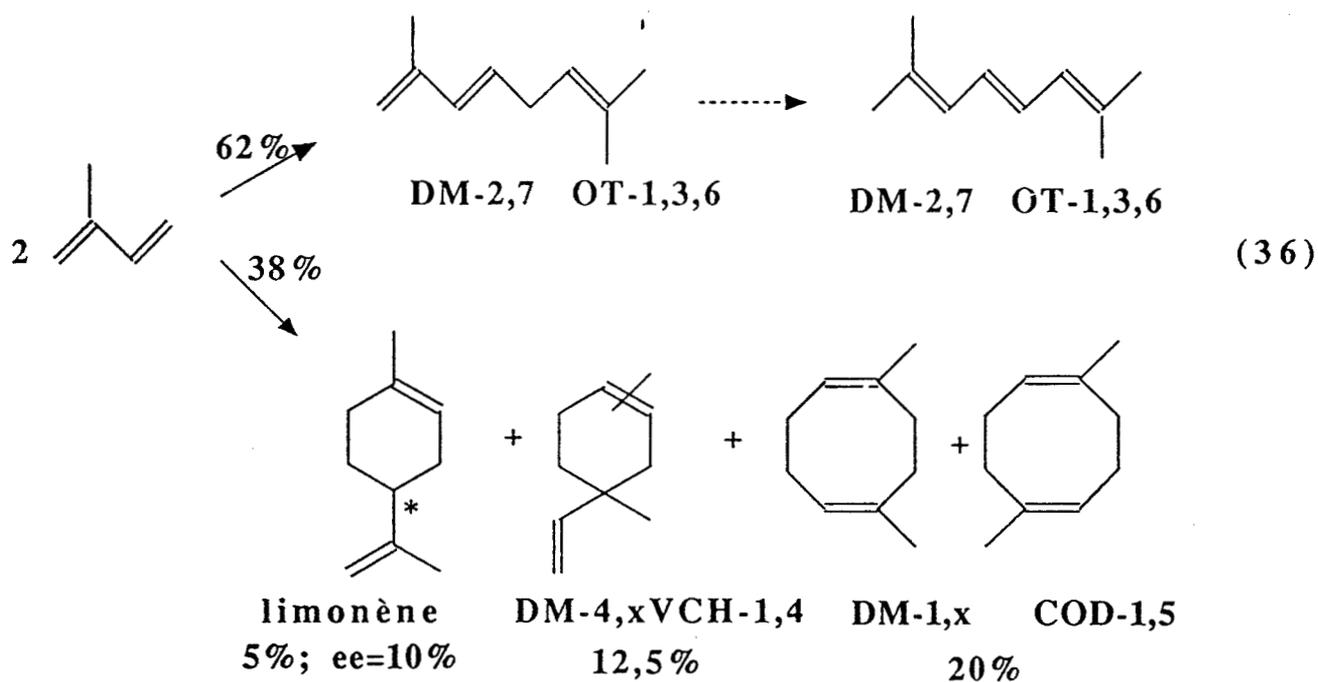
I - 5 - 3 - Dimérisation linéaire des butadiènes substitués

Avec le système catalytique Ni(o)/D-EPHOS-NH, nous avons étendu la réaction de dimérisation à d'autres diènes à savoir l'isoprène, le pipérylène et une série de diènes conjugués fonctionnalisés.

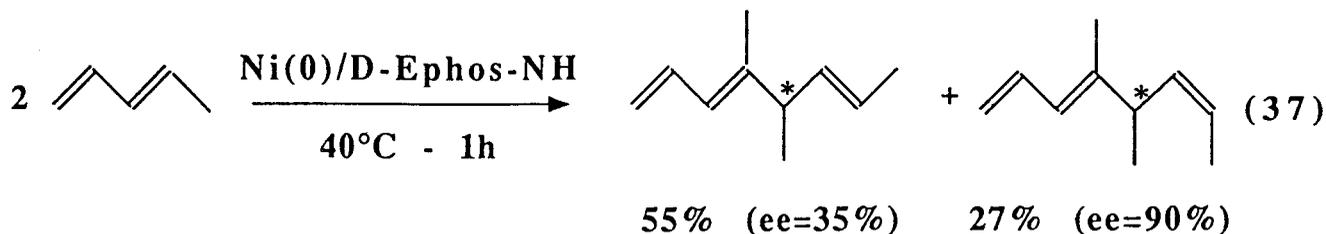
a) L'isoprène

La dimérisation de l'isoprène a été effectuée dans des conditions opératoires plus poussées que dans le cas du butadiène (68). Ces conditions sont les suivantes : T=60°C ; t = 6h ; Isoprène/Ni(o) = 100.

Malheureusement, la réaction n'est pas sélective et on obtient un mélange de dimères linéaires et cycliques (réaction 36).

b) Le pipérylène

La dimérisation linéaire du pentadiène-1,4 s'est avérée sélective au niveau du couplage tête-tête de deux molécules (réaction 37).



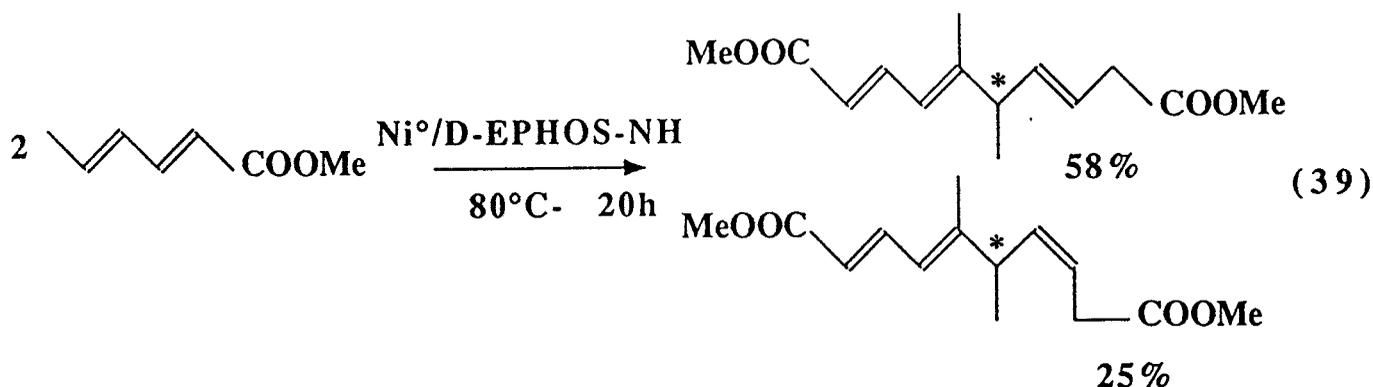
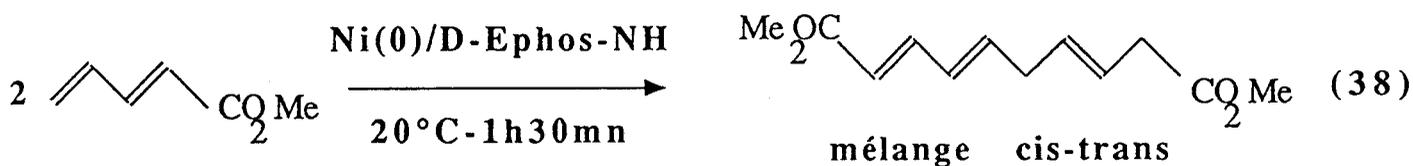
Après une heure de réaction, une isomérisation lente en DM-4,5 OT-2,4,6 (produit entièrement conjugué) débute.

Les puretés optiques des dimères du pipérylène ont été déterminées à la suite des travaux de J.F. Croizy (70). Il a utilisé des complexes chiraux à base de Lanthanides (73, 74, 75).

c) Les diènes conjugués fonctionnalisés

Une autre application consiste à utiliser le système catalytique de référence (Ni(COD)₂/D-Ephos-NH) dans les réactions d'oligomérisation linéaire de diènes conjugués fonctionnalisés (70). Les produits obtenus sont des polyènes linéaires fonctionnalisés (réaction 38).

Dans certains cas, les dimères finaux peuvent être chiraux (réaction 39).



A notre connaissance aucun autre système catalytique n'a permis la dimérisation linéaire de ce dernier diène.

I - 6 - CONCLUSION

Les réactions d'oligomérisation, de co-oligomérisation et de télomérisation du butadiène sont catalysées par une grande variété de complexes de métaux de transition. Elles permettent de former les liaisons C-C ou C-Y (Y = hétéroatome) et d'accéder ainsi à un grand nombre de composés organiques.

Le but de notre travail a été de synthétiser une série de nouveaux coordinats AMP présentant des propriétés électroniques et stériques différentes de celles de la D-Ephos-NH.

L'utilisation de ces coordinats dans la réaction de dimérisation linéaire du butadiène sur catalyseur au nickel fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans un troisième chapitre, nous avons réalisé la co-oligomérisation des diènes conjugués fonctionnalisés et du butadiène. Le système catalytique utilisé est du nickel(0) associé à des ligands-NH (AMP).

Avec ces mêmes systèmes catalytiques, nous présenterons dans le quatrième chapitre les résultats de la réaction de co-oligomérisation du butadiène et des oléfines fonctionnalisées.

CHAPITRE II
LES COORDINATS AMINOPHOSPHINITES ET
"ALKYLS-AMINOPHOSPHINITES"
EN DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE

II - 1 - SITUATION DU SUJET

La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par des complexes à base de nickel zérovalent, modifiés par des coordinats phosphines ou phosphites, nécessite la présence d'un cocatalyseur amine ou alcool (25).

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

Au laboratoire, on a synthétisé un nouveau type de coordinats combinant les deux caractéristiques mentionnées ci-dessus à savoir :

(1) La présence d'une espèce phosphorée susceptible de coordonner le nickel en tant que ligand du type L selon la classification de M.H. Green (76).

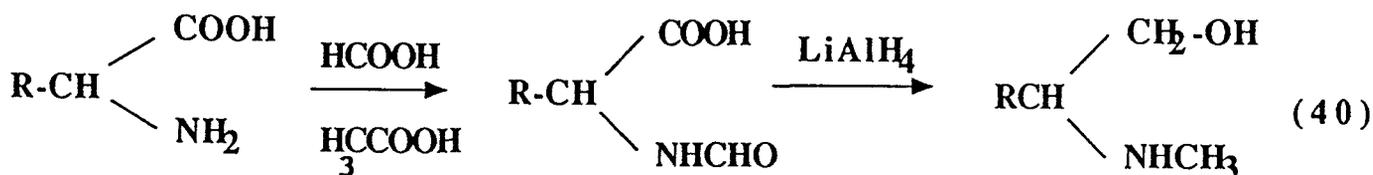
(2) La présence à l'autre bout de la chaîne d'une fonction amine secondaire susceptible de donner son hydrogène au cours de la réaction.

II - 2 - PRINCIPE DE SYNTHÈSE ET STRUCTURES DES COORDINATS

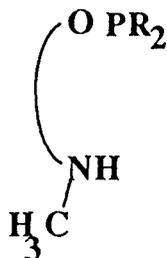
AMINOPHOSPHINITES

II - 2 - 1 - Principe de synthèse

Les précurseurs potentiels de ces coordinats sont des aminoalcools soit naturels, soit préparés par réaction des dérivés N-formylés d' α -aminoacides (77) (réaction 40).



Ces ligands ont la structure suivante :



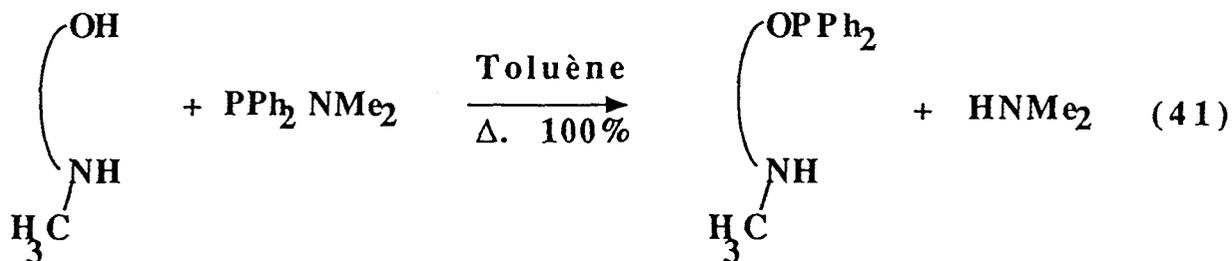
Les groupements R du phosphore trivalent peuvent être des phényles, des alkyles, des alkoxy...

Dans le cas où R=Phényle, les coordinats sont appelés aminophosphinites (AMP). Dans le second cas, les ligands correspondants ont été appelés "alkylaminophosphinites" (Alkyl-AMP). Nous avons pris la convention d'attribuer cette dernière appellation même dans le cas où R=alkoxy ou R=groupe intermédiaire entre un aryle et un alkyle.

(cas où R = méthylènenaphthyle). Un protocole détaillé de la synthèse de ces ligands est présenté dans la partie expérimentale.

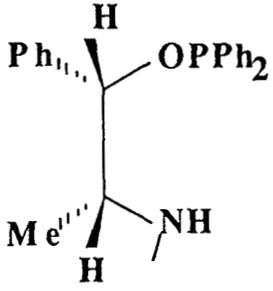
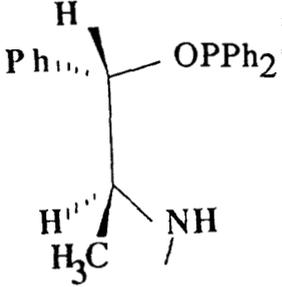
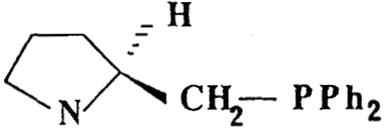
a) Les coordinats aminophosphinites (AMP)

Ces coordinats appelés ligands-NH ont été les plus étudiés par P. Denis (68). Ils sont synthétisés dans le toluène anhydre par action de la diméthylaminodiphénylphosphine sur un aminoalcool optiquement actif (réaction 41).



Ces coordinats sont préparés de manière quantitative avec une assez bonne pureté. Cependant l'analyse par RMN du ^{31}P fait souvent apparaître des traces d'impuretés. Elles correspondent à des produits d'oxydation qui ont pu être isolés par cristallisation dans du pentane à froid. Ces produits sont du type : $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{PR}_2$; $\delta(\text{P}-\text{O})=35,5\text{ppm}$; $\delta(\text{P}-\text{R})=-23,2\text{ppm}$ (R= phényle).

TABLEAU V : Différents ligands aminophosphinites(AMP) synthétisés

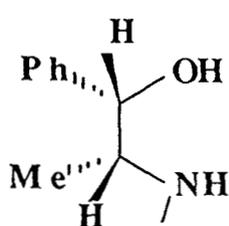
| COORDINAT | RMN ^{31}P |
|--|----------------------------|
|  <p><u>D-EPHOS-NH(1S,2R)</u></p> | $\delta(\text{P-O})=113,5$ |
|  <p><u>Ψ-EPHOS-NH(1S,2S)</u></p> | $\delta(\text{P-O})=111,8$ |
|  <p><u>S-PRONHOP</u></p> | $\delta(\text{P-O})=113,8$ |

Des ligands purs sont obtenus par chromatographie en phase liquide sur gel de silice (81).

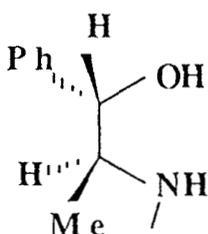
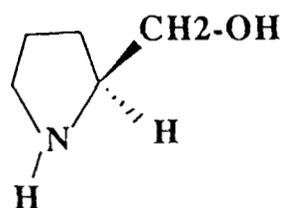
Etant donné le grand nombre d'aminoalcools précurseurs potentiels de ces coordinats, nous nous sommes limités à la famille des éphédrines et au prolinol.

La D-Ephédrine correspondant à la forme érythro (1S,2R), la ψ (pseudo)-Ephedrine correspondant à la forme thréo (1S,2S) et le (S)-Prolinol.

Les ligands correspondants sont respectivement la D-Ephos-NH (1S,2R), la (pseudo)- ψ -Ephos-NH (1S,2S) et la (S)-ProNHOP (tableau V).



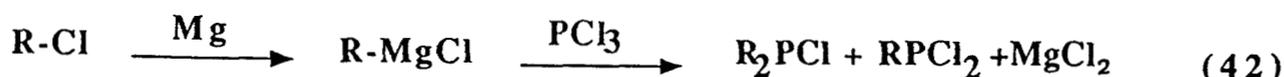
D-EPHEDRINE(1S,2R)

 ψ -EPHEDRINE(1S,2S)

PROLINOL(S)

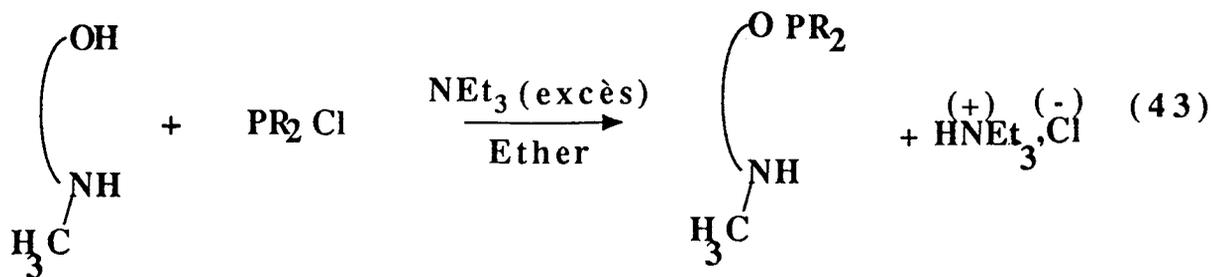
b) Les coordinats "alkyl-Aminophosphinites"

La synthèse de ces ligands s'effectue également en une seule étape par opposition d'une chlorodialkylphosphine et d'un aminoalcool naturel. Les chlorodialkylphosphines (agents de phosphinylation) ont été préparées au laboratoire. Leurs synthèses se font en deux étapes à partir de chlorures d'alkyles commerciaux (réaction 42).



Un mode opératoire détaillé figure dans la partie expérimentale.

La synthèse des ligands utilise le diéthyléther comme solvant et un excès de triéthylamine pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé (réaction 43).



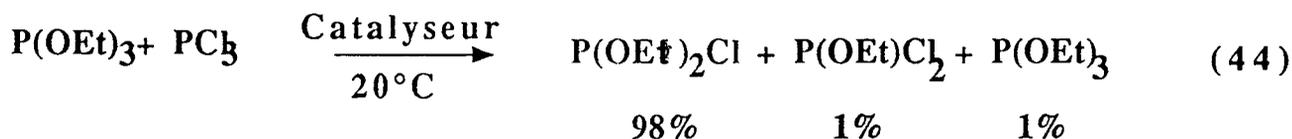
Les ligands sont obtenus de manière quantitative, sous forme relativement pure et peuvent être utilisés directement en catalyse après élimination des chlorures de triéthylamine formés.

Nous avons utilisé comme précurseurs de ces ligands, la D-Ephedrine (1S, 2R), la ψ -Ephedrine (1S, 2S) et le S-prolinol.

Nous avons synthétisé une variété de coordinats suivant la nature des radicaux liés au phosphore des chlorodialkylphosphines.

Ces radicaux sont : R=cyclopentyle (Cp) ; isopropyle (iPr), méthylène-naphthyle (m-naph) ; éthoxy (OEt) ; cyclohexyle (Cy).

Notons enfin que la chlorodicyclohexylphosphine est commerciale et que la chlorodiéthoxyphosphine a été préparée de façon différente des autres agents de phosphinylation (réaction 44).



Le tableau VI ci-dessous donne les différents coordinats "Alkyl-AMP" synthétisés ainsi que leurs caractéristiques en RMN du ^{31}P .

TABLEAU VI : Différents coordinats "Alkyl-AMP" synthétisés

| PRECURSEUR | COORDINAT | RMN ³¹ P |
|-----------------------------|---|---------------------|
| D-EPHEDRINE(1S,2R) | R=Cp: D-(Cp)-EPHOS-NH | $\delta(P-O)=143,2$ |
| | R=iPr: D-(iPr)-EPHOS-NH | //=156,1 |
| | R=méthylène-naphthyle: D-(m-naph)-EPHOS-NH | //=133,6 |
| | R=éthoxy: D-(OEt)-EPHOS-NH | //=144,3 |
| PSEUDO-EPHEDRINE (1S,2S) | R=Cp: Ψ -(Cp)-EPHOS-NH | //=140 |
| | R=(iPr): Ψ -(iPr)-EPHOS-NH | //=154,2 |
| S-PROLINOL | R=Cy: (Cy)-PRONHOP | //=146,6 |

Il faut tout de même noter que les coordinats synthétisés à partir de la pseudo-Ephedrine nécessitent plus de solvant et un temps de réaction plus long.

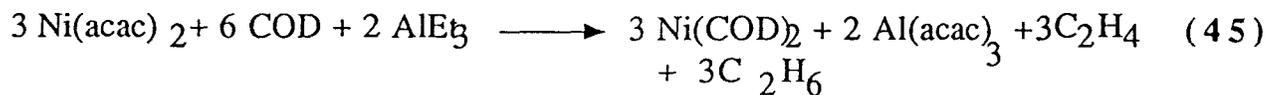
Les autres caractéristiques RMN (¹H et ¹³C) de tous les ligands AMP et "Alkyl-AMP" figurent dans l'annexe 1.

II - 3 - DIMERISATION DU BUTADIENE SUR CATALYSEUR AU NICKEL

II - 3 - 1 - Coordinats dérivant de la D-Ephedrine et du (S)-Prolinol

a) Le système catalytique

Le catalyseur utilisé est un complexe du nickel zérovalent généré à partir du bis(cyclooctadiène-1,5)-nickel obtenu selon la méthode de Shunn (84) (réaction 45).

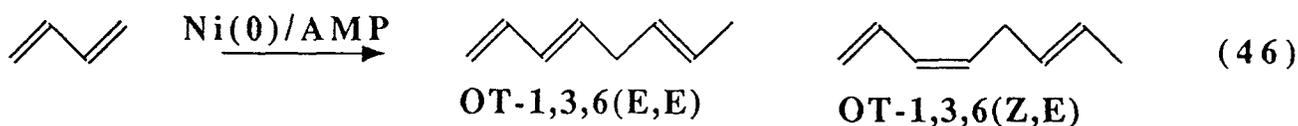


Toutes les réactions de dimérisation du butadiène-1,3 ont été effectuées en présence de nickel zérovalent et d'une quantité équivalente de coordinat NH.

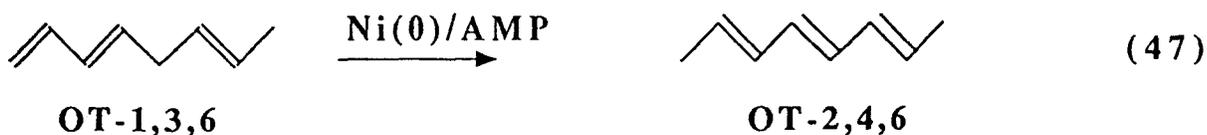
Le choix a été fait sur le butadiène car c'est un diène très réactif, peu coûteux et tous ses oligomères (linéaires ou cycliques) sont connus et facilement analysables par CPG.

b) Résultats

La réaction de dimérisation du butadiène par le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{AMP}$ (ou "Alkyl-AMP") conduit à un mélange d'octatriènes-1,3,6 (E,E) et (Z,E) (réaction 46).



A la fin de la réaction, l'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 a lieu (Produit entièrement conjugué et donc plus stable thermodynamiquement) (réaction 47).



Tous les tests catalytiques ont été effectués selon le protocole décrit dans la partie expérimentale. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Butadiène : Ligand NH : Ni(COD)₂

t = 40°C

80

1

1

Ni(COD)₂ = ligandNH = 0,4mmole

Butadiène = 32mmole

Etalon = Heptane = 2g

Solvant = Toluène = 8cm³

Les résultats obtenus dans les différents essais effectués figurent dans le tableau VII.

c) Analyse des résultats

Une première vue sur le tableau des résultats nous mène aux constatations suivantes :

- La cinétique de la réaction de dimérisation linéaire du butadiène par le système catalytique Ni(o)/ligandNH est très rapide comparativement aux réactions mettant en jeu des cocatalyseurs alcools ou amines (78,79,80).

- Tous les systèmes catalytiques mettant en jeu les coordinats NH sont isomérisants sauf la (S)-PronHOP (entrée 2) et la D-(OEt)-Ephos-NH (entrée 6).

- Dans le cas du coordinat (Cy)-PronHOP (entrée 7), la réaction a été effectuée à 60°C car le système catalytique relatif à ce coordinat a montré une très faible activité à 40°C.

TABLEAU VII : Dimérisation linéaire du butadiène à 40°C

Ligand-NH/Ni(COD)₂/Butadiène

1 1 80

| entrée | système catalytique | temps (mn) | conversion (%) | OT-1,3,6 | OT-2,4,6 | (i) cyclo-dimères |
|------------|-----------------------------------|------------|----------------|----------|----------|-------------------|
| 1 | Ni(0)/ D-EPHOS-NH | 10 | 90 | 94,4 | - | 5,6 |
| | | 12 | 95 | 89,4 | 5,2 | 4,2 |
| | | 20 | 100 | - | 87,7 | 4,6 |
| 2 | Ni(0)/ S-PRONHOP | 10 | 90 | 98,4 | - | 1,5 |
| | | 15 | 95 | 98,5 | - | 1,6 |
| | | 30 | 100 | 90,5 | 6,5 | 1,5 |
| 3 | Ni(0)/D-(cp)- EPHOS-NH | 10 | 64,5 | 85 | - | 14,9 |
| | | 20 | 92 | 82,7 | 2,8 | 14,9 |
| | | 30 | 100 | 2,5 | 82,5 | 14,5 |
| 4 | Ni(0)/ D-(m.naph)- EPHOS-NH | 40 | 86 | 100 | - | - |
| | | 70 | 98 | 82 | 18 | - |
| | | 90 | 100 | 67 | 33 | - |
| | | 135 | | 2 | 98 | - |
| 5 | Ni(0)/D-(iPr) EPHOS-NH | 30 | 58 | 94 | - | - |
| | | 60 | 84 | 74 | 18,4 | - |
| | | 90 | 98 | 1,9 | 82,4 | - |
| (ii) 6 | Ni(0)/ D-(OEt)- EPHOS-NH | 60 | 60 | 95,6 | - | 6,6 |
| | | 90 | 79 | 95,4 | - | 8 |
| | | 180 | 100 | 95,7 | - | 10,1 |
| (iii) 7 | Ni(0)/ (Cy)-PRONHOP | 15 | 67 | 98,2 | - | 1,7 |
| | | 30 | 98 | 67,2 | 30,4 | 2,4 |
| | | 45 | 100 | 31,6 | 64,7 | 3 |

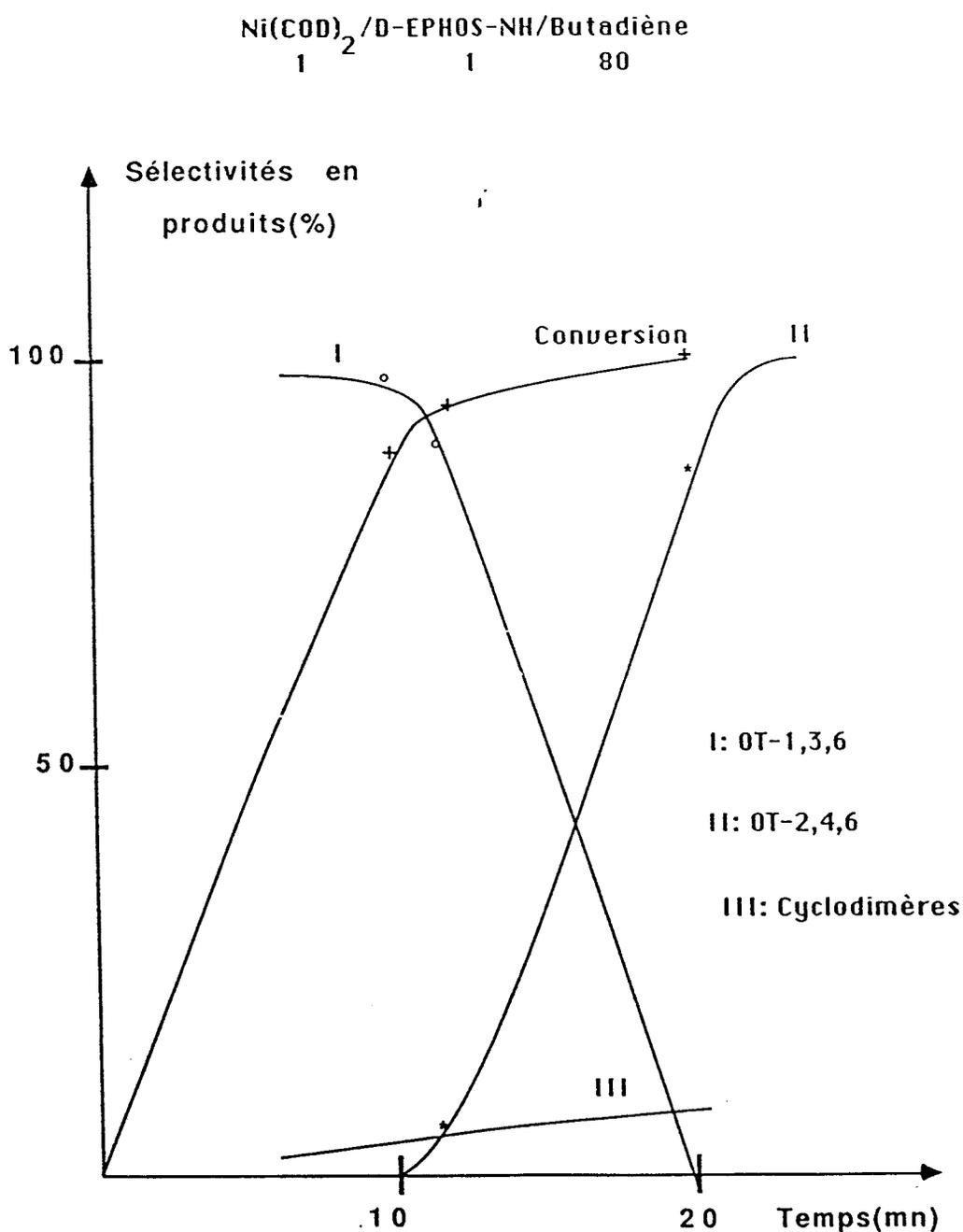
(i) : VCH-1,4 + COD-1,5 ; (ii): Cyclodimère=COD uniquement ; (iii):T= 60°C

- Le système catalytique Ni(o)/D-Ephos-NH (entrée 1) est le plus rapide de toute la série des systèmes mettant en jeu les différents ligands NH.

Il est très isomérisant. En effet, après consommation totale du butadiène, les OT-1,3,6 s'isomérisent totalement en OT-2,4,6 : à partir d'une même réaction, on peut obtenir l'un ou l'autre des octatriènes.

La figure 1 montre l'évolution de la conversion en butadiène et des sélectivités en octatriènes formés (courbes I et II). La courbe III est relative à la formation des cyclodimères du butadiène (VCH-1,4 ; COD-1,5 ; DVCB-1,2).

Figure 1: Dimérisation du butadiène linéaire à 40°C



d) Discussion

Dans ce paragraphe, nous allons faire une étude comparative des différents systèmes catalytiques testés.

La figure 2 donne l'évolution de la conversion du butadiène au cours du temps de la réaction de dimérisation linéaire avec les différents catalyseurs utilisant les coordinats AMP et "Alkyl-AMP".

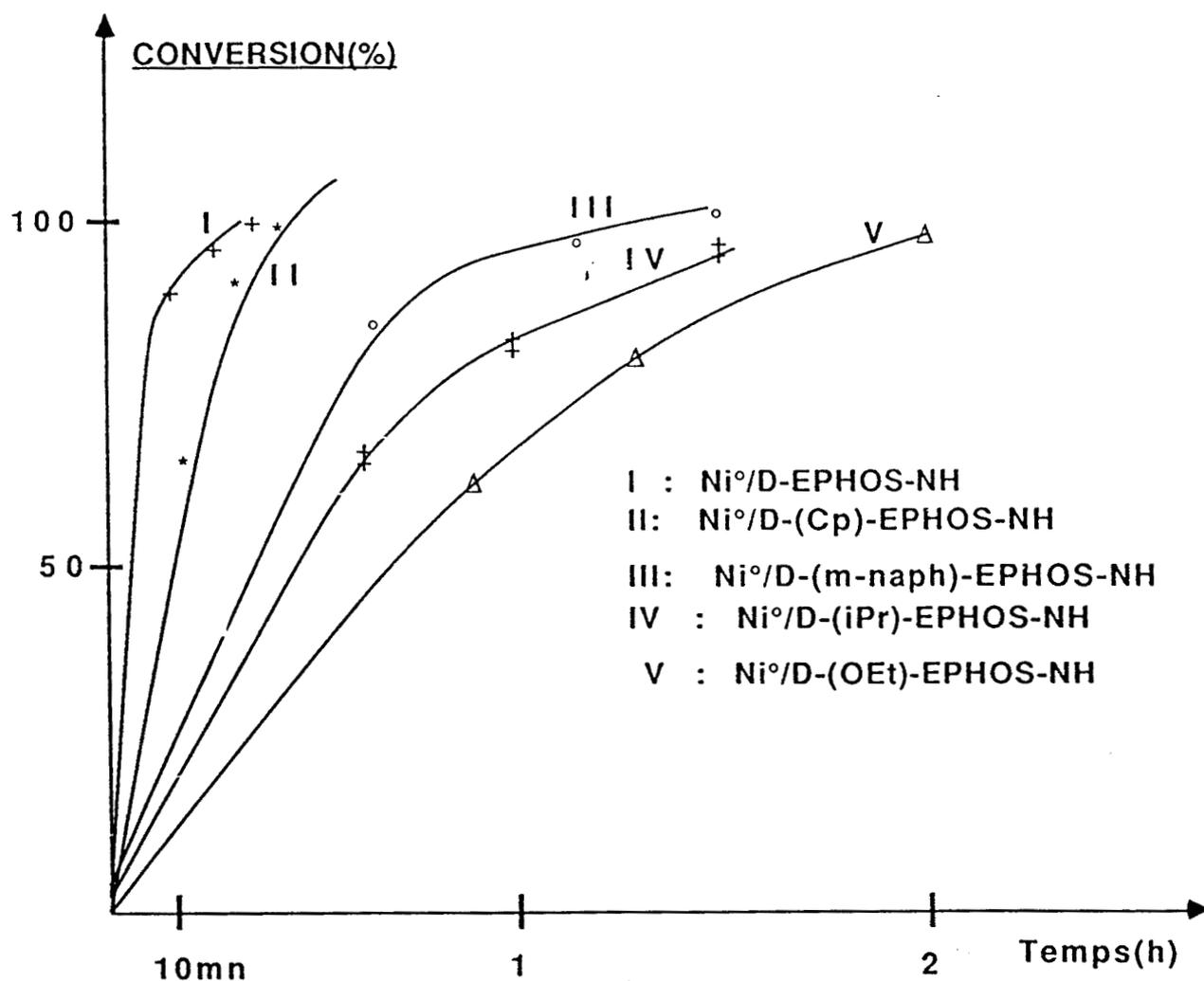


Figure 2 : Comparaison des activités des différents systèmes catalytiques Ni(COD)₂/Alkyls-AMP à 40°C.

Ceci nous a permis de déterminer la performance des différents systèmes catalytiques (tableau VIII).

Cette activité catalytique est exprimée par la fréquence de rotation qui est par définition le rapport du nombre de moles de substrat transformé par mole de catalyseur par unité de temps.

TABLEAU VIII: Activités catalytiques des systèmes Ni(0)/Ligands-NH. T=40°C

Ni(COD)₂ : Ligand-NH : Butadiène
1 1 80

| SYSTEME CATALYTIQUE | FREQUENCE DE ROTATION(h) ⁻¹ |
|------------------------------|--|
| Ni(0)/D-EPHOS-NH | 1500 |
| Ni(0)/D-(Cp)-EPHOS-NH | 600 |
| Ni(0)/D-(m-naph) EPHOS-NH | 200 |
| Ni(0)/D-(iPr)-EPHOS-NH | 120 |
| Ni(0)/D-(OEt)-EPHOS-NH | 69 |

Ces résultats nous permettent de voir clairement que le ligand D-Ephos-NH (1S,2R) possède une réactivité nettement supérieure aux autres coordinats NH.

Rappelons que la dimérisation linéaire du butadiène passe en un premier temps par une forme bis(π -allyl)-nickel (complexe I) qui se réarrange en un intermédiaire (σ, π allyl)-nickel (complexe II).

C'est ce dernier qui conduit aux OT-1,3,6 (69) (schéma 9).

1) Le ligand D-(Cp)-Ephos-NH (entrée 3)

Le système catalytique relatif à ce coordinat est un peu moins actif que le système de référence, cependant il reste très isomérisant.

Le groupe cyclopentyle étant plus basique que le phényle, le caractère π accepteur du coordinat D-(Cp)-Ephos-NH est plus faible par rapport à celui du ligand D-Ephos-NH. L'intermédiaire bis(π -allyl)-nickel (I), se formera plus rapidement dans le cas de ce dernier et par conséquent la cinétique de la formation des OT-1,3,6 sera plus grande.

En ce qui concerne les effets stériques, les groupes phényles sont des molécules planes. Ils se placent dans des plans parallèles de façon à ne pas gêner l'association de deux molécules de butadiène autour du nickel.

Les radicaux cyclopentyles présentent une conformation enveloppe (quatre carbones coplanaires). On pourrait envisager une légère gêne stérique lors de l'association des molécules du butadiène. Elle est due à l'hydrogène lié au cinquième carbone non coplanaire. Cet encombrement stérique est faible et n'aurait pas une grande influence sur la cinétique de la réaction.

Donc les effets électroniques et stériques expliquent bien la différence entre le système catalytique Ni⁰D-(Cp)-Ephos-NH et le système de référence.

2) Le coordinat D-(m-naph)-Ephos-NH (entrée 4)

On obtient de manière analogue aux systèmes précédents les OT-1,3,6 avec une bonne sélectivité (S=100% -conv. : 86%) mais avec un temps de réaction lent (40min.). Par contre, l'isomérisation des OT-1,3,6 en OT-2,4,6 est considérablement ralentie. Il faut deux heures pour obtenir 98% d'OT-2,4,6.

Il faut noter tout de même que ce système catalytique ne conduit pas aux cyclodimères du butadiène.

Le système Ni(o)/D-(m-naph)-Ephos-NH a une activité catalytique plus faible que le système de référence.

L'effet électroattracteur des groupements naphthyles est similaire à celui des groupements phényles ; mais la présence des méthylènes entre le phosphore et les radicaux naphthyles entraîne une diminution de cet effet attracteur et par conséquent la vitesse de formation du bis(π -allyl)-nickel (complexe I) décroît. Dans le cas de ce coordinat, les effets électroniques n'ont pas une grande influence sur la cinétique de la réaction ; mais ce sont les effets stériques qui sont la cause majeure de la chute de l'activité du système catalytique en question. En effet, l'apparition de gênes stériques entre les hydrogènes du groupement méthylène et les hydrogènes du butadiène rend l'association des molécules du substrat autour du nickel plus difficile. Dans le cas de la D-Ephos-NH, il n'y a pas d'interactions stériques défavorables.

3) Le coordinat D-(iPr)-Ephos-NH (entrée 5)

En utilisant ce ligand, la cinétique de la réaction décroît d'un facteur important. Un raisonnement analogue au précédent se basant sur les effets électroniques et stériques créés par les groupements isopropyles permettra de fournir une explication.

Le groupement isopropyle a une basicité analogue au groupe cyclopentyle.

Le caractère π accepteur du ligand est plus faible que celui de la D-Ephos-NH et par conséquent la forme bis(π -allyl)-nickel (complexe I) sera favorisée avec ce dernier.

L'autre paramètre qui influence considérablement la vitesse de la réaction est le caractère stérique des radicaux isopropyles liés au phosphore du coordinat en question. Rappelons que ces gênes stériques n'existent pratiquement pas dans le cas des cyclopentyles. Ces gênes stériques sont importantes dans le cas du ligand (iPr)-Ephos-NH. L'association de deux molécules de butadiène autour du nickel se fera plus difficilement, ce qui se repèrait sur la cinétique de la réaction.

4) Le coordinat D-(OEt)-Ephos-NH (entrée 6)

Ce ligand associé au nickel zérovalent constitue le système catalytique le moins actif dans la réaction de dimérisation linéaire du butadiène à 40°C.

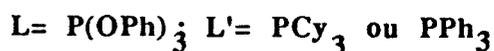
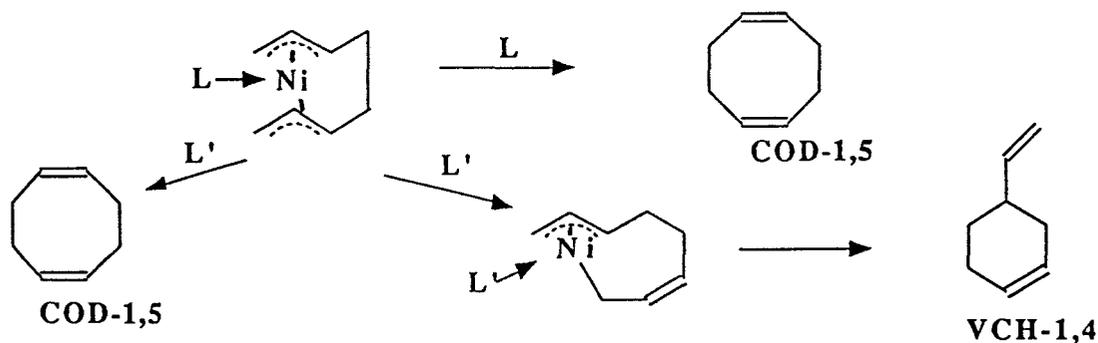
Cette faible activité est due au caractère électroattracteur du coordinat en question. On est en présence d'un phosphite de structure $ROP(OC_2H_5)_2$. Le phosphore étant lié à trois atomes d'oxygène, la rétrodonation du nickel dans ses orbitales d vides est très favorisée. Ceci stabilise fortement le complexe bis-(π allyl)-nickel (complexe I) et par suite défavorise son réarrangement en la forme (σ, π allyl)-nickel (complexe II)

Les OT-1,3,6 sont par conséquent obtenus avec une cinétique faible.

Des remarques similaires concernant l'influence du type de coordinat sur l'obtention de l'un ou l'autre des intermédiaires (complexe I ou II) ont été avancées par Wilke (55) dans le cadre de la réaction de cyclodimérisation du butadiène.

Dans ce contexte, le COD-1,5 est formé à partir du complexe I et le VCH-1,4 est issu du complexe II.

Quand le coordinat utilisé est un phosphite ($P(OPh)_3$ par exemple), la sélectivité en COD-1,5 est de 96%. En présence d'un ligand à caractère basique très important (PCy_3 par exemple), les proportions VCH/COD sont sensiblement les mêmes.



Rappelons que dans le cas du coordinat D-(OEt)-Ephos-NH, le COD-1,5 a été obtenu en tant que seul cyclodimère (entrée 6).

Ceci semble donc être à l'origine du fait que les coordinats qui possèdent un caractère accepteur très important (ce qui est le cas de la D-(OEt)-Ephos-NH) favorisent le complexe I et par conséquent diminuent la probabilité d'existence de la forme II, la seule responsable de la formation ultérieure du dimère linéaire.

5) Le ligand (Cy)-ProNHOP (entrée 7)

Notons que la réaction a été effectuée à 60°C car le système catalytique relatif à ce ligand a montré une faible activité à la température 40°C.

Le caractère π accepteur de ce coordinat est nettement diminué du fait de la grande basicité des groupements cyclohexyles. Le couplage oxydant de deux molécules de butadiène conduisant à l'intermédiaire bis(π -allyl)-nickel (complexe I) aura lieu mais avec une cinétique plus faible que lorsqu'on utilise les autres coordinats alkyl-AMP beaucoup moins basiques.

Il faut signaler aussi que l'encombrement stérique important dû aux groupements cyclohexyles contribue à la chute de l'activité du système catalytique en question.

6) Le système catalytique Ni(COD)₂/ProNHOP (entrée 2)

Le ligand ProNHOP est moins performant que la D-Ephos-NH. Les effets électroniques n'ont vraisemblablement pas d'influence sur la cinétique de la réaction. En effet, la substitution au niveau du phosphore de chacun de ces deux coordinats est pratiquement la même.

Le ralentissement de la réactivité est probablement dû à la tension particulière du coordinat ProNHOP qui possède une structure différente de celle de la D-Ephos-NH.

Cette comparaison séparée de chacun des systèmes catalytiques Ni(o)/"Alkyl-AMP" avec le système de référence nous a permis de constater que la cinétique de la réaction de dimérisation linéaire du butadiène est nettement influencée par les contraintes stériques et la nature électronique des groupements liés au phosphore du coordinat. On peut classer les activités catalytiques dans l'ordre décroissant suivant :

D-Ephos-NH > ProNHOP > D-(Cp)-Ephos-NH > D-(m-naph)-Ephos-NH
 > D-(iPr)-Ephos-NH >> D-(OEt)-Ephos-NH >>> Cy-ProNHOP

Nous avons vu aussi que la vitesse de la réaction varie dans le même sens que le caractère π -accepteur du coordinat. Cette acidité π décroît dans le sens :

Ethoxy >> Phényle > méthylène-naphthyle > cyclopentyle
 > Isopropyle > cyclohexyle

Le groupement éthoxy (OC_2H_5) reste un cas particulier que nous avons eu l'occasion d'examiner plus haut.

Les résultats obtenus avec le coordinat (cyclohexyle)-ProNHOP (coordinat le plus basique de toute la série des ligands NH) fournissent une justification formelle à ces constatations.

En ce qui concerne les gênes stériques, seuls les coordinats D-(iPr)-Ephos-NH et D-(m-naph)-Ephos-NH engendrent des encombrements stériques défavorisant le couplage de deux molécules du butadiène autour de l'entité Ni(o)/Ligand-NH.

II - 3 - 2 - Coordinats AMP et "Alkyl-AMP" dérivant de la pseudo-Ephedrine (1S,2S)

a) Résultats des tests catalytiques

La dimérisation du butadiène a été effectuée sur catalyseur au nickel zérovalent coordonné par les ligands-NH en question. Les coordinats utilisés sont la ψ -Ephos-NH, la ψ -(Cp)-Ephos-NH et la ψ -(iPr)-Ephos-NH.

Dans le cas de la ψ -Ephos-NH, nous avons effectué la réaction à 60°C avec un rapport de butadiène/Nickel=100. Pour les deux autres coordinats, les tests catalytiques ont été effectués à 60°C et pour un rapport butadiène/nickel égal à 100.

Les résultats sont présentés dans le tableaux IX.

TABLEAU IX : Dimérisation du butadiène
Système catalytique:
Ni(COD)₂/Pseudo-(+)-EPHOS-NH(1S,2S)
(R=Ph;Cp;iPr)

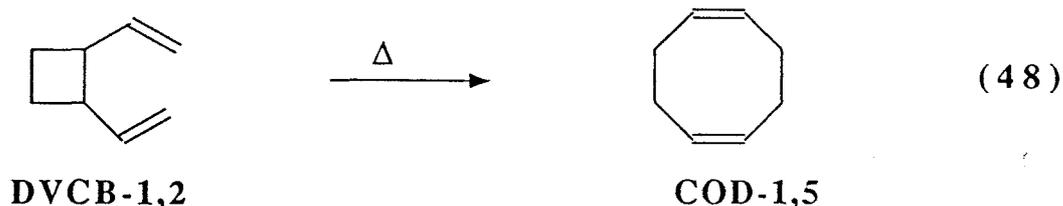
| Entrée | Ligand-NH et tempér. (°C) | Temps (mn) | Conversion (%) | OT-1,3,6 | OT-2,4,6 | VCH-1,4 | COD 1,5 | DVCB 1,2 |
|--------|---------------------------------|------------|----------------|----------|----------|---------|---------|----------|
| 1 | ψ -EphosNH 40 | 1140 | 90 | 1,5 | - | 38,5 | 52,5 | 2 |
| 2 | ψ -EphosNH 60 | 5 | 20,4 | 10,3 | - | 18,7 | 48,9 | 22,1 |
| | | 30 | 69,7 | 13,1 | - | 23,9 | 35,1 | 27,8 |
| | | 60 | 92,2 | 17,8 | - | 27 | 25,3 | 29,8 |
| | | 120 | 98 | 15,9 | 2,6 | 37,2 | 34,8 | 9,3 |
| | | 300 | 99 | 0,2 | 18,1 | 39,8 | 41,1 | 0,3 |
| 3 | ψ -(Cp)- EphosNH 60 | 10 | 16 | 36,7 | - | 19,7 | 18 | 25 |
| | | 30 | 59 | 34,5 | - | 19 | 23 | 23 |
| | | 60 | 90 | 33,8 | 2 | 22,3 | 28,3 | 13,5 |
| | | 90 | 95 | 15 | 15 | 26 | 43 | - |
| | | 120 | 100 | - | 29 | 30 | 41 | - |
| 4 | ψ -(iPr)- EphosNH 60 | 60 | 85 | 38,1 | - | 17,6 | 18,8 | 25,6 |
| | | 120 | 96 | 37,8 | - | 21,6 | 23 | 17,6 |
| | | 180 | 100 | - | 37 | 23,8 | 38,3 | - |

b) Analyse des résultats

En utilisant le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\psi\text{-Ephos-NH}$ dans la dimérisation du butadiène à 40°C , les résultats furent surprenants pour un ligand NH (entrée 1). On constate une conversion très lente du butadiène. Les produits obtenus majoritairement sont les cyclodimères du butadiène (COD-1,5 ; VCH-1,4 ; DVCB-1,2).

A 60°C (entrée 2), la dimérisation conduit à 20% de dimères linéaires et 80% de cyclodimères. Le ligand $\psi\text{-Ephos-NH}$ a donc un comportement analogue aux coordinats aminophosphinephosphinites bidentates (type Ephos). P. Denis (68) avait cyclodimérisé le butadiène sur catalyseur au nickel zérovalent modifié par ces coordinats AMPP. Les cyclodimères formés étaient le COD-1,5 et le VCH-1,4 chiral.

On remarque qu'après une heure de réaction (conv. = 90%), le DVCB-1,2 (S=30%) se transforme en COD-1,5 et VCH-1,4 selon un réarrangement de COPE (42, 12) (réaction 48).



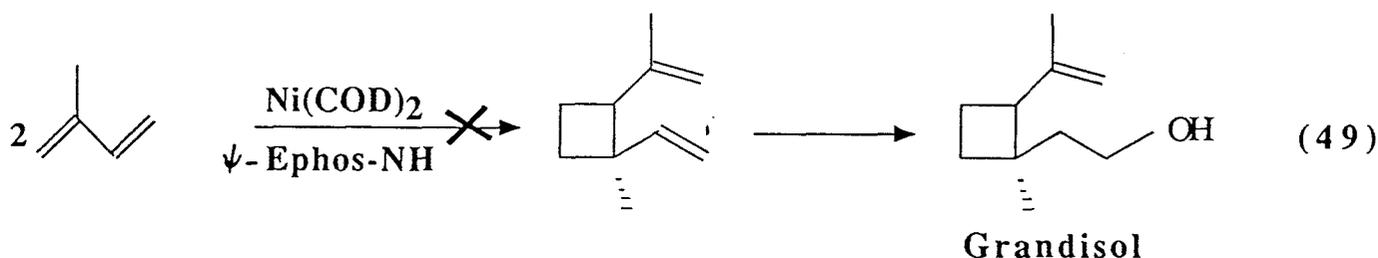
Les mêmes constatations peuvent être faites avec les deux autres systèmes catalytiques. En effet, lorsqu'on utilise les coordinats $\psi\text{-(Cp)-Ephos-NH}$ (entrée 3) et $\psi\text{-(iPr)-Ephos-NH}$ (entrée 4), la réaction n'est pas sélective et on obtient un mélange de dimères linéaires et de cyclodimères. De même, après une heure de réaction, le DVCB-1,2 se réarrange en COD-1,5 et en VCH-1,4.

Suite à ces résultats, il apparaît que la fonction NH du coordinat ne joue que très partiellement son rôle. Le fait de changer la configuration du carbone 2

du ligand donne au système catalytique une conformation défavorable qui éloignerait la fonction NH de la sphère de coordination du nickel. Ceci est suffisant pour modifier les résultats de la réaction.

Cependant, malgré la non sélectivité en produits, ce système catalytique reste important car pour un taux de conversion élevé (90%) le DVCB-1,2 est obtenu avec une bonne sélectivité ($S=30\%$). Si le même phénomène se produisait dans le cas de l'isoprène, on pourrait espérer la synthèse du cyclodimère analogue au DVCB-1,2. Ce produit peut être utilisé comme précurseur du grandisol (17,18).

Malheureusement, la dimérisation de l'isoprène sur le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2 / \psi\text{-Ephos-NH}$ n'aboutit à aucun produit et l'isoprène reste inchangé quelques soient les conditions opératoires (réaction 49).



c) Hypothèse mécanistique

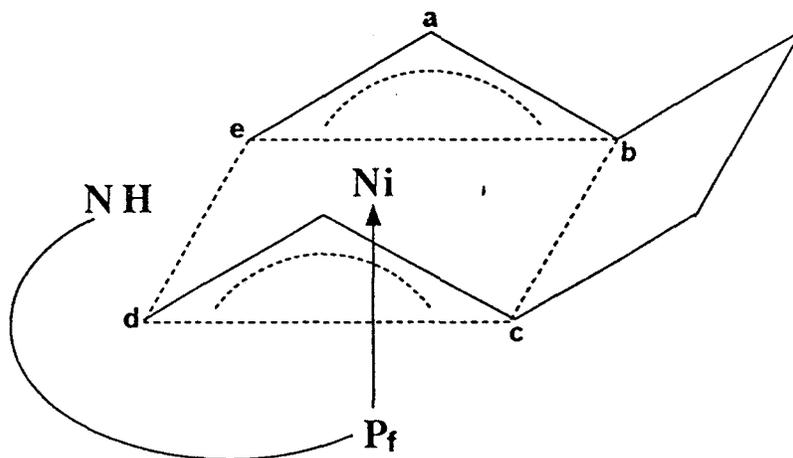
Les deux systèmes catalytiques à base de nickel zérovalent et utilisant la D-Ephedrine et la pseudoEphedrine comme précurseurs de coordinats AMP orientent la réaction de dimérisation du butadiène vers des produits différents. Nous avons essayé à plusieurs reprises d'isoler les intermédiaires relatifs à chacun des deux systèmes catalytiques mais malheureusement les résultats de ces tentatives ont été négatifs.

Pour expliquer cette différence de comportement des deux systèmes catalytiques, nous avons eu recours à des modèles moléculaires (Dreiding). Les modélisations qui vont suivre nous ont fourni des explications valables mais ne prétendent pas décrire les mécanismes réels.

Les ligands D-Ephos-NH et ψ -Ephos-NH diffèrent par la configuration du carbone 2. Dans le premier cas elle est (R) et dans le second cas, elle est (S). Il y aurait donc une gêne stérique du méthyle du carbone 2 dans la configuration 2S (cas de la ψ -Ephos-NH).

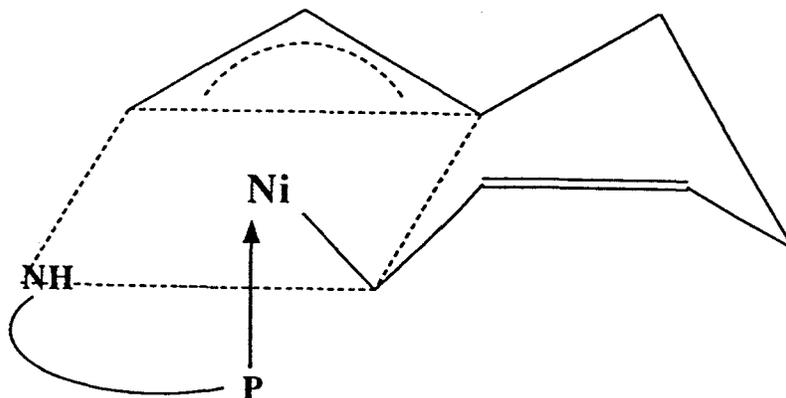
Dans le ligand seul, aucune gêne stérique n'est observée. C'est en examinant un intermédiaire catalytique qu'on peut tenter une explication. Ce modèle d'intermédiaire est basé sur un complexe plan carré (12) centré sur le nickel.

Dans l'intermédiaire bis(π -allyl)-nickel syn (schéma 10), mettons les deux π -allyles sur les positions (e,b) et (c,d). Le phosphore du ligand prend la position f.



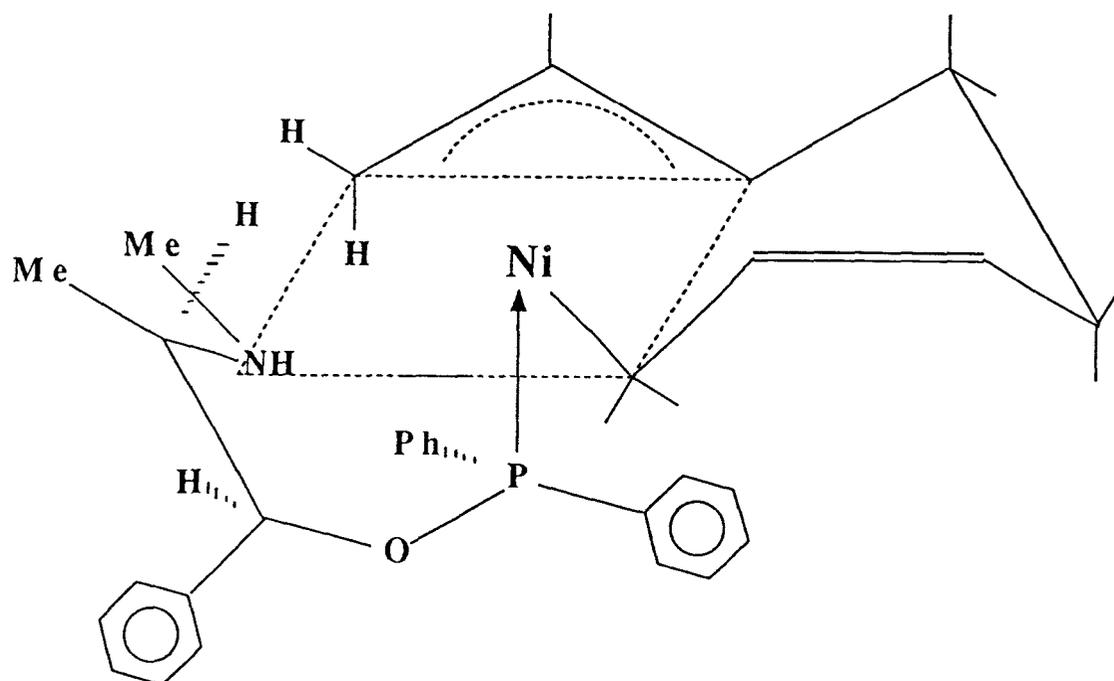
SCHEMA 10 : bis-(π -allyl)-Ni- AMP ; intermédiaire possible.

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 (schéma 11).



SCHEMA 11 : (σ , π allyl)-Ni-AMP ; intermédiaire possible.

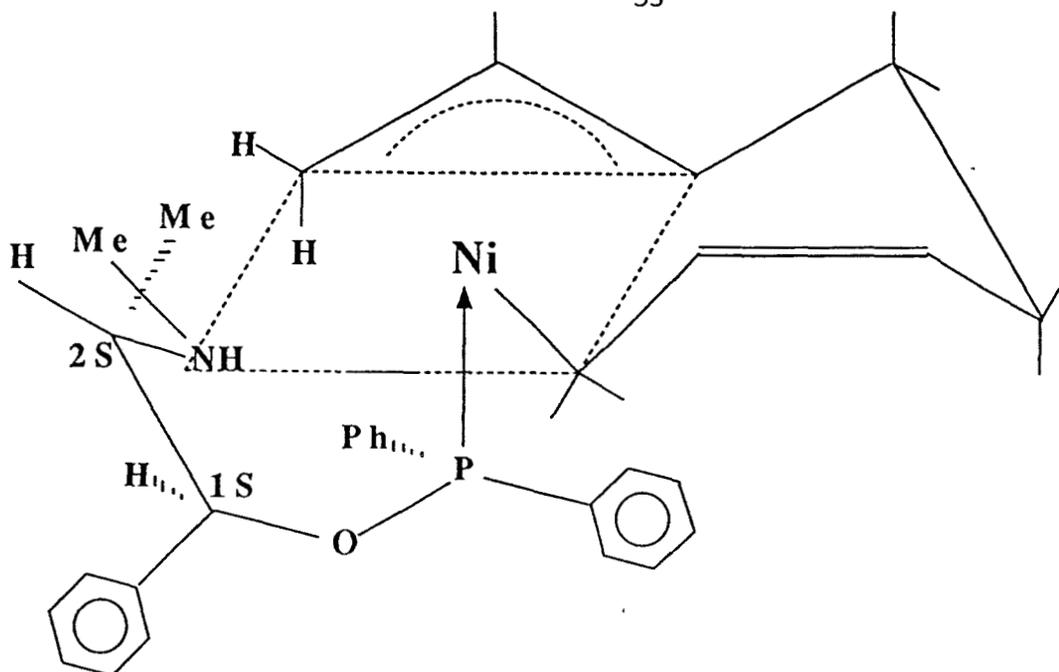
Avec le ligand D-Ephos-NH (1S,2R), la structure détaillée de l'intermédiaire (σ , π allyl)-nickel-(D-Ephos-NH) est : (schéma 12)



SCHEMA12 : Complexe(σ , π allyl)-Ni-(D-Ephos-NH)

Dans cette représentation, le méthyle du carbone2 est rejeté vers l'extérieur du complexe. Il n'y a aucune gêne stérique qui empêcherait la fonction NH de rester à proximité du nickel. Par conséquent, son hydrogène peut être facilement libéré et les dimères linéaires sont obtenus.

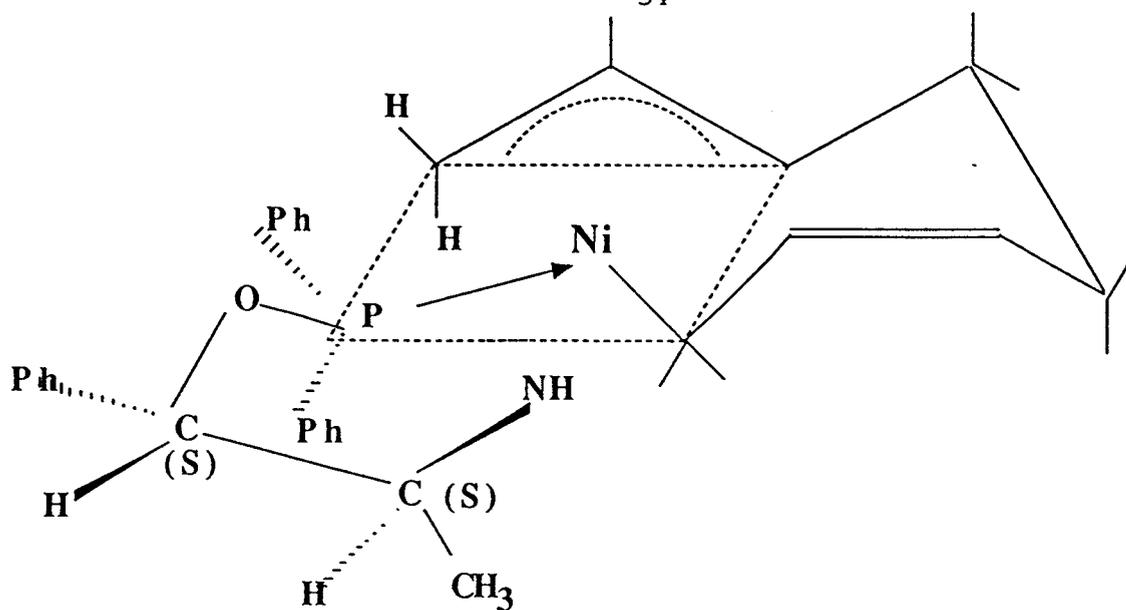
Dans le cas du complexe (σ , π allyl)-Ni-(ψ -Ephos-NH) (1S,2S) (schéma 13) le changement de la configuration du carbone2 entraîne des interactions entre le méthyle lié à ce carbone et l'un des hydrogènes de la (π -allyl)-nickel (position \ominus). Ceci empêcherait l'azote de s'approcher convenablement du nickel et par conséquent de donner son hydrogène. Le ligand se comporte comme un phosphinite et la cyclodimérisation devient prépondérante.



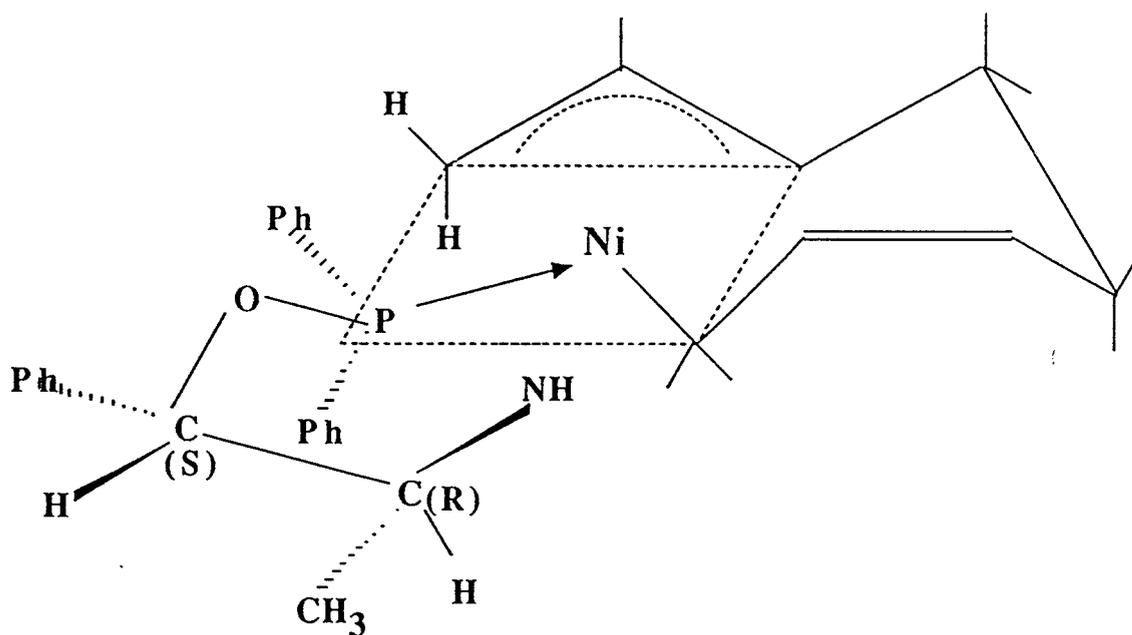
SCHEMA 13: Complexe (σ, Π allyl)-Ni-(pseudo-Ephos-NH(1S,2S))

Les mêmes constatations peuvent être faites pour les coordinats (alkyl)-Ephos-NH et ψ -(alkyl)-Ephos-NH.

L'hypothèse mécanistique que nous avons formulée ci-dessus exclue la formation des dimères linéaires du butadiène du fait des facteurs stériques gênant l'approche de la fonction NH. Or avec le système $\text{Ni}(\text{COD})_2/\psi$ -Ephos-NH, on obtient quand même 20% de dimères linéaires. Pour expliquer ceci, on peut toujours se référer à cette hypothèse mais en permutant les positions du phosphore et de la fonction amino du coordinat dans la sphère de coordinat du nickel (schémas 14 et 15).



SCHEMA 14 : Complexe (σ, π) -allyl)-Ni-(pseudo-Ephos-NH) (1S,2S)
Intermédiaire possible



SCHEMA 15 : Complexe (σ, π) -allyl)-Ni-(D-Ephos-NH)(1S,2R)
Intermédiaire possible

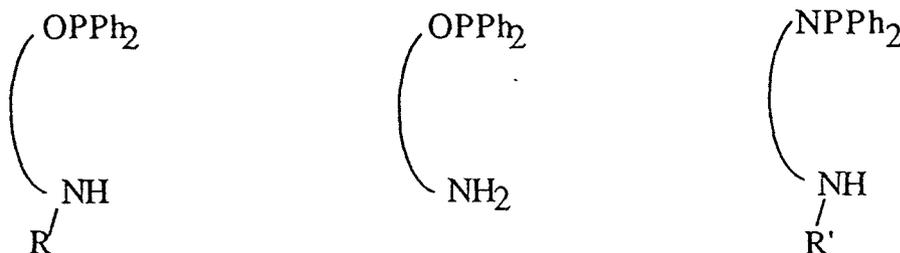
Dans les deux cas de figure, on voit bien que le méthyle du carbone 2 du ligand-NH n'induit aucune gêne stérique défavorisant l'approche de la fonction NH. Cependant, cette fonction amino reste éloignée de la sphère de coordination du nickel. Dans le cas de l'intermédiaire (σ , π -allyl)-Nickel-(D-Ephos-NH) (schéma 4), la fonction NH se trouvait dans le plan carré du complexe centré sur le nickel. C'est ce phénomène qui est probablement à l'origine de l'obtention d'une faible sélectivité en dimères linéaires.

La compétition entre la formation des deux intermédiaires (σ , π -allyl)-Nickel-LigandNH (schémas 12 et 15) est un point qui reste à élucider.

II - 4 - EFFET DE LA SUBSTITUTION DE L'AZOTE DES COORDINATS AMP SUR LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE

La différence entre les systèmes catalytiques précédents existe au niveau des substituants du phosphore relatif à chaque coordinat. Dans cette étude nous nous sommes fixés la même substitution au niveau des phosphores mais différents radicaux sont greffés à la fonction amine du ligand.

Ces ligands ont été synthétisés à partir d'aminoalcools ou de diamines.



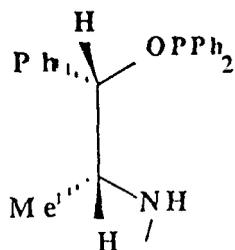
On remarque que tous ces coordinats possèdent deux substituants phényles au niveau du phosphore.

II - 4 - 1 - Les coordinats D-Ephos-NH et PronHOP

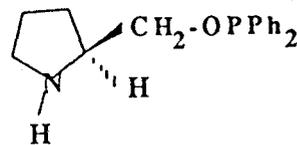
Rappelons que le coordinat D-Ephos-NH était plus actif que le coordinat

ProNHOP en dimérisation linéaire du butadiène sur catalyseur au nickel.

Les structures de ces deux ligands-NH sont :



D-EPHOS-NH(1S,2R)

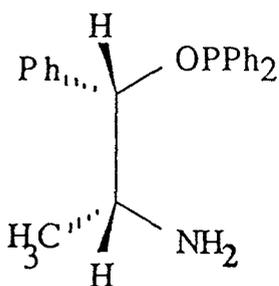


(S)-PRONHOP

On constate que l'atome d'azote est moins contraint stériquement dans le coordinat D-Ephos-NH. C'est cette tension particulière au niveau de l'azote dans le ligand ProNHOP qui est responsable de sa faible activité par rapport au coordinat de référence.

II - 4 - 2 - Le système catalytique Ni(COD)₂/nor-Ephos-NH₂

Par action de la diméthylaminodiphénylphosphine sur la D-Noréphedrine (1S,2R), un nouveau coordinat ayant une fonction amine primaire est synthétisé. Sa structure est :



D-Nor-Ephos-NH₂ (1S,2R)

RMN³¹P : (P-O) = 112 ppm
 (les autres caractérisations RMN, ¹³C + ³¹P figurent dans l'annexe I).

Les résultats de la réaction de dimérisation du butadiène sur nickel coordonné par la D-Nor-Ephos-NH₂ sont décrits dans le tableau X.

| Temps (mn) | Conversion(%) | OT-1,3,6 | OT-2,4,6 | VCH-1,4 | COD-1,5 | DVCB-1,2 |
|------------|---------------|----------|----------|---------|---------|----------|
| 30 | 73 | 97,3 | - | - | - | - |
| 60 | 95 | 91 | 6 | 1,5 | 1,7 | 1,4 |
| 840 | 100 | 43 | 46 | - | - | - |

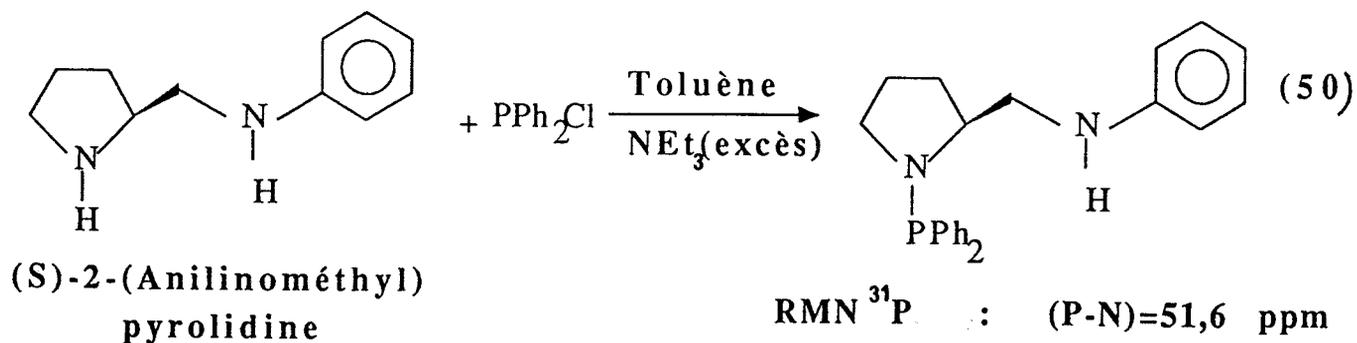
TABLEAU X : Dimérisation linéaire du butadiène à 40°C

Ni(COD)₂ : D-Nor-Ephos-NH₂

Avec ce système catalytique, on obtient les OT-1,3,6 avec une bonne sélectivité (97% conv. = 73%) mais avec un temps plus long (30min.) (contre : conv. 90% en 10min. avec le système de référence). L'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 est considérablement ralentie. Il faut 14 heures pour n'obtenir que 46% d'OT-2,4,6 (avec la D-Ephos-NH, on a 98% d'OT-2,4,6 en 20min.).

II - 4 - 3 - Le coordinat aminophosphine-NH (AP-NH)

Ce coordinat a été préparé par action d'un équivalent de chlorodiphénylphosphine sur une diamine dans un excès de triéthylamine (réaction 50).



Les autres caractéristiques RMN ^{13}C sont décrits dans l'annexe 1.

Le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{AP-NH}$ ne dimérise pas le butadiène à 40°C . On obtient après une heure de réaction une conversion de 1%.

La réaction effectuée à 60°C conduit aux OT-1,3,6. La figure 3 exprime la conversion du butadiène et les sélectivités en produits en fonction du temps de la réaction.

On obtient comme avec les systèmes catalytiques $\text{Ni}(\text{o})/\text{AMP}$ l'OT-1,3,6 (courbe I) avec une bonne sélectivité mais en un temps plus long (conv. = 100% pour $t=4\text{h}$) et une température plus élevée. L'isomérisation de l'OT-1,3,6 en OT-2,4,6 (courbe II) est très ralentie. Notons aussi qu'on n'obtient pas de traces de cyclodimères du butadiène.

Pour expliquer cette chute de la cinétique de réaction, nous allons faire appel aux effets électroniques et stériques.

Les caractères électroniques des coordinats aminophosphines-NH sont très différents de ceux des coordinats aminophosphinites (AMP).

Dans le cas des AMP, le phosphore est lié à un atome d'oxygène (fortement électronégatif). Ceci augmente le caractère π accepteur du coordinat et par conséquent favorise la rétrodonation du nickel dans les orbitales d vides du phosphore. Dans ces conditions, le couplage oxydant de deux molécules de butadiène est favorisé. La dimérisation linéaire a lieu dans des conditions douces ($T=40^\circ\text{C}$) et avec une vitesse importante.

Dans le cas de l'aminophosphine-NH (AP-NH), le phosphore est lié à un atome d'azote. Le caractère mésomère donneur de l'azote entraîne une diminution de l'acidité π du coordinat. Ceci défavorise la formation du complexe bis (π -allyl)-nickel (complexe I) nécessaire pour obtenir l'OT-1,3,6 d'où une cinétique plus lente.

A l'autre bout de la chaîne du ligand, le phényle lié à l'atome d'azote portant l'hydrogène peut aussi contribuer à l'évolution de la cinétique de la réaction.

Les atomes d'azote et de nickel étant très proches (voir cycle catalytique), l'encombrement stérique dû au phényle entraîne un éloignement de la fonction NH de la sphère de coordination du nickel.

En ce qui concerne les effets électroniques dûs au phényle ; l'atome d'azote étant conjugué à ce noyau, son doublet est donc engagé dans des formes de résonance, ce qui diminue ses chances de coordonner le nickel et par conséquent de s'approcher avec son hydrogène.

Ce sont ces deux phénomènes (stériques et électroniques) qui sont à l'origine de la faible activité catalytique du système Ni(o)/Aminophosphine-NH.

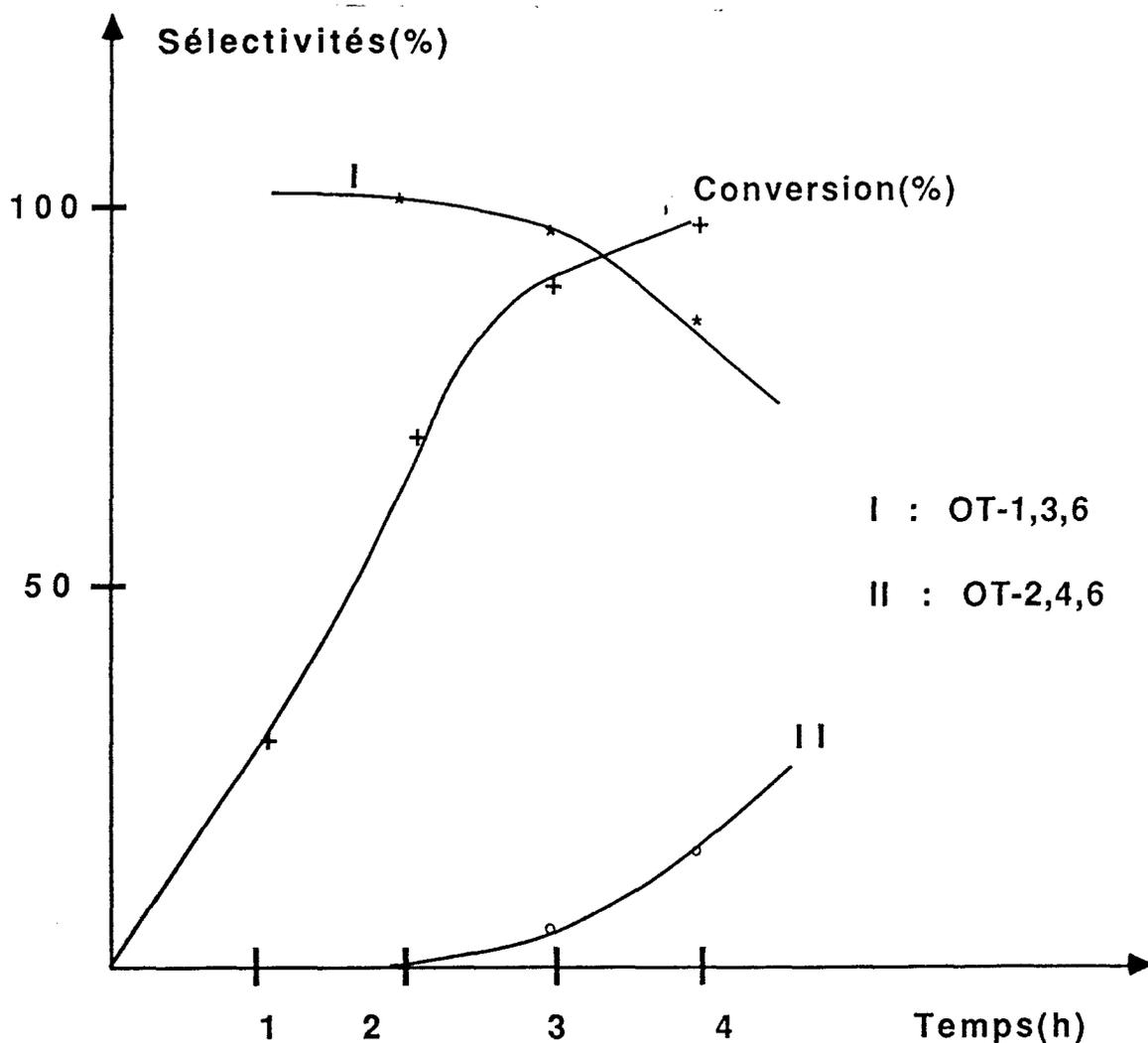


Figure 3 : Dimérisation linéaire du butadiène à 60°C.
Ni(COD)₂/Aminophosphine-NH/Butadiène

1

1

100

II - 5 - CONCLUSION

La dimérisation linéaire du butadiène catalysée par les systèmes "Nickel zérovalent-Ligands-NH" permet de synthétiser dans des conditions douces et de façon hautement sélective les octatriènes linéaires. La rapidité de cette réaction reste jusqu'à présent incomparable.

Nous avons montré que la cinétique de cette réaction est considérablement influencée par la nature électronique et l'encombrement stérique des substituants portés par le phosphore trivalent des coordinats.

Nous avons de même constaté que pour que cette dimérisation linéaire ait lieu, il faut que le ligand AMP possède une configuration thréo et non érythro, tout du moins dans le cas du butadiène.

C'est le ligand D-Ephos-NH synthétisé par P. Denis (68) qui s'est montré le plus actif en dimérisation linéaire du butadiène sur catalyseur au nickel.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous allons utiliser le système $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-Ephos-NH}$ dans les réactions de co-oligomérisation "butadiène-diènes conjugués fonctionnalisés" et "butadiène-acrylate de méthyle".

CHAPITRE III
CO-OLIGOMERISATION DE DIENES CONJUGUES
FONCTIONNALISES ET DU BUTADIENE

III - 1 - SYSTEME CATALYTIQUE Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH(1S,2R)

III - 1 - 1 - Situation du sujet

Rappelons que le potentiel catalytique de notre système Ni(o)/D-Ephos-NH est très important dans la réaction de dimérisation linéaire du butadiène (68), du pipérylène et des diènes conjugués fonctionnalisés (70).

La réactivité de ces diènes dépend de leurs encombrements stériques (taille et position du substituant) et de la polarité des substituants.

Dans ce chapitre, nous étendons l'application de notre système catalytique à la codimérisation du butadiène (diène très réactif) et d'une série de diènes fonctionnalisés (espèces moins réactives).

III - 1 - 2 - Choix des diènes fonctionnalisés

Les diènes fonctionnalisés testés sont du type :



Z = groupement fonctionnel azoté, oxygéné ou dérivant d'un acide.

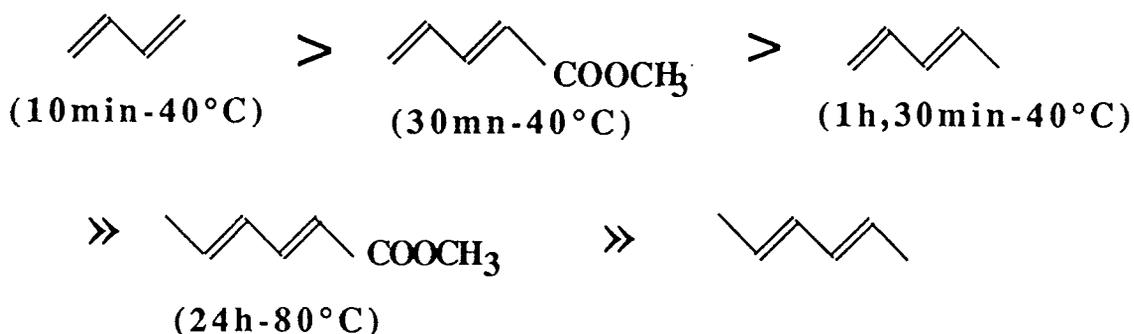
Notre choix a été basé sur les considérations suivantes :

- Facteurs stériques en général comme la substitution du diène et l'encombrement stérique de Z.

- Pouvoir de coordination de l'hétéroatome faisant partie de Z.

Pour les facteurs stériques, la substitution sur le diène se traduit par une diminution de la réactivité comme l'indiquent les résultats précédents de

la dimérisation des diènes conjugués catalysée par le système $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-Ephos-NH}$.



En ce qui concerne la nature électronique du substituant Z, les hétéroatomes oxygénés et azotés sont des bases de Lewis de type faiblement donneur qui ne sont pas fortement liées aux métaux de transition dans des bas degrés d'oxydation (86).

Nous avons donc utilisé des diènes oxygénés et azotés d'un accès facile et si possible commerciaux. Ces diènes sont surtout substitués en position terminale par des groupements à hétéroatomes oxygénés ou azotés.

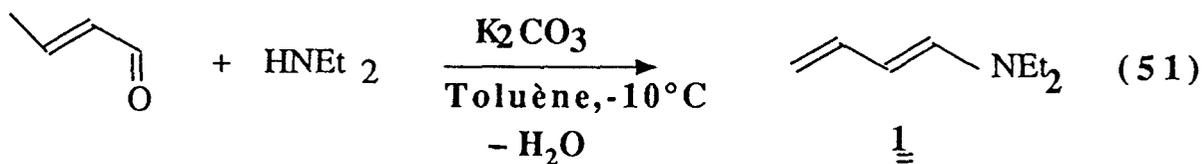
Nous n'avons pas envisagé d'utiliser le phosphore comme hétéroatome car ce dernier coordine fortement les métaux de transition et les stabilise dans les plus bas degrés d'oxydation (liaison en retour qui renforce l'interaction métal-ligand) ; ce qui ne permettra pas d'envisager une activité catalytique.

III - 1 - 3 - Diènes conjugués azotés et oxygénés

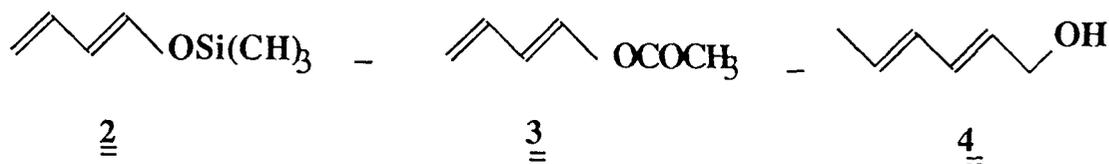
Les groupements fonctionnels substituants ces diènes sont :



Le diéthylamino-1 butadiène-1,3 (1) est préparé selon la méthode de Huing (87) à partir du butène-2-al et de la diéthylamine en piégeant l'eau formée par du carbonate de potassium (réaction 51).



Le triméthylsiloxy-1 butadiène-1,3 (2) , l'acétoxy-1 butadiène-1,3 (3) et l'hexadiène-2,4 ol-1 (4) (alcool sorbique) sont commerciaux.



a) Résultats de la co-oligomérisation avec le butadiène

Les conditions opératoires sont :

Ni(COD)₂ / D-Ephos-NH / Butadiène / Diène fonctionnalisé

1 : 1 : 50 : 50

Ni(COD)₂ = D-Ephos-NH = 0,3mmole

Etalon : Heptane (≈2g)

Solvant : Toluène (v≈7cc)

Température : 40°C ; 60°C ; 80°C

Les résultats de ces co-oligomérisations sont présentés dans le tableau XI.

TABLEAU XI : Co-oligomérisation "butadiène-diènes fonctionnalisés"

Système catalytique : Ni(COD)₂/D-Ephos-NH

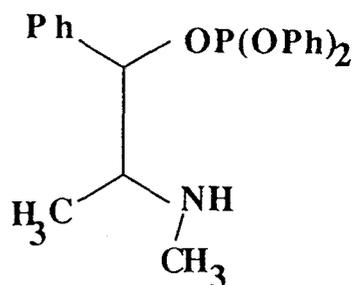
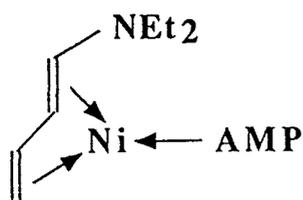
| Entrée | Diènes/Ni(0) | Conditions opératoires | Résultats |
|--------|--|------------------------|--|
| 1 | butadiène=50 diène ₁ =50 | 40°C-24h 80°C-24h | Diène inchangé. Précipitation du nickel. |
| 2 | butadiène=50 diène ₂ =50 | 60°C-2jours | OT-1,3,6=1%. Diène inchangé. Précipitation du nickel |
| 3 | butadiène=50 diène ₃ =50 | 20°C-4h | Apparition d'un gel. Précipitation du nickel |
| 4 | butadiène=50 diène ₄ =50 | 40°C-19h 60°C-23h | Diène inchangé. idem. |

b) Analyse des résultats

Dans le cas du diène azoté (entrée 1), on observe une précipitation du nickel sous forme métallique. La présence d'un équivalent de notre coordina AMP n'a pas permis de stabiliser notre catalyseur.

Les énamines sont des espèces nucléophiles qui ont un effet donneur d'électrons potentiel qui entraînerait la dissociation du nickel de son ligand donnant lieu ainsi à une précipitation de celui-ci et son inactivité catalytique.

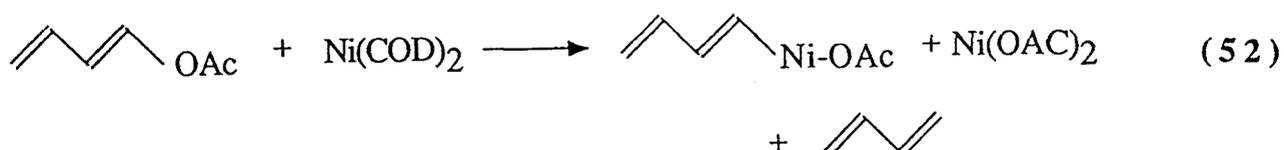
Ce schéma nous montre que la densité électronique autour du nickel est très importante, ce qui déstabilise le complexe intermédiaire. Croizy (70) suggère qu'un ligand fortement π accepteur du type "phosphite-Ephos-NH" serait susceptible de stabiliser les espèces intermédiaires et par conséquent éviterait la précipitation du nickel.



Phosphite-Ephos-NH

Dans le cas du triméthylsiloxy-1 butadiène-1,3 (entrée 2), le groupement fonctionnel (OSiMe_3) présente un caractère polaire donneur. Ceci entraînerait une densité électronique très importante autour du nickel. Ce dernier va se libérer du coordinat et précipiter sous forme métallique ; forme inactive catalytiquement.

L'acétoxy-1 butadiène-1,3 (entrée 3) est vraisemblablement clivé par le catalyseur de la même manière que l'acétate de vinyle comme l'a montré Yamamoto (88). Par analogie avec ce dernier, on peut écrire (réaction 52) :



Dans ces conditions, le nickel zérovalent est réoxydé en nickel (II) qui est inactif catalytiquement. Cette explication reste hypothétique car on ne peut pas différencier le butadiène qui serait libéré à l'issue de la réaction 52 de celui qui est déjà présent dans le milieu réactionnel.

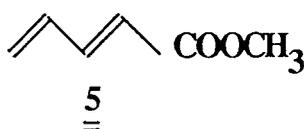
En ce qui concerne l'hydroxy-1 hexadiène-2,4 (entrée 4) ; le groupement hydroxyle présente la possibilité de complexer le nickel, ce qui le rendrait inactif catalytiquement. On peut aussi mettre en cause le caractère disubsti-

tué trop encombré du diène. Mais du fait qu'on n'a pas obtenu les dimères linéaires du butadiène (OT-1,3,6), l'explication pencherait plutôt vers la première hypothèse basée sur les effets électroniques du groupe OH.

III - 1 - 4 - Diènes conjugués fonctionnalisés dérivés d'un acide

Dans ce cas, le groupement fonctionnel est un ester méthylique.

Le pentadiène-2,4 oate de méthyle est commercial (5).

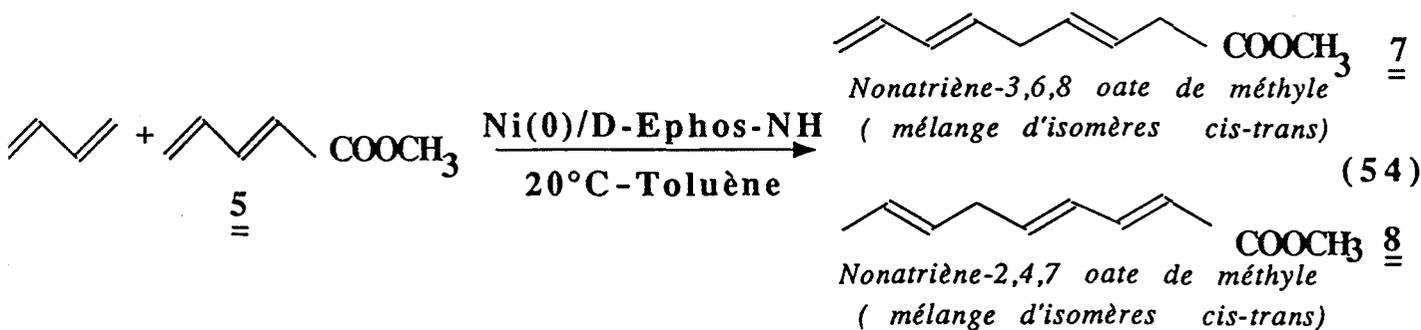


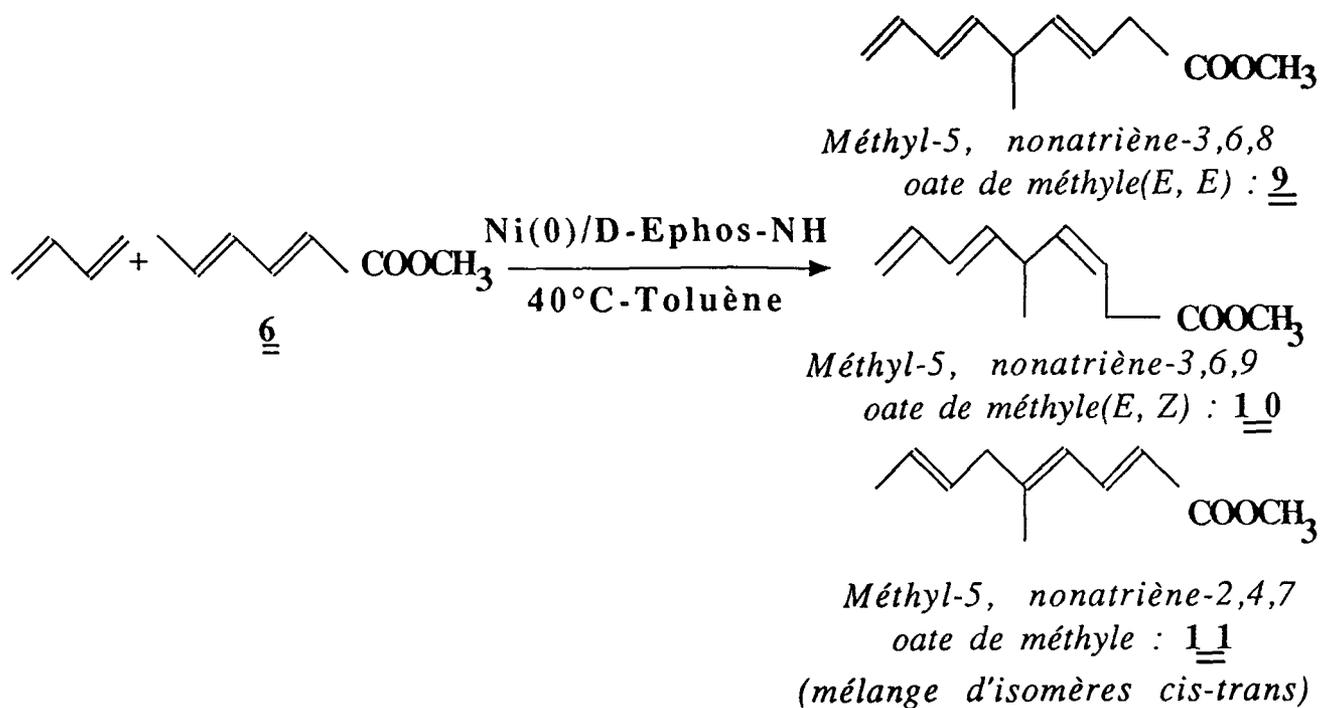
L'hexadiène-2,4 oate de méthyle (6) (sorbate de méthyle) est synthétisé par estérification de l'acide sorbique à reflux dans le méthanol (réaction 53).



a) Résultats de la codimérisation avec le butadiène

Avant de décrire les résultats des essais catalytiques, nous allons préciser la nature des produits obtenus (réactions : 54 et 55).





Les structures des codimères ont été déterminées par RMN (^{13}C , ^1H) et IR. Toutes ces caractéristiques sont détaillées dans les annexes.

b) Codimérisation "butadiène-pentadiène-2,4 oate de méthyle:5"

- Résultats

Les conditions opératoires sont analogues aux précédentes, à savoir : un rapport coordinat/nickel égal à 1 et des rapports diènes/nickel variant entre 50 et 100. L'heptane est utilisé comme étalon interne pour déterminer les conversions et les sélectivités. Le solvant est le toluène. Les résultats des différents tests effectués sont présentés dans le tableau XII suivant :

TABLEAU XII : Co-oligomérisation linéaire"butadiène-pentadiène-2,4 oate de méthyle $\underline{5}$

Système catalytique : Ni(COD)₂/D-Ephos-NH

| Entré | Diènes/Ni(0) | Conditions opératoires | T.T.G (%) | Co-oligomères (%) | OT-1,3,6 |
|-------|--|------------------------|-----------|--|----------|
| 1 | butadiène=50 diène $\underline{5}$ =50 | 20°C- 30mn | 80,3% | $\underline{7}$ =56,8 $\underline{8}$ =43,1 | - |
| 2 | butadiène=50 diène $\underline{5}$ =50 | 40°C-30mn | 75 | $\underline{7}$ =51,8 $\underline{8}$ =30,3 | 17,9 |
| 3 | butadiène=100 diène $\underline{5}$ =50 | 40°C-30mn | 62% | $\underline{7}$ =38,2 $\underline{8}$ =22,7 | 39,1 |

A température ambiante, la réaction conduit très sélectivement aux codimères linéaires $\underline{7}$ et $\underline{8}$. On ne forme pas d'OT-1,3,6 à cette température car cette réaction nécessite un temps plus long. (entrée 1 + figure 4).

- Analyse des résultats

En consultant le tableau XII, on constate que la cinétique de la réaction ainsi que les sélectivités en produits formés dépendent de la température de la réaction et des rapports diènes/nickel. Une diminution de température favorise nettement l'augmentation de la sélectivité en codimères linéaires (près de 80% à 20°C contre 70% à 40°C) (entrée 1 et 2). Ceci est sûrement dû à une compétition entre le couplage de deux molécules de butadiène et le couplage diène fonctionnalisé-butadiène autour de l'entité "nickel-AMP".

On remarque de même que la différence des concentrations du butadiène et du diène fonctionnalisé en solution a une influence sur les sélectivités et les conversions des diènes.

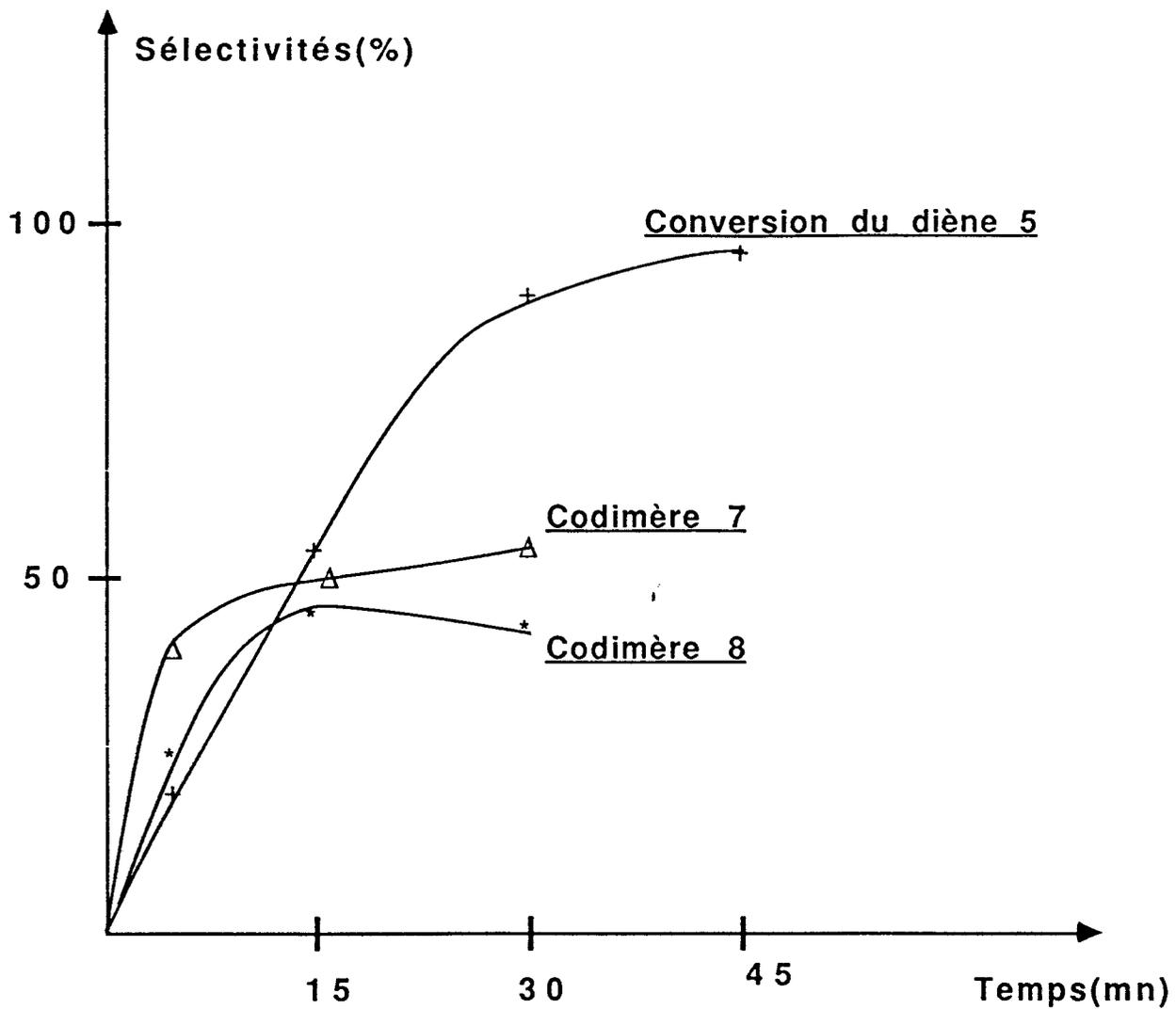


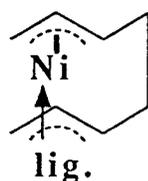
Figure 4: Co-oligomérisation "Butadiène-Diène 5" à 20°C

| | | |
|---------------------------|-------------|---------------------------|
| $\text{Ni}(\text{COD})_2$ | /D-EPHOS-NH | /Butadiène/Diène <u>5</u> |
| 1 | 1 | 50 50 |

Pour une température de 40°C et des concentrations égales, on forme plus de codimères linéaires (S=82%) que d'OT-1,3,6 (S=17%) (entrée 2).

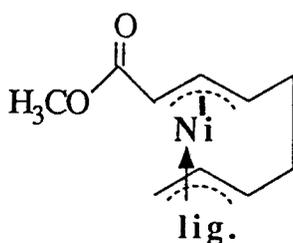
Ceci nous entraîne à conclure que le couplage "butadiène-diène fonctionnalisé 5" est favorisé par rapport au couplage entre deux butadiènes. On peut affirmer ceci en examinant les complexes intermédiaires qui conduisent aux produits de la réaction.

Wilke (45) a isolé un intermédiaire qui est commun aux réactions de dimérisation linéaire et cyclique du butadiène sur catalyseurs au nickel (complexe I).



Complexe I: bis-(π -allyl)-nickel-ligand

La formation des OT-1,3,6 passerait nécessairement par cet intermédiaire. En ce qui concerne les codimères linéaires, leur synthèse passerait par une forme intermédiaire résultant du couplage oxydant "butadiène-diène fonctionnalisé 5" (complexe II).



ligand= D-EPHOS-NH(1S,2R)

Complexe II

Un intermédiaire analogue au complexe II a été isolé et caractérisé par Binger (90 ; 91) avec les ligands triphénylphosphine (PPh₃) ou tricyclohexylphosphine (PCy₃).

La stabilité du complexe II l'emporte sur celle de la forme I. En effet, la présence du groupement ester (électroattracteur) permet une délocalisation

des électrons de la liaison π -allyle sur ce groupement insaturé.

Ceci a pour avantage d'éviter l'accumulation d'une densité électronique importante sur l'atome de nickel. Cet effet stabilisant qui favorise le complexe II par rapport au complexe I est certainement à l'origine de la grande sélectivité en codimères linéaires par rapport aux OT-1,3,6.

L'autre facteur influençant les sélectivités en codimères et le taux de transformation global du diène fonctionnalisé est la variation des rapports diènes/Nickel. On remarque que lorsque le rapport butadiène/Nickel est plus grand que celui du diène fonctionnalisé 5/nickel, la sélectivité en OT-1,3,6 augmente et par conséquent la conversion du diène fonctionnalisé décroît (entrée 3). Cependant, l'effet activant du groupement ester reste présent car on obtient toujours plus de codimères linéaires 7 et 8 (60%) que d'OT-1,3,6 (40%).

La production des OT-1,3,6 en quantité plus grande est due à cet effet de concentration.

c) Co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle 6"

- Résultats

La réaction de co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle 6" catalysée par du nickel zérovalent modifié par le coordinat D-Ephos-NH a été effectuée à 40°C et avec des rapports diènes/nickel variant entre 50 et 100.

Les résultats des différents tests effectués sont décrits dans le tableau XIII suivant :

TABLEAU XIII : Co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle 6"
Système catalytique: Ni(COD)₂/D-EPHOS-NH

| entrée | Diènes/Ni | Conditions opératoires | TTG (%) | Co-oligomères (%) | OT-1,3,6 (%) |
|--------|-------------------------------------|------------------------|---------|--|--------------|
| 1 | butadiène=50 diène <u>6</u> =50 | 40°C-4h | 90 | <u>9</u> =35,5 <u>10</u> =18,4 <u>11</u> =32,1 | 14 |
| 2 | butadiène=100 diène <u>6</u> =50 | 40°C-4h | 81 | <u>9</u> =23,8 <u>10</u> =12,7 <u>11</u> =15,2 | 48,3 |
| 3 | butadiène=50 diène <u>6</u> =100 | 40°C-45mn | 24 | <u>9</u> =40 <u>10</u> =18 <u>11</u> =35 | 6 |

- Analyse des résultats

On constate que la codimérisation "butadiène-sorbate de méthyle 6" dépend des rapports butadiène/Ni et sorbate de méthyle/Ni. La figure 5 explicite en détail l'évolution des sélectivités en fonction du temps ainsi que la conversion du sorbate de méthyle.

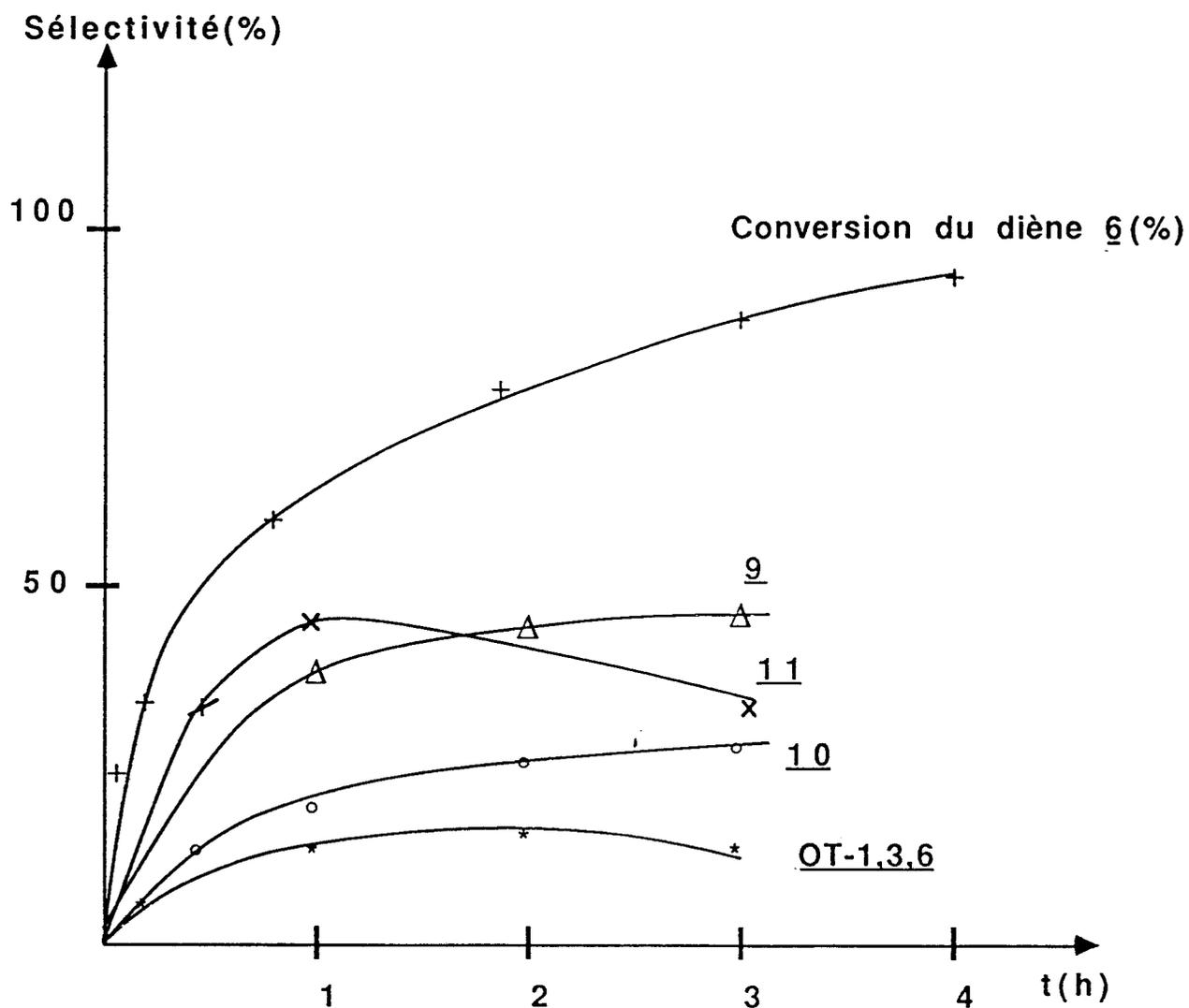


Figure 5 : Co-oligomérisation "Butadiène-Sorbate de méthyle" à 40°C.
 Système catalytique: $\text{Ni}(\text{COD})_2 / \text{D-EPHOS-NH}$

Dans le cas où la concentration du sorbate de méthyle est supérieure à celle en butadiène (entrée 3 : tableau XIII), nous avons obtenu une sélectivité pratiquement totale en codimères linéaires 9, 10 et 11. La conversion du butadiène est totale. Pour augmenter le rendement de la réaction en produits de codimérisation, une méthode consiste à condenser du butadiène au fur et à mesure dans la solution refroidie jusqu'à conversion totale du sorbate méthyle. Cependant, l'inconvénient de cette méthode est qu'on se trouve à la fin de la réaction, c'est-à-dire après conversion totale du sorbate de méthyle avec une quantité non négligeable d'OT-1,3,6.

La variation des sélectivités des co-oligomères linéaires et des OT-1,3,6 en fonction des concentrations des diènes s'explique de la même façon que précédemment. Il faut cependant signaler l'influence du groupe méthyle en position terminale -dans le diène fonctionnalisé- sur la cinétique de la réaction. La vitesse de co-oligomérisation "butadiène-sorbate de méthyle" a baissé d'un facteur important à cause de l'encombrement stérique dû à ce méthyle.

Avec le pentadiène-2,4 oate de méthyle (5), on avait une conversion de 80% à 20°C pour t=30minutes. Il faut 4 heures et une température de 40°C pour avoir une conversion de 90% du sorbate de méthyle. Toutes ces constatations convergent avec ce qui a été observé dans les réactions de dimérisation linéaire des diènes catalysées par le système "Ni(COD)₂/D-Ephos-NH".

Nous avons remarqué que la cinétique de ces réactions décroît avec l'encombrement stérique dû à la substitution du diène.

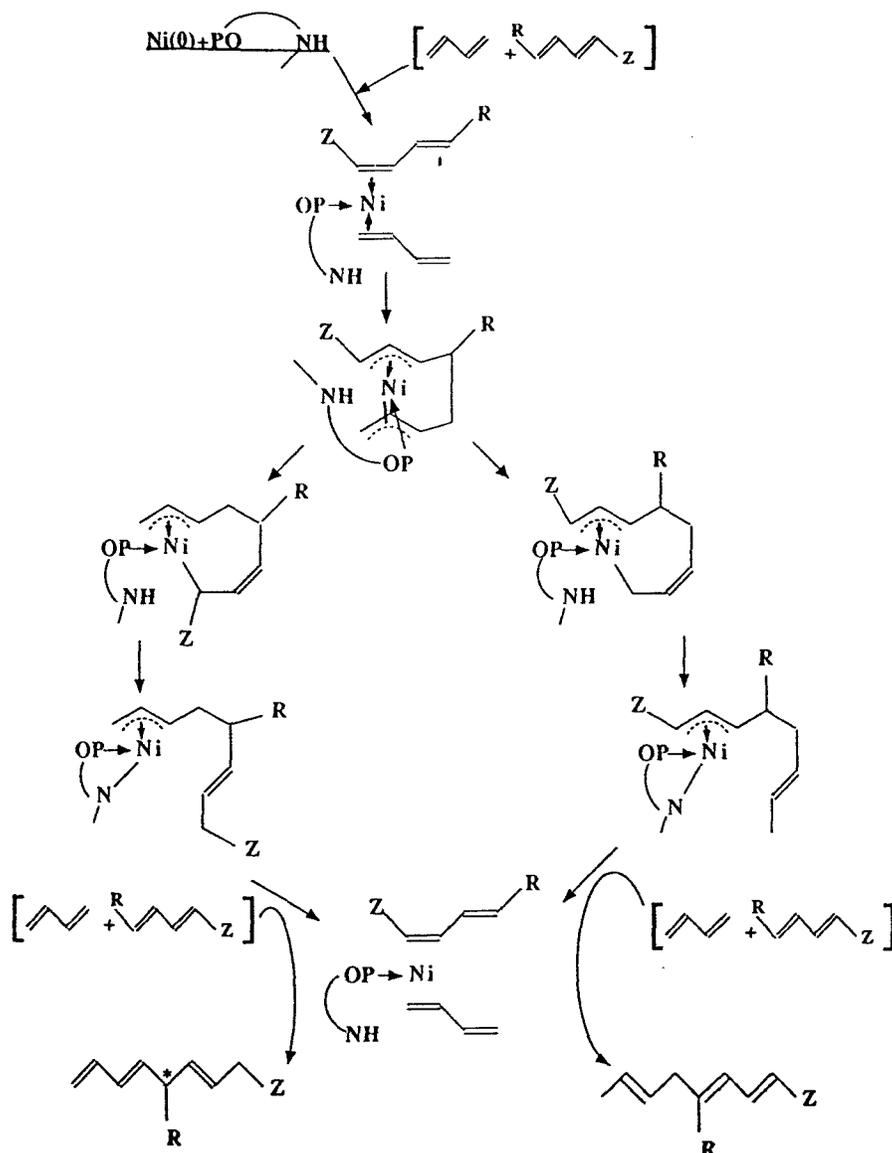


III - 1 - 5 - Mécanisme de la co-oligomérisation

"butadiène-diènes fonctionnalisés"

Les réactions de co-oligomérisation sur catalyseurs au nickel décrites dans la littérature (54,55,46,57) ont toutes conduit à des co-oligomères cycliques. Grâce à nos coordinats aminophosphinites (AMP) possédant une fonction amine secondaire très proche du centre métallique (nickel), nous avons pu orienter ces réactions vers des co-oligomères linéaires.

En se basant sur la structure des produits formés et sur le mécanisme de la dimérisation linéaire du butadiène (69), nous avons envisagé le cycle catalytique suivant : (schéma 16).



SCHEMA 16 : Mécanisme de la co-oligomérisation "butadiène-diènes fonctionnalisés"

III - 2 - CO-OLIGOMERISATION "BUTADIENE-DIENES FONCTIONNALISES

CATALYSEE PAR LE SYSTEME : Ni(COD)₂/PSEUDO-EPHOS-NH (1S,2S)

III - 2 - 1 - Situation du sujet

Avec le système catalytique Ni(o)/ ψ -Ephos(1S,2S)-NH, la dimérisation du butadiène conduit à 80% de cyclodimères (VCH-1,4, COD-1,5) et 20% de dimères linéaires (OT-1,3,6).

Rappelons aussi que les ligands $\psi(+)$ et $\psi(-)$ -Ephos-NH diffèrent des D et L-Ephos-NH par la configuration du carbone 2 du ligand.

Dans le but de synthétiser des cyclooligomères fonctionnalisés, nous avons utilisé ces coordinats dans les réactions de co-oligomérisation "butadiène-diènes fonctionnalisés".

Les résultats furent surprenants car ces réactions ont conduit aux codimères linéaires déjà obtenus dans le cas du système catalytique Ni(COD)₂/D-Ephos-NH comme indiqué dans le tableau XIV. Signalons que les seuls diènes fonctionnalisés qui ont été testés dans ce cas ont été le pentadiène-2,4 oate de méthyle (5) et le sorbate de méthyle (6).

TABLEAU XIV: Co-oligomérisation "butadiène-diènes 5 et 6"Système catalytique: Ni(COD)₂/ Ψ -Ephos-NH

| Entrée | Diènes/Ni(0) | Conditions opératoires | TTG (%) | Co-oligomères | Dimères du butadiène |
|--------|----------------------------|------------------------|---------|--|----------------------|
| 1 | butadiène=50 diène 5=50 | 20°C-1h30 | 96 | <u>7</u> =53,3 <u>8</u> =46,7 | - |
| 2 | butadiène=50 diène 6=50 | 40°C-6h | 94 | <u>9</u> =36,4 <u>10</u> =15,2 <u>11</u> =41,9 | 6,5 |

III - 2 - 2 - Analyse des résultats

A 20°C, la co-oligomérisation "butadiène-diène, 5" catalysée par le système Ni(COD)₂/ Ψ -Ephos-NH (1S,2S) est très sélective en codimères linéaires (entrée 1). Mais la cinétique de la réaction chute d'un facteur important par rapport au cas où l'on utilise la D-Ephos-NH (1S,2R) comme coordinat.

C'est en co-oligomérisant le butadiène et le sorbate de méthyle (6) que le système catalytique en question a son importance. Certes, la vitesse de la réaction est faible, mais les sélectivités en codimères linéaires sont presque totales (entrée 2). On n'obtient pratiquement pas les dimères du butadiène.

Ceci pouvait être prévisible quand on sait qu'avec le même système catalytique, à une température de 40°C et pour un temps de réaction de 19 heures, 90% du butadiène sont convertis essentiellement en cyclodimères (cf. chap.II).

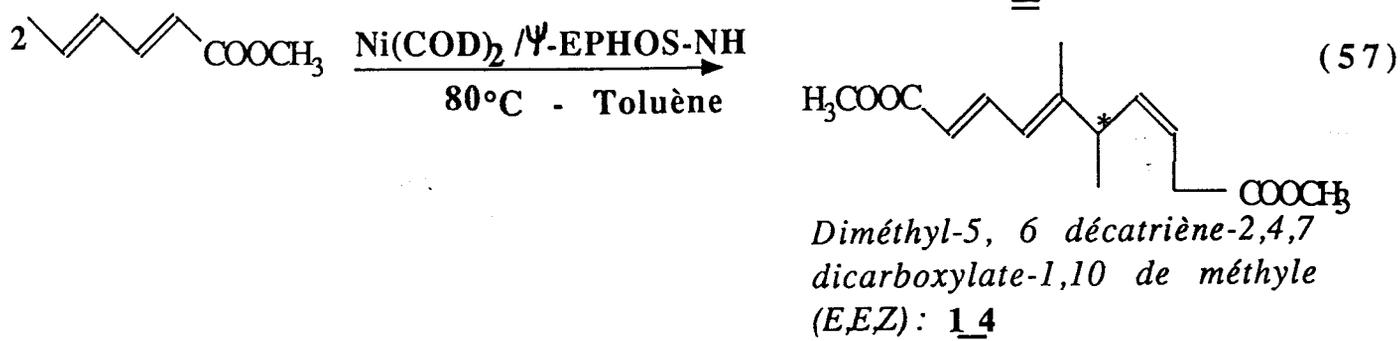
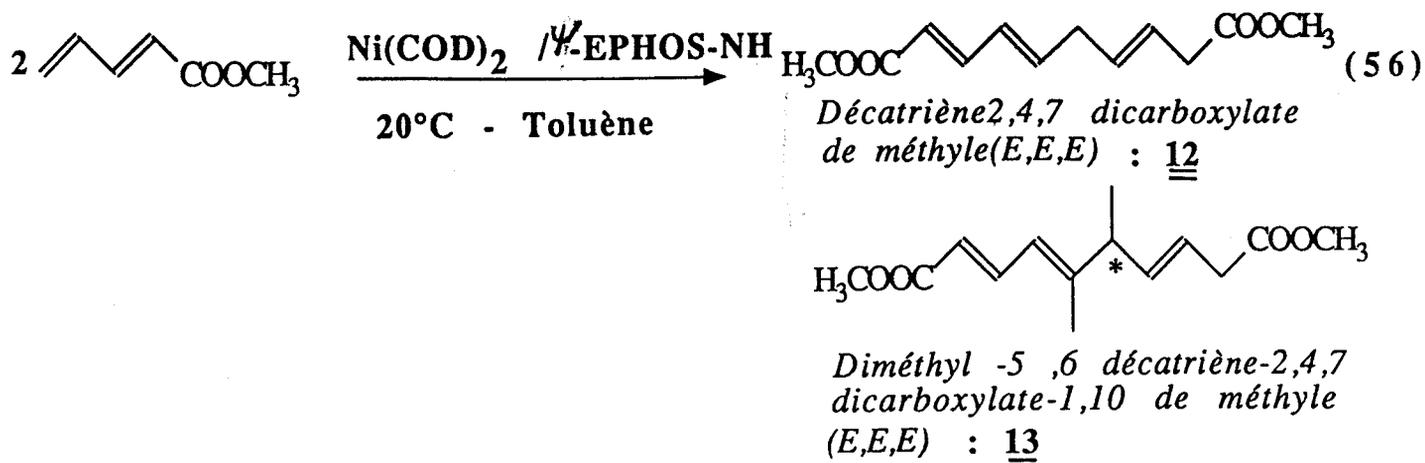
Ce nouveau système catalytique est moins actif que le système de référence mais ses paramètres d'influence sur la cinétique de la réaction sont les mêmes.

On constate aussi que la réaction de co-oligomérisation est sensible à l'encombrement stérique des diènes. La présence du méthyle en position 5 dans le cas du sorbate de méthyle (6) nécessite une température plus élevée et un temps de réaction plus long (entrée 2). Le pentadiène-2,4 oate de méthyle (diène moins encombré) est codimérisé avec le butadiène à température ambiante.

III - 2 - 3 - Hypothèse mécanistique

Vu les résultats obtenus, il est clair que la fonction NH du coordinat pseudo-Ephos-NH intervient dans la réaction de co-oligomérisation.

Des essais de dimérisation des diènes fonctionnalisés 5 et 6 avec le système Ni(o)/ Ψ -Ephos-NH (1S,2S) ont été effectués. Les produits obtenus sont les dimères linéaires de 5 et 6 (réactions 56 et 57).

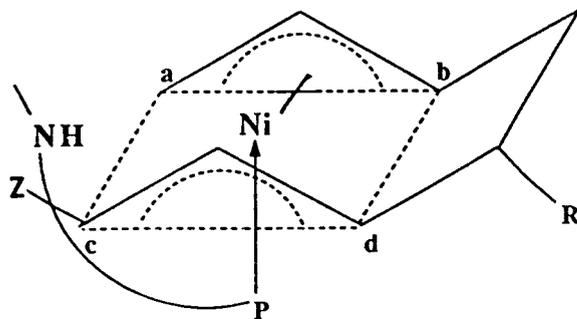
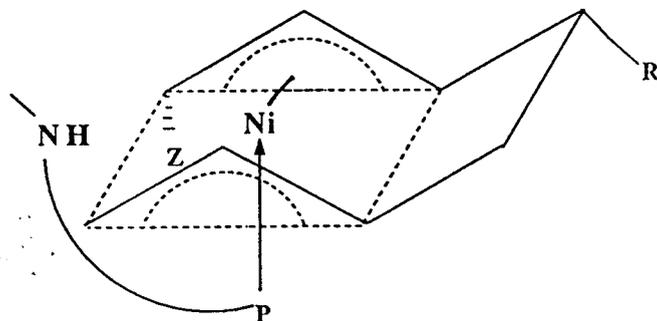


Rappelons que Croizy (70) avait obtenu les mêmes dimères en utilisant le système catalytique : $\text{Ni(COD)}_2/\text{D-Ephos-NH}$ (1S,2R).

Il est donc clair que la présence du groupement ester sur le diène induit la formation d'un complexe intermédiaire sans aucune gêne stérique déstabilisante. Dans cet intermédiaire, la fonction NH du ligand joue son rôle de donneur potentiel d'hydrogène d'où l'obtention des codimères linéaires.

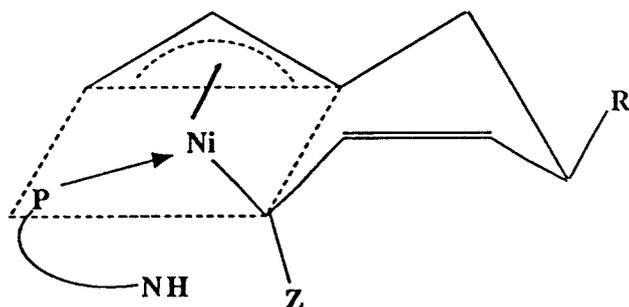
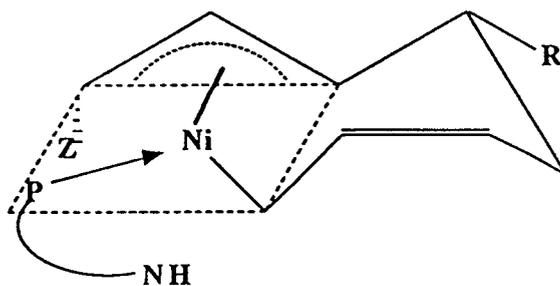
Pour illustrer ceci, nous avons examiné des modèles moléculaires (Dreiding) d'un complexe intermédiaire possible. Ce modèle d'intermédiaire est basé sur un complexe plan carré (12) centré sur le nickel.

Dans l'intermédiaire bis(π -allyl)-nickel, les deux π -allyles occupent les positions (a,b) et (c,d). Le phosphore du coordinat est en position f (schéma 17).

Complexe IComplexe I'

SCHEMA 17: bis(π -allyl)-Ni-AMP; les deux intermédiaires possibles

L'isomérisation du (π -allyl)-nickel en (σ -allyl)-nickel a lieu en position c, le phosphore du ligand occuperait cette position (schéma 18).

Complexe IIComplexe II'

SCHEMA 18: (σ, π allyl)-Ni-AMP ; les deux intermédiaires possibles

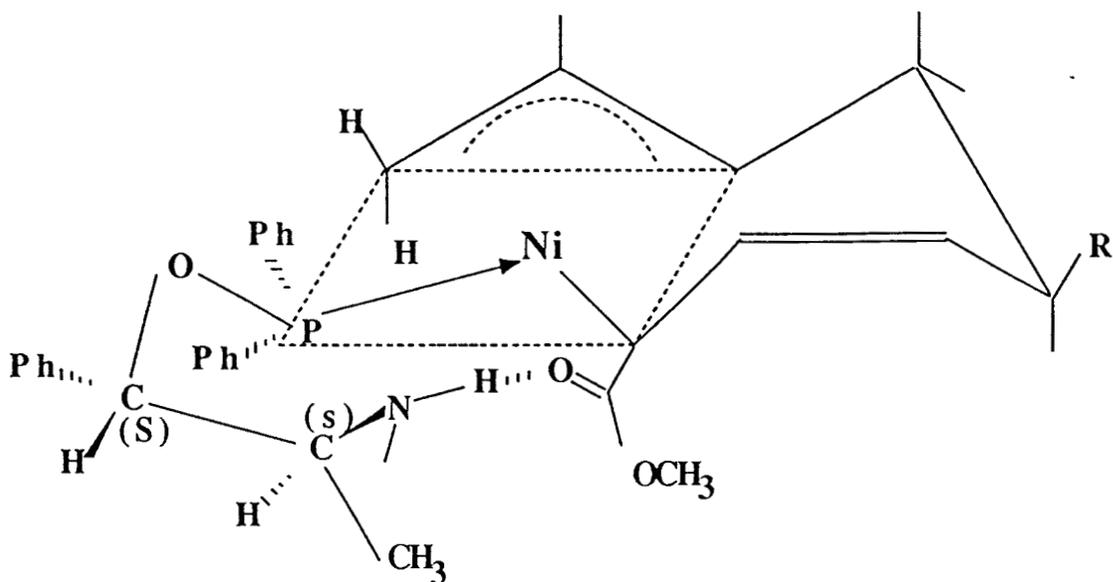
En écrivant les structures détaillées de ces deux derniers intermédiaires, on peut mettre en évidence une liaison hydrogène entre un doublet libre de l'oxygène du groupement carbonyle de la fonction ester et l'hydrogène de la fonction amine secondaire du coordinat. Cette liaison hydrogène amènerait la fonction NH dans la sphère de coordination du nickel (schémas 19 et 20).

Dans ces deux intermédiaires possibles, on constate que la configuration du carbone 2 du ligand n'a aucune conséquence stérique défavorable.

Nous avons pu remarquer d'après les résultats des tests catalytiques que les codimères issus du complexe I sont majoritaires par rapport à ceux issus du complexe I'.

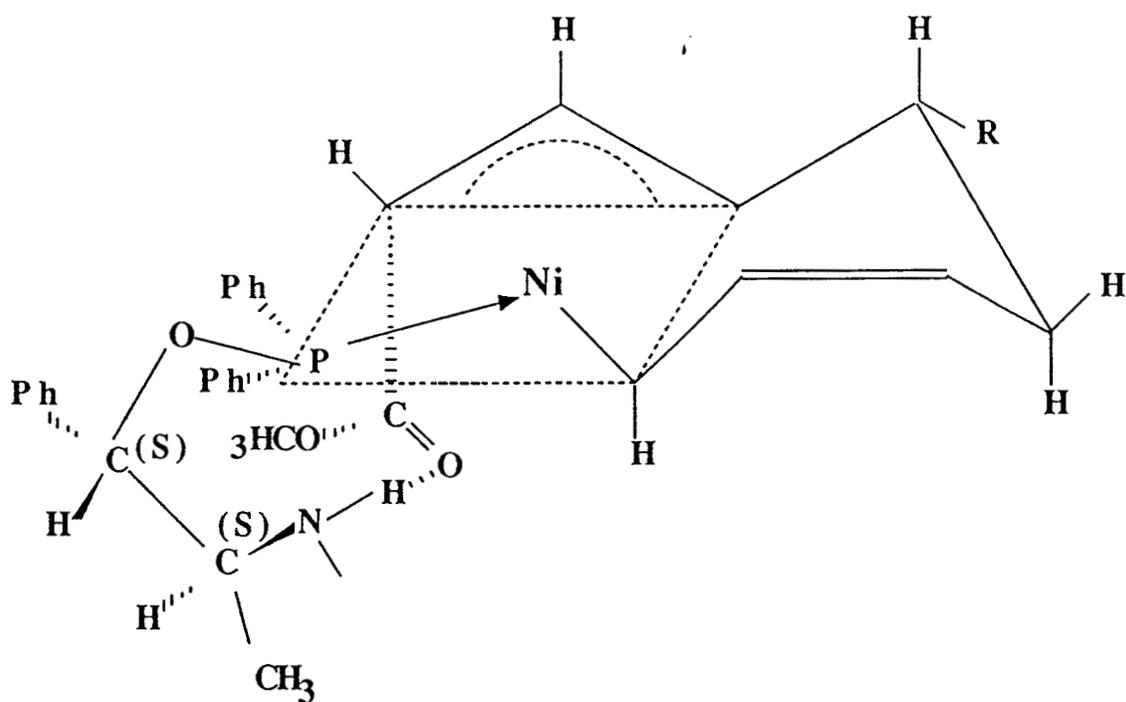
Wilke (92) a donné la nomination syn au complexe I et anti au complexe I'. Cette désignation définit la position relative des substituants de l'allyle par rapport à l'atome de carbone central. Tolman (93) a montré que le complexe I est thermodynamiquement favorisé par rapport au complexe I' car il est moins contraint stériquement. Ces deux données nous permettent d'expliquer les différences des sélectivités entre les divers codimères formés au cours de la réaction de co-oligomérisation.

Ces explications basées sur des modèles moléculaires ne prétendent pas décrire les mécanismes réels. Toutes les manipulations qui avaient pour but d'isoler les intermédiaires conduisant aux produits de la réaction se sont soldées par un échec.



SCHEMA 19: Intermédiaire conduisant aux codimères:

7 = Cas du pentadiène-2,4 oate de méthyle.
9 et 10 = Cas du sorbate de méthyle.



SCHEMA 20 : Intermédiaire conduisant aux codimères :

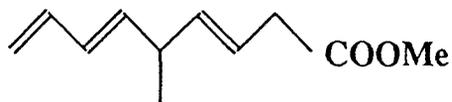
8 = Cas du pentadiène-2,4 oate de méthyle.
11 = Cas du sorbate de méthyle.

III - 3 - ESSAIS DE DETERMINATION DES PURETES OPTIQUES DES PRODUITS DE
LA CO-OLIGOMERISATION "BUTADIENE - SORBATE DE METHYLE 6"

III - 3 - 1 - Situation du sujet

Un des avantages de la catalyse homogène réside dans le fait que les complexes catalytiques peuvent induire une asymétrie dans les produits obtenus, dès lors que ces complexes possèdent un centre de chiralité.

Le ligand D-Ephos-NH possédant deux carbones asymétriques a permis d'induire une chiralité au niveau des codimère 9 et 10 formés par co-oligomérisation du butadiène et du sorbate de méthyle (6). Les structures de ces codimères ainsi que leurs $[\alpha]_D$ sont :



Isomère(E,E) : 9

$$[\alpha]_D^{20} = +1,6^\circ \quad (c=1.0; \text{CHCl}_3)$$



Isomère(E,Z) : 10

$$[\alpha]_D^{20} = +30^\circ \quad (c=1.0; \text{CHCl}_3)$$

Une des techniques classiques utilisées pour la détermination de la pureté optique est la comparaison entre la rotation du produit optiquement pur $[\alpha]_D^0$ et celle de l'échantillon issu de la réaction.

Cette comparaison doit s'effectuer dans les mêmes conditions de température, de concentration et de solvant. Les $[\alpha]_D^0$ de nos produits (optiquement purs) n'étant pas connus, cette méthode ne peut pas résoudre notre problème.

La chromatographie phase gaz (CPG), utilisant des phases stationnaires chirales permet une résolution à condition que le carbone asymétrique du produit chiral soit proche du groupement fonctionnel de ce produit (85). Or dans notre cas, la chiralité se trouve très éloignée du groupement ester des codimères linéaires optiquement actifs. La reconnaissance chirale ne pourra pas avoir lieu avec ces types de colonnes.

Une des méthodes les plus utilisées récemment pour la détermination des excès énantiomériques, est de transformer les énantiomères en diastéréoisomères. Ces derniers ayant des propriétés physiques différentes peuvent être facilement séparés par CPG (89, 97). Mais la CPG n'est efficace que si les diastéréoisomères sont stables thermiquement et n'ont pas un poids moléculaire trop élevé.

Si le cas contraire se présente, la chromatographie liquide haute performance (CLHP ou HPLC) présente un avantage de séparer les diastéréoisomères en question.

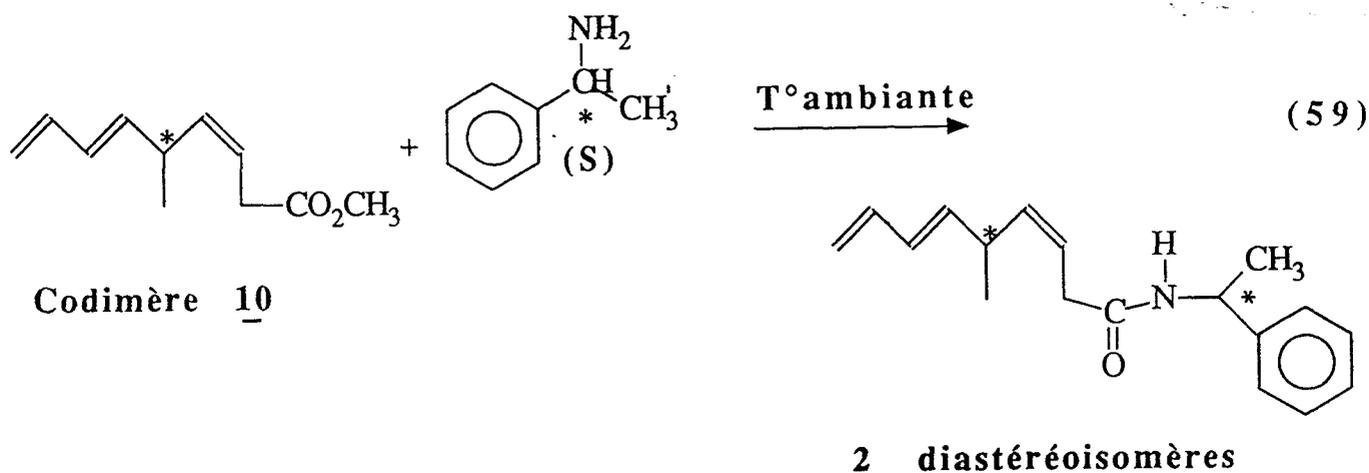
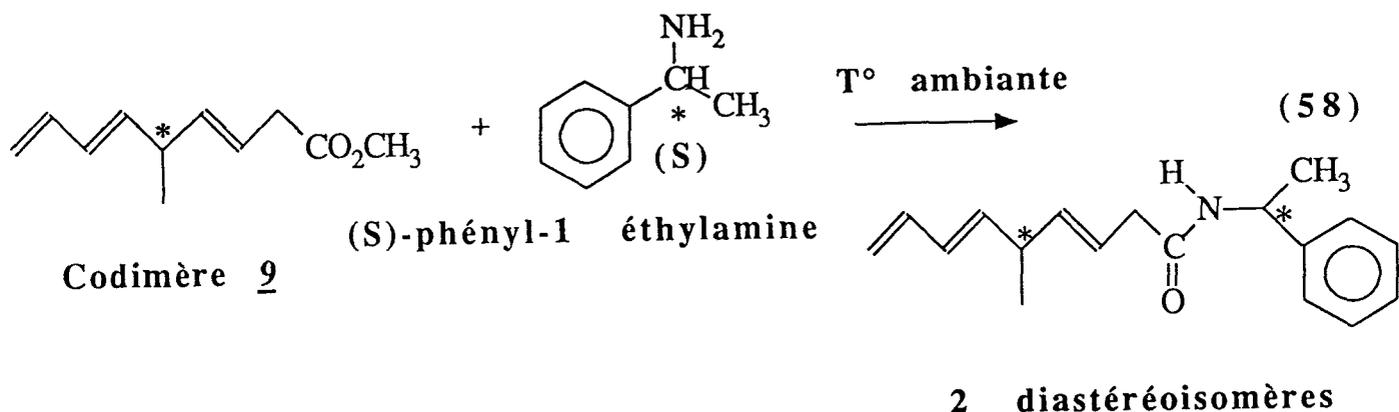
Nous nous sommes particulièrement intéressés à cette technique car elle a permis aux équipes de Valentine (98), Scott (100) et Bergot (83) de déterminer les puretés optiques de certains acides terpénoïques chiraux après les avoir transformés en amides diastéréoisomères.

III - 3 - 2 - Synthèse des diastéréoisomères dérivant des codimères 9 et 10

Les codimères linéaires chiraux ont été obtenus à 40°C. Ils ont été

séparés par chromatographie préparative. Nous les avons obtenus en petite quantité vu la grande difficulté à les séparer.

Par action de la (S)-phényl-1, éthyl-1 amine et de la même amine racémique sur chacun des deux codimères 9 et 10, nous avons synthétisé respectivement une paire d'amides diastéréoisomères et une paire d'amides racémiques (réactions 58 et 59).



Théoriquement, les amides racémiques devraient être séparées par HPLC sous forme de deux pics d'égale intensité. Par contre, les pics relatifs aux deux amides diastéréoisomères donneraient par intégration des surfaces différentes. C'est cette différence de surfaces qui permettrait de chiffrer l'excès d'un énantiomère par rapport à l'autre. En effet, la pureté optique est exprimée en fonction des surfaces relatives à chacun des deux diastéréoisomères suivant la relation :

$$ee (\%) = \frac{|S_A - S_B|}{S_A + S_B} \times 100$$

III - 3 - 3 - Résultats

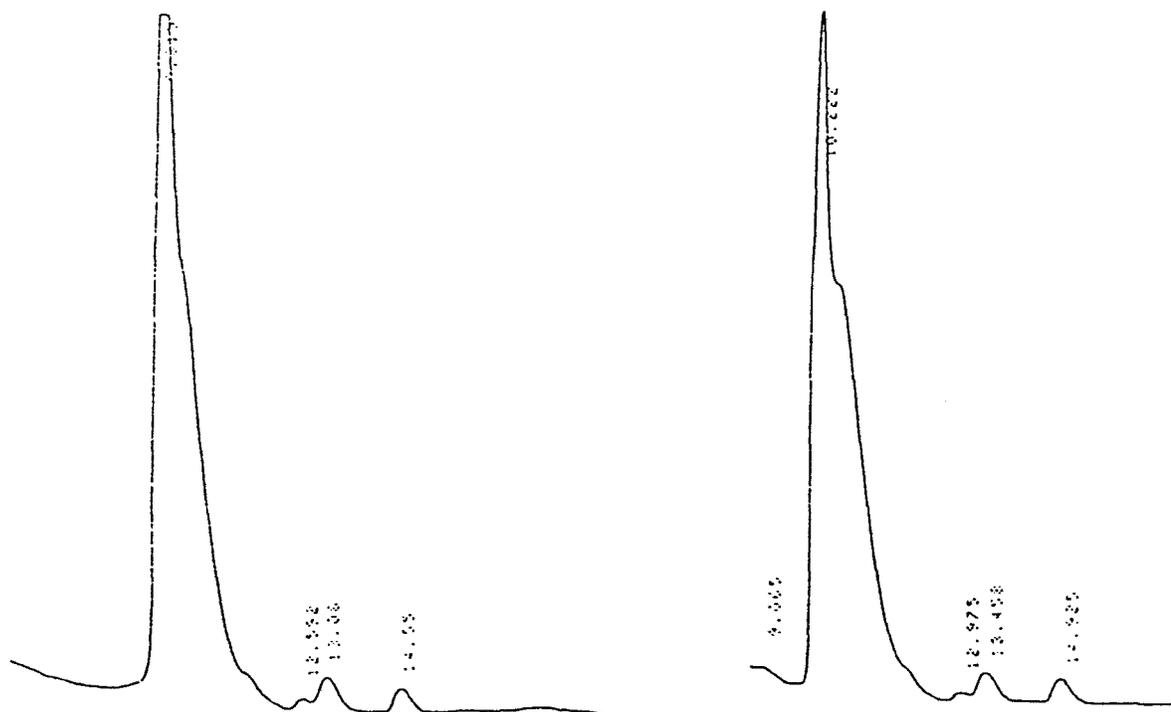
Afin d'aboutir à la séparation de nos diastéréoisomères par HPLC, nous avons utilisé deux types de colonnes remplies par des phases différentes et éluées par des solvants différents. La détection est réalisée par UV.

Une colonne à phase normale (Zorbax-Sil (22 x 0,40cmID)) éluée par un mélange heptane-acétate d'éthyle a été utilisée.

La longueur d'onde de détection a été de 254nm.

Nous avons également utilisé une colonne C₁₈ à phase inverse à compression radiale. Le détecteur à barette d'iode permet le balayage d'un intervalle de longueurs d'ondes variant de 200 à 600nm. L'éluution des produits a été effectuée par un mélange acétonitrile-eau.

Avec les deux types de colonne et malgré l'utilisation d'un gradient de solvants, nous n'avons pas pu avoir une bonne séparation des amides diastéréoisomères relatives aux deux codimères linéaires. Ceci se traduit par un chevauchement des pics, ce qui les rend difficilement quantifiables.



On pourrait espérer une bonne séparation par utilisation d'autres types de colonnes, mais ces essais n'ont pu être réalisés faute de temps.

III - 4 - CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la synthèse utilisant les diènes conjugués fonctionnalisés dans les réactions de co-oligomérisation avec le butadiène. Ces réactions utilisent des catalyseurs à base de nickel zérovalent et la présence des coordinats aminophosphinites ayant un hydrogène labile est indispensable pour l'obtention des co-oligomères linéaires.

Nous avons constaté que la réaction est sensible à l'encombrement stérique du diène fonctionnalisé ainsi qu'à la nature électronique du groupement fonctionnel. Les diènes fonctionnalisés par des groupements électroattracteurs (ester) sont les plus réactifs.

Nous avons également montré que la structure des coordinats dérivant de la famille des précurseurs éphedrine n'a pas d'influence sur la nature des produits obtenus.

Les codimères linéaires 9 et 10 obtenus par co-oligomérisation du butadiène et du sorbate de méthyle (6) sont chiraux. La détermination des puretés optiques par HPLC n'a pas pu être réalisée en utilisant les colonnes dont nous disposions.

CHAPITRE IV
CO-OLIGOMERISATION DES OLEFINES
FONCTIONNALISEES ET DU BUTADIENE

IV - CO-OLIGOMERISATION DE L'ACRYLATE DE METHYLE ET DU BUTADIENE

IV - 1 - SITUATION DU SUJET

Nous présentons dans ce chapitre les résultats du début d'une étude qui a été entreprise afin d'utiliser et d'exploiter le potentiel hautement actif de nos systèmes catalytiques Ni⁰/AMP.

Après avoir examiné l'influence de la basicité, de l'encombrement stérique de nos coordinats dans les réactions de dimérisation linéaire du butadiène et de codimérisation avec les diènes conjugués fonctionnalisés, il était souhaitable d'étendre ces études aux réactions de co-oligomérisation des oléfines fonctionnalisées et du butadiène.

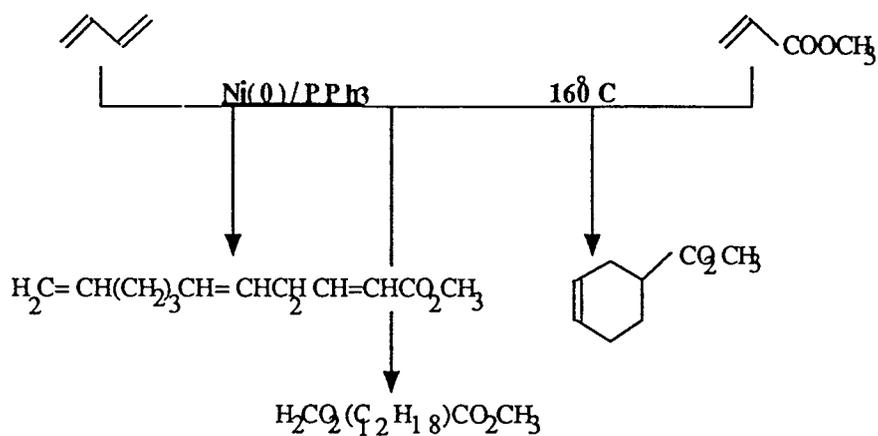
Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence un nouveau système catalytique à base de nickel zérovalent associé à des coordinats phosphines et un cocatalyseur alcool.

Signalons enfin que la suite de ce sujet utilisant d'autres oléfines fonctionnalisées est poursuivie par B. Quénon.

IV - 2 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les réactions de co-oligomérisation "butadiène-oléfines fonctionnalisées" catalysées par des complexes homogènes de coordination ont fait l'objet d'un certain nombre de recherches.

Les premières réactions ont utilisé comme catalyseurs des complexes de métaux de transition zérovalents à base de nickel, cobalt et fer (94, 95). Ces réactions conduisent à un mélange d'esters insaturés (schéma 21).



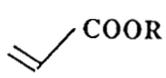
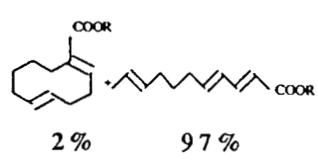
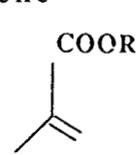
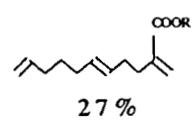
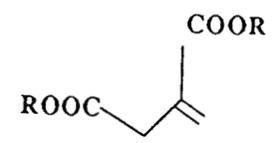
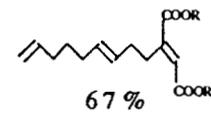
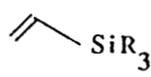
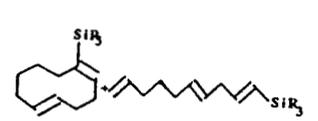
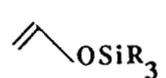
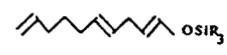
SCHEMA 21: Co-oligomères "Butadiène-Acrylate de méthyle"

Le produit cyclique résulte de la réaction de Diels-Alder entre le butadiène et l'acrylate de méthyle.

Ces réactions sont effectuées à des températures élevées de l'ordre de 160°C (34).

D'autres exemples décrits dans la littérature sont résumés dans le tableau XV :

TABLEAU XV: Co-oligomérisation "butadiène-oléfines fonctionnalisées"

| Réactifs | Produits | Complexes | Ref |
|--|--|--|-------|
| butadiène +  |  2% 97% | P(OPh) ₃ /Ni(0) | 42 |
| butadiène +  |  27% | Ni(acac) ₂ / AlEt ₃ / AsPPh ₃ | 42,58 |
| butadiène +  |  67% | Ni(acac) ₂ / AlEt ₃ / sbPPh ₃ | 59 |
| butadiène +  |  2% 97% | Ni(COD) ₂ / Phosphine | 48 |
| butadiène +  |  OSiR ₃ | // | 48 |

Avec nos systèmes catalytiques, la réaction de co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle" s'effectue à une température plus faible et con-

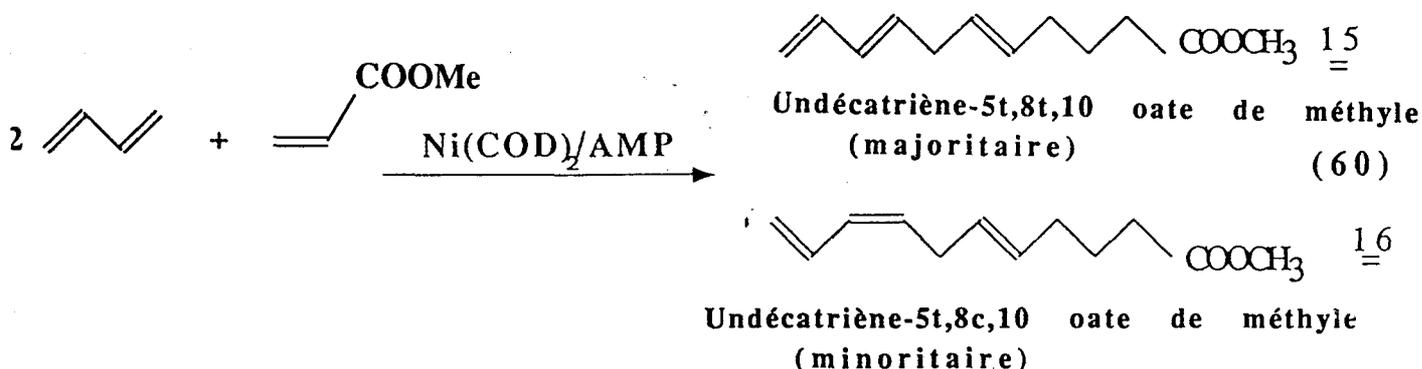
duit de manière sélective à deux produits linéaires. Ces produits diffèrent de ceux obtenus dans la littérature du fait de la structure particulière de nos coordinats AMP.

IV - 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 3 - 1 - Oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle"

catalysée par les systèmes " $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Aminophosphinites}$ "

Avant de décrire en détail les résultats des tests catalytiques, nous allons préciser la nature des produits obtenus (réaction 60).

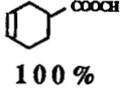
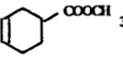


En consultant la structure de nos produits (15 et 16), on peut découper une entité octatriène-1,3,6. Ceci est dû à l'intervention de l'hydrogène de la fonction amine secondaire de nos ligands AMP. Nous allons voir clairement ceci quand nous évoquerons le mécanisme de cette réaction.

a) Le système catalytique $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{D-Ephos-NH}$

Le tableau XVI donne les résultats des différents tests catalytiques effectués dans le cadre de cette réaction.

TABLEAU XVI: Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle.

| entrée | Ni (0) | AMP |  /Ni |  /Ni | t(h) | conv. (%) | sélectivités en produits(%) |
|--------|--------|-----|---|---|------|-----------|--|
| 1 | - | - | 50 | 50 | 5 | 60 |  Réaction de Diels-Alder 100% |
| 2 | 1 | - | 80 | 40 | 4 | 70 |  +  CDT-1,5,9(ii) 30% 70% |
| 3 | 1 | 1 | 80 | 40 | 9 | 81 | $\frac{15}{16} = 43,3$ $\frac{16}{16} = 14,8$ OT-1,3,6 = 28,7 autres = 13,2 |

(i) = Conversion du butadiène

(ii) = Cyclodécatriène-1,5,9

Conditions expérimentales: Solvant = Toluène
Etalon = Heptane
Température = 80°C

On constate que la réaction de co-oligomérisation ne peut pas avoir lieu en présence uniquement du butadiène et de l'acrylate de méthyle (entrée 1). Dans ces conditions, le produit obtenu est le cyclohexène-3 carboxylate de méthyle issu de la réaction de Diels-Alder.

La présence dans le milieu réactionnel du Ni(0) sans coordinat ne permet pas non plus l'obtention des produits 15 et 16 (entrée 2).

On forme en plus du produit de la réaction de Diels-Alder le CDT-1,5,9 résultant du couplage oxydant de trois molécules du butadiène autour du nickel. L'obtention de ce produit est tout à fait normale vu ce qui a été décrit par Wilke (47) dans le cadre de la réaction de cyclotrimérisation du butadiène. Le nickel n'étant pas coordonné par un ligand, trois molécules de butadiène peu-

vent s'associer autour du métal pour former le CDT-1,5,9.

Par contre l'addition du coordinat dans le milieu réactionnel contenant le nickel permet de catalyser la réaction de co-oligomérisation (entrée 3). Des sélectivités élevées ont été obtenues pour la formation des co-oligomères linéaires 15 et 16. Cependant, l'obtention des OT-1,3,6 semble inévitable dans ces conditions, du fait de la grande activité de notre système catalytique pour dimériser linéairement le butadiène.

b) Le système catalytique Ni(COD)₂/(Cp)-D-Ephos-NH

Dans ce paragraphe, nous allons citer les résultats obtenus lorsque nous avons utilisé la D-(Cp)-Ephos-NH comme ligand.

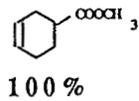
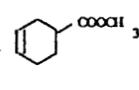
Ce coordinat présente les mêmes aspects stériques que la D-Ephos-NH, mais une basicité plus importante.

Les études effectuées dans ce cas sont analogues aux précédentes, à savoir des tests sans et avec catalyseur. Les résultats de ces essais figurent dans le tableau XVII.

Ces résultats n'appellent pas de commentaires plus particuliers que ceux énoncés précédemment ; à part que ce système catalytique est plus actif et sélectif que le précédent. En effet, il ne faut que 6 heures pour convertir 80% d'acrylate de méthyle (contre 90% en 9h avec le système Ni⁰/D-Ephos-NH) et on obtient moins d'OT-1,3,6 (13% contre 29%). La chute de la sélectivité en OT-1,3,6 est due à la basicité plus importante du coordinat D-(Cp)-Ephos-NH par rapport au ligand D-Ephos-NH (cf. Chap.II).

La différence des activités des deux systèmes catalytiques va être discutée à l'issue du mécanisme de la co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle".

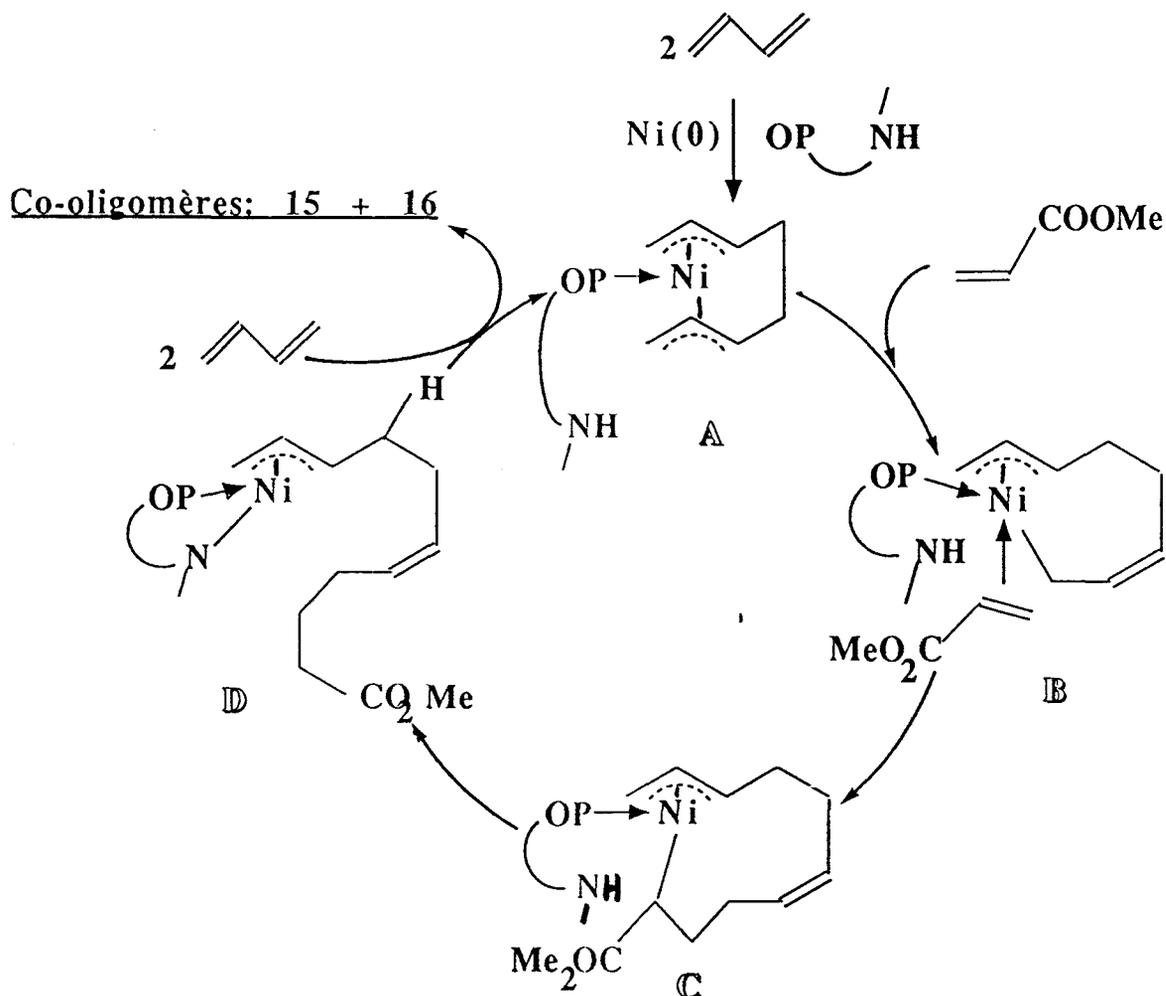
TABLEAU XVII: : Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle".

| entrée | Ni (0) | AMP |  /Ni |  /Ni | t(h) | conv. (%) | sélectivités en produits(%) |
|--------|-----------|-----|---|---|------|--------------|--|
| 1 | - | - | 50 | 50 | 5 | 60 |  100 % |
| 2 | 1 | - | 80 | 40 | 4 | 70 |  +  |
| 3 | 1 | 1 | 80 | 40 | 6 | 80,7 | $\frac{15}{16} = 50$ $\frac{16}{16} = 27,7$ <u>autres</u> = 13,2 |

Conditions expérimentales: Solvant=Toluène
Etalon= Heptane
Température= 80°C

IV - 3 - 2 - Le cycle catalytique

L'élaboration du mécanisme de cette réaction a été surtout basée sur les structures des polyènes obtenus par suite de cette réaction (schéma 22).



SCHEMA 22: Mécanisme de la co-oligomérisation

Le premier complexe formé est le bis(π -allyl)-nickel-ligandNH (complexe A) décrit dans les travaux de Wilke (51). L'association par la suite de l'acrylate de méthyle entraîne le passage à la forme (σ , π -allyl)-Ni-ligandNH (intermédiaire B) (49). Si ce réarrangement ne se produisait pas, on aurait la formation d'un complexe à 20 électrons instable selon la règle de Tolman (2). L'insertion de l'acrylate de méthyle (complexe C) a lieu avant la migration de l'hydrogène de la fonction amine du coordinat sur l'octadiényl-nickel. Si le

cas inverse avait lieu, on formerait uniquement les OT-1,3,6.

Une migration de l'hydrogène du coordinaat sur le carbone 2 du complexe C (position 2 par rapport à l'ester) conduit à l'intermédiaire D où le groupe ester est en position terminale. Finalement, un hydrogène du carbone 8 est arraché pour retourner sur le groupement amine avec libération des co-oligomères 15 et 16.

IV - 3 - 3 - Comparaison entre les deux systèmes catalytiques

Pour expliquer la différence entre les activités des deux systèmes catalytiques (Ni(o)/D-Ephos-NH et Ni(o)/D-(Cp)-Ephos-NH), il suffit d'évoquer les phénomènes qui favorisent le réarrangement de la forme A à la forme B.

Par association de l'acrylate de méthyle au nickel (du complexe bis(π -allyl)-nickel-ligand-NH (intermédiaire A)), le passage vers la forme (σ - π -allyl)-nickel-ligand-NH-acrylate (complexe B) est une étape indispensable. Wilke et Jolly (54) ont montré que les intermédiaires (σ , π allyl)-nickel (B) sont favorisés par des ligands basiques. La D-(Cp)-Ephos-NH étant plus basique que la D-Ephos-NH, le passage du complexe A au complexe B se fera plus facilement quand ce premier coordinaat est associé au nickel et par conséquent la vitesse de co-oligomérisation sera plus grande dans ce cas.

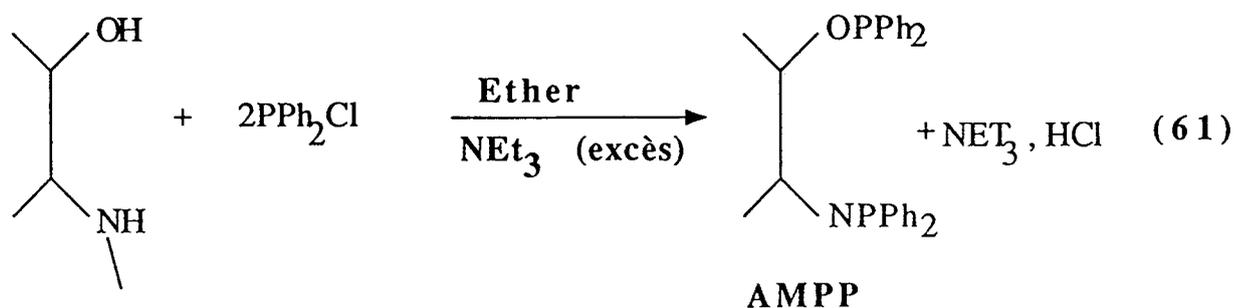
IV - 3 - 4 - Co-oligomérisation "Butadiène-acrylate de méthyle" catalysée par le système "Ni(o)/phosphine/CH₃OH"

La réaction de co-oligomérisation catalysée par ce système conduit aux mêmes produits que lorsqu'on avait utilisé le système de référence (produits 15 et 16).

Nous avons utilisé des coordinaats monodentates (PPh₃ ; P(OPh)₃ ; PCy₃) et bidentates du type aminophosphinephosphinites (AMPP).

Les coordinaats AMPP bidentates ont été synthétisés au laboratoire à par-

tir d'aminoalcools naturels et d'un excès de chlorodiphénylphosphine (réaction 61)



Ces coordinats AMPP ont induit une bonne activité optique dans les réactions de catalyse homogène asymétrique.

Ces ligands ont été utilisés dans les réactions de cyclodimérisation du butadiène (71), de codimérisation "cyclohexadiène-éthylène" (57), d'hydroformylation du styrène (72) et d'hydrogénation asymétrique des groupements carbonyles en alcools (82).

a) Le système catalytique Ni(COD)₂/ligand monodentate

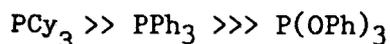
Les coordinats utilisés au cours de ces tests sont la triphénylphosphine (PPh₃), le triphénylphosphite (P(OPh)₃) et la tricyclohexylphosphine (PCy₃). Les résultats de cette étude figurent dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII : Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle"

| entrée | L /Ni | MeOH /Ni |  /Ni |  /Ni | t (h) | Conv. (%) (i) | Sélectivités en produits (%) |
|--------|---------------------------|----------|---|---|-------|---------------|---|
| 1 | PPh ₃ =1 | 100 | 80 | 40 | 13 | 75 | <u>15</u> =43 <u>16</u> =24,3 (ii) <u>OT</u> =23,4 <u>Autres</u> =9,3 |
| 2 | P(OPh) ₃ =1 | 100 | 80 | 40 | 28 | 29 | <u>15</u> =9,7 <u>16</u> =7,5 <u>COD</u> =26,2(iii) <u>DA</u> =37,1 <u>autres</u> =19,5 |
| 3 | PCy ₃ =1 | 100 | 80 | 40 | 4 | 80 | <u>15</u> =34,1 <u>16</u> =12,4 <u>OT-1,3,6</u> =39,1 <u>DA</u> =14,5 |

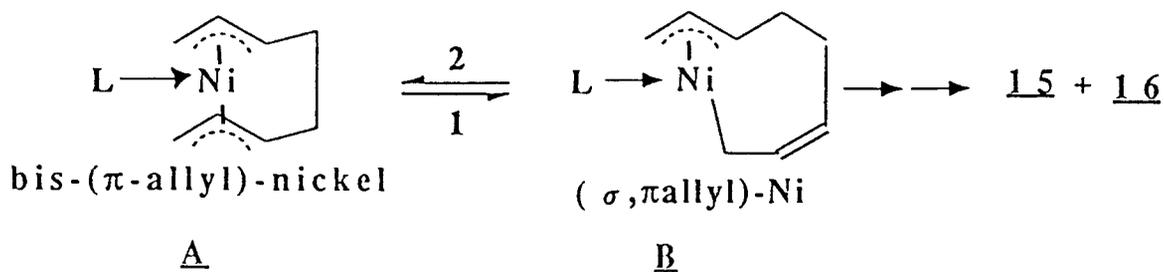
(i)= Conversion de l'acrylate de méthyle ; (ii)=OT-1,3,6+OT-2,4,6
(iii)=Cyclooctadiène-1,5 . Conditions expérimentales: Solvant=Toluène
Etalon=Heptane. Température= 80°C

On constate que la vitesse de la réaction croît avec la basicité du ligand utilisé.



Ainsi, nous avons la meilleure activité catalytique quand la tricyclohexylphosphine est associée au nickel (entrée 3).

En se basant sur les deux premiers intermédiaires du cycle catalytique de la réaction (schéma 23), on peut donner une explication à ce phénomène.



SCHEMA23: Equilibre bis(π ,allyl)-Ni - (σ , π allyl)-Ni

Comme nous l'avons cité précédemment, Wilke (54) a montré que les complexes B sont favorisés par les coordinats à caractère basique important. C'est le cas de PCy_3 et PPh_3 où l'équilibre se déplacerait rapidement dans le sens (1).

La triphénylphosphine (entrée 1) étant moins basique que la tricyclohexylphosphine (entrée 3) ; les co-oligomères 15 et 16 seront obtenus avec une cinétique plus faible.

Dans le cas du triphénylphosphite (entrée 2), la vitesse de la réaction est très faible ainsi que les sélectivités en co-oligomères. Ceci est dû au caractère électroattracteur important de ce coordinat qui favorise la rétrodonation du nickel dans les orbitales d vides du phosphore (L) et par conséquent stabilise l'intermédiaire A (bis(π -allyl)-nickel). Cette stabilisation le favorise par rapport au complexe B.

Avec du nickel (o) coordonné par le triphénylphosphite (entrée 2), on forme essentiellement le COD-1,5, produit issu de la cyclodimérisation du butadiène. Ce produit est obtenu directement à partir de l'intermédiaire bis(π -allyl)-Nickel-P(OPh)₃ (complexe A).

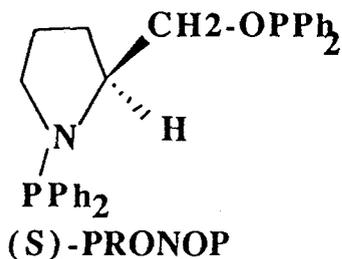
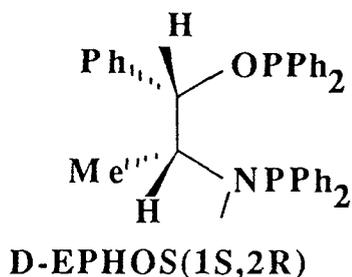
b) Le système catalytique : Ni(COD)₂/Aminophosphinephosphinites/MeOH

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des réactions de co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle" catalysées par du nickel (o)

modifié par des coordinats aminophosphinephosphinites (AMPP) et en présence d'un cocatalyseur donneur d'hydrogène (CH₃OH).



Les coordinats AMPP que nous avons utilisés sont la D-Ephos (1S,2R) et la S-Pronop. Ils sont obtenus respectivement par action de la chlorodiphénylphosphine (PPh₂Cl) sur la D-Ephedrine (1S,2R) et le S-Prolinol



Les caractéristiques RMN (³¹P, ¹³C, ¹H) de ces ligands sont détaillées dans l'annexe 1.

Les résultats de la co-oligomérisation figurent dans le tableau XIX suivant :

TABLEAU XIX : Co-oligomérisation "butadiène-acrylate de méthyle" à 80°C
Système catalytique: Ni(COD)₂/AMPP/MeOH.

| entrée | L ₂ / Ni | MeOH /Ni | / Ni | / Ni | t (h) | Conv. (%) | Sélectivités en produits(%) |
|--------|------------------------|-------------|---------|---------|----------|--------------|--|
| 1 | Ephos =1 | 100 | 80 | 40 | 40 | 92 | <u>15</u> =20,6 <u>16</u> =13,6 <u>OT</u> =35 DA=11,5 |
| 2 | Pron- op=1 | 100 | 80 | 40 | 23 | 80 | <u>15</u> =32,3 <u>16</u> =21,4 <u>OT</u> =35 <u>DA</u> =11,5 |

Au vu de ces résultats, on remarque que les systèmes catalytiques au nickel (0) qui utilisent des phosphines monodentates comme coordinats sont beaucoup plus actifs que lorsque des coordinats bidentates (AMPP) sont utilisés. En effet, la cinétique de la réaction chute d'un facteur très important en passant du premier cas au second.

Cette faible activité des systèmes Ni(0)/AMPP/MeOH est probablement due à des effets stériques engendrés par le coordinat. En effet, si l'on suppose qu'au niveau de nickel(0), seul un des sites de coordination du ligand AMPP participe dans la réaction, l'autre site n'aura qu'un effet stérique gênant le déroulement de la réaction de co-oligomérisation.

IV - 4 - CONCLUSION

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les réactions de co-oligomérisation du butadiène et de l'acrylate de méthyle s'effectuent sur des catalyseurs au nickel zérovalent. La présence des coordinats est indispensable pour maintenir l'activité du catalyseur. La présence d'une source d'hydrogène dans la réaction permet d'obtenir de nouveaux polyènes conjugués fonctionnalisés. Dans la premier cas, cet hydrogène provenait du coordinat lui-même. Les coordinats AMP peuvent remplir cette tâche. Ils ont la possibilité de coordiner le métal par leur fonction phosphinite et peuvent en même temps libérer l'hydrogène de la fonction amine secondaire faisant partie de leur chaîne structurale.

Dans le deuxième cas, cet hydrogène est apporté par un cocatalyseur alcool associé au système Nickel (0)/Ligand. Les ligands qui ont été utilisés sont des monodentates et des bidentates. La cinétique de la réaction est meilleure quand on utilise des ligands monodentates basiques ($PCy_3 > PPh_3$). La vitesse de la réaction est plus faible avec les coordinats bidentates (AMPP) car ces ligands participent avec un seul site de coordination (phosphinite), l'autre site (aminophosphine) engendre une gêne stérique qui défavorise la réaction.

Dans le cadre de cette étude, le système catalytique Ni(o)/AMP a montré une fois de plus sa grande réactivité grâce à la structure particulière des coordinats AMP.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre étude était d'examiner l'activité du système catalytique Nickel(o)/Aminophosphinite dans la réaction de dimérisation linéaire du butadiène. Nous avons synthétisé à partir d'aminoalcools naturels une variété de coordinats aminophosphinites (AMP) chiraux. Ces AMP ont la possibilité de céder leur hydrogène au cours de la réaction. Nous avons montré que la cinétique de la réaction est considérablement influencée par la nature électronique (basicité) et stérique des radicaux greffés au phosphore trivalent du coordinat.

Nous avons également montré la possibilité d'utiliser les diènes fonctionnalisés dans les réactions de co-oligomérisation avec le butadiène. Nous avons mis en évidence une codimérisation linéaire sélective avec des catalyseurs au nickel zérovalent coordonné par nos ligands-NH.

Parmi les diènes testés, seuls ceux fonctionnalisés par des groupes esters sont réactifs. La fonction ester intervient comme groupe activant. La sélectivité de cette réaction en codimères linéaires est contrôlée par la stabilité relative des complexes bis(π -allyl)-Nickel-AMP qui contrôle le couplage oxydant de deux molécules de diènes.

Enfin, l'application de notre système catalytique à la réaction de co-oligomérisation du butadiène avec l'acrylate de méthyle nous a permis de synthétiser de nouveaux polyènes linéaires fonctionnalisés dans des conditions plus

améliorées.

Dans ce contexte, l'adjonction d'un cocatalyseur alcool à une source de nickel zérovalent coordonné par des ligands monodentates (phosphines) ou bidentates (aminophosphinephosphinites) a permis de mettre en évidence un nouveau système catalytique conduisant aux mêmes polyènes fonctionnalisés.

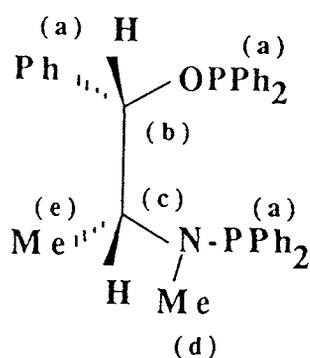
Les réactions de co-oligomérisation du butadiène avec les diènes fonctionnalisés ou les oléfines fonctionnalisées ouvrent une nouvelle voie d'accès à des polyènes linéaires fonctionnalisés susceptibles d'être utilisés dans des réactions de cycloadditions intramoléculaires. Ceci va permettre d'accéder directement à des systèmes bicycliques fonctionnalisés à partir de précurseurs peu coûteux et aisément accessibles.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CARACTERISTIQUES RMN DES COORDINATS

1 - Les aminophosphinephosphinites⁽⁶⁸⁾ 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, $^3\text{J} = 4,6$)

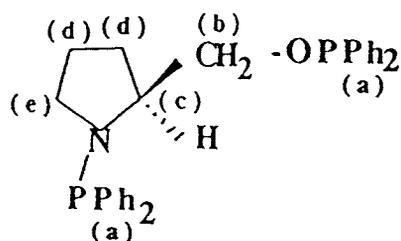
RMN ^{31}P (CDCl_3)

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

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

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

no (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)

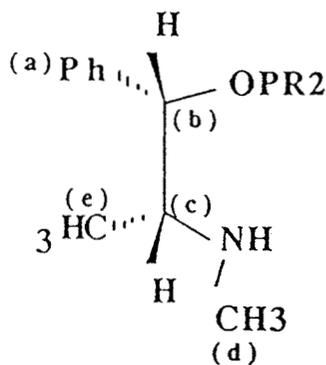
(e) : 3,05 (m, 2H)

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/100cc de benzène, T = 20°C)2 - Les aminophosphinites AMP

D-EPHOS-NH (1S,2R) 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) $\delta(\text{P-O}) = 113,5$ $[\alpha]_{\text{D}}^{\circ} = + 3,12^{\circ}$ (c = 2g/100cc de toluène, T = 18°C)

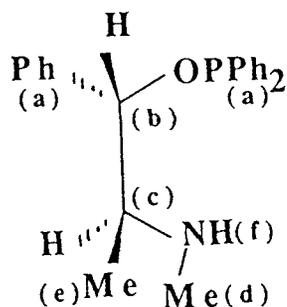
L-EPHOS-NH (1R,2S) obtenue à partir du chlorhydrate de la L(-)Ephédrine (1R,2S) et de PPh_2Cl (ou de PPh_2NMe_2)

RMN 31 (CDCl_3)

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

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

Ψ (+) EPHOS-NH (1S,2S) obtenue à partir du chlorhydrate de (+) 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, $^2\text{J} = 18,3$)

(c) : 59,22 (d, $^3\text{J} = 6,10$)

(d) : 32,17 (s)

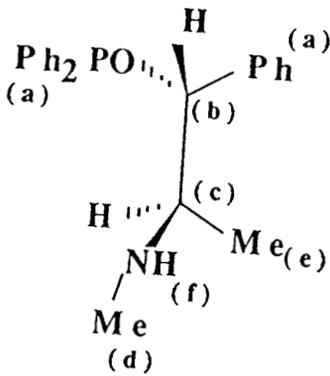
(e) : 14,24 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

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

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

Ψ (-) EPHOS-NH (1R,2R) 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, $^3\text{J} = 6,1$)

(d) : 33,27 (s)

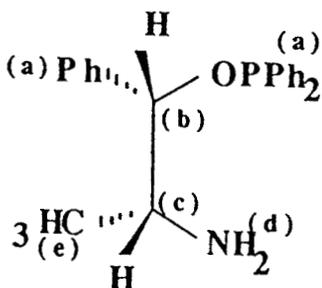
(e) : 15,28 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

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

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

D (+) NorEPHOS-NH $_2$ (1S,2R) obtenue à partir du chlorhydrate de la D(+) Noréphédrine (1S,2R) et de PPh_2NMe_2 .



RMN ^1H (C_6D_6)

(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)

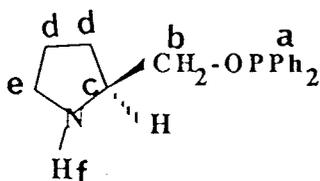
- (a) : 126 - 130,42 (m)
 (b) : 86,54 (d, $^2J = 15,0$)
 (c) : 51,46 (d, $^3J = 5,0$)
 (e) : 17,99 (s)

RMN ^{31}P (CDCl_3)

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

$$[\alpha]_{\text{D}}^{\circ} = + 2,05^{\circ} \quad (c = 2,5\text{g}/100\text{cc de toluène, } T = 18^{\circ}\text{C})$$

L (+) ProNHOP (S) 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)

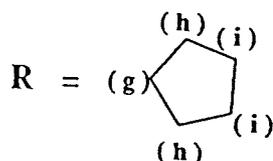
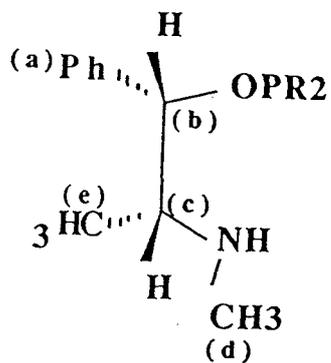
RMN ^{31}P (CDCl_3)

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

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 9,26^{\circ} \quad (c = 3\text{g}/100\text{cc de toluène, } T = 18^{\circ}\text{C})$$

2 - Les coordinats "alkyls-aminophosphinites"

D-(Cp)-Ephos-NH : Obtenue par action de PCp_2Cl sur la D(+)-Ephedrine



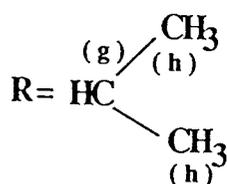
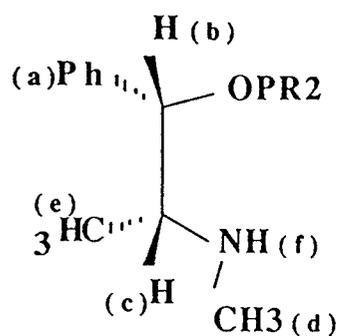
RMN¹H (C₆D₆)

- (a) : 7 (m, 5H)
 (b) : 5 (m, 1H)
 (c) : 3,4 (m, 1H)
 (d) : 2 (s, 3H)
 (e) : 0,98 (d, 3H)
 (f) : 1,59 (1H)
 (g) : 2,05 (m, 2H)
 (h) : 1,59 (m, 8H)
 (i) : 1,4 (m, 8H)

RMN¹³C (CDCl₃)

- (a) : 127,6-128,2 (m)
 (b) : 84,8 (d, ²J = 19HZ)
 (c) : 60,9 (d, ³J = 7HZ)
 (d) : 34,1 (s)
 (e) : 15,2 (s)
 (g) : 74
 (h) : 26-25 (2d, ²J = 18HZ)
 (i) : 18 ; (2d, ³J = 7HZ)

D-(iPr)-Ephos-NH : Obtenue par action de $P(iPr)_2Cl$ sur la D(+)-Ephedrine



RMN¹H (C₆D₆)

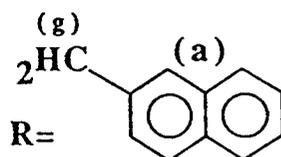
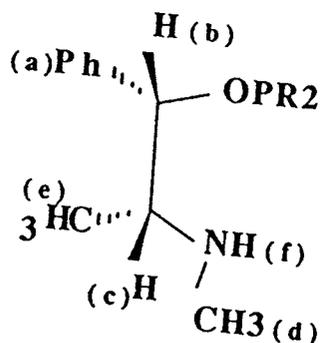
- (a) : 7-8 (m, 5H)
 (b) : 4,9 (m, 1H)
 (c) : 3,6 (m, 1H)
 (d) : 2,82 (S, 3H)
 (e) : 0,98 (d, 3H)
 (f) : 1,7 (1H)
 (g) : 1,3 (m, 2H)
 (h) : 0,9 (m, 8H)

RMN ¹³C (CDCl₃)

- (a) : 127-132
 (b) : 84,1 (d, ²J = 19,5HZ)
 (c) : 60,7 (d, ³J = 6,15HZ)
 (d) : 33,7 (S)
 (e) : 15,2(S)
 (g) : 59
 (h) : 19,7 (2d, ²J = 18HZ)

D-(CH₂-Naph)-Ephos-NH : Obtenue par action de $P(CH_2-Naph)_2Cl$ sur la D(+)-

Ephedrine



RMN¹H

- (a) : 7,2-7,9 (m, 19H)
 (b) : 4,9 (m, 1H)
 (c) : 3,6 (m, 1H)
 (d) : 2,23 (S, 3H)
 (e) : 0,9 (d, 3H)

(f) : 1,6 (1H)

(g) : 3,3 (m, 4H)

RMN ^{13}C

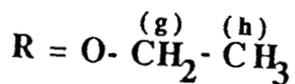
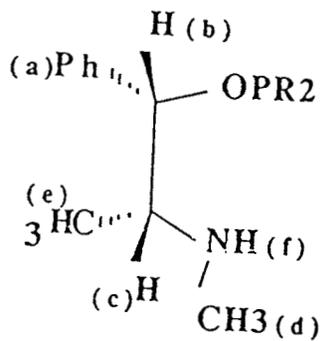
(a) : 128-132

(b) : 87 (d, $^2\text{J} = 20\text{HZ}$)(c) : 58,7 (d, $^3\text{J} = 8\text{HZ}$)

(d) : 34,2 (s)

(e) : 13(s)

(g) : 73

D-(OEt)-Ephos-NH : Obtenue par action de $\text{P(OEt)}_2\text{Cl}$ sur la D(+)-EphedrineRMN ^1H (C_6D_6)

(a) : 7,2 (m, 5H)

(b) : 5 (m, 1H)

(c) : 3,5 (m, 1H)

(e) : 1 (d, 3H)

(d) : 2,23 (s, 3H)

(f) : 1,57 (1H)

(g) : 4,3 (q, 4H)

(h) : 1,6 (t, 6H)

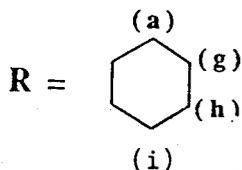
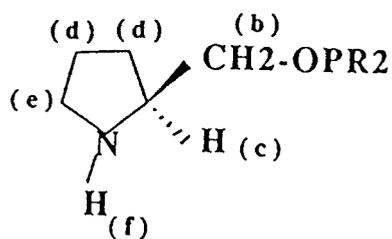
RMN ^{13}C (C_6D_6)

(a) : 127,3-128,6 (m)

(b+g) : 87,4 (m, $^2\text{J} = 18\text{HZ}$)(c+h) : 57,6-58,4 (m, $^3\text{J} = 10,3\text{HZ}$)

(d) : 34,04 (s)

Cy-PRONHOP (S) : Obtenue par action de PCy_2Cl sur le S-Prolinol



RMN¹H (toluène D₈)

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

(b) : 3,6 (m,2H)

(c) : 2,6 (m,1H)

(d+g+h+i) : 1,7 (m,24H)

(e) : 1,9 (1H)

RMN¹³C (C₆D₆)

(a) : 76,1

(b) : 35,6 (d, $^2J = 19,5\text{HZ}$)

(c) : 59,4 (d, $^3J = 7\text{HZ}$)

(d) : 25,2 : 2 (S)

(e) : 46,3 : 1(S)

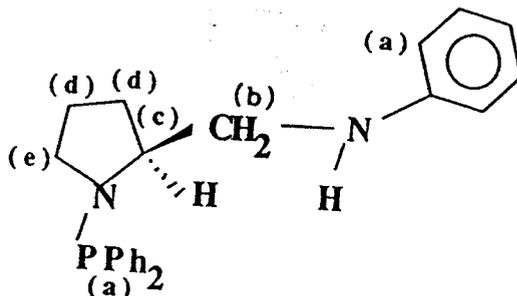
(g) : 28,9 (4d, $^2J = 20$)

(h) : 25 (4d, $^3J = 1(S)$)

(i) : 18,27 : 1(S)

L'aminophosphine-amine : (AP-NH) : obtenue par action de PPh_2Cl sur la

(S)-2-(anilinométhyl) pyrrolidine



Nous avons effectué uniquement les spectres RMN ^{31}P et ^{13}C de ce ligand

RMN ^{31}P : δ (P-N) = 51,6ppm/ H_3PO_4

RMN ^{13}C (C_6D_6)

(a) : 128-133 (m)

(b) : 59 (d, $^3\text{J} = 8$)

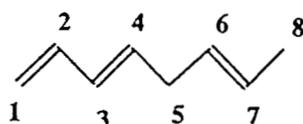
(c) : 60 (d, $^2\text{J} = 17$)

(d) : 22-25,2 (d, $^3\text{J} = 7,5$)

(e) : 48,3 (d, $^2\text{J} = 17,5$)

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES DES DIMERES LINEAIRES DU BUTADIENE⁽⁶⁸⁾

L'OCTATRIENE-1,3,6 (E,E)



RMN ^1H (CDCl_3) (51)

1,66 (d,d $\text{J}_{7-8} = 5,3$ $\text{J}_{6-8} = 1,4,3\text{H}$)

2,78 (t de d $\text{J}_{4-5} = \text{J}_{6-5} = 5,1$ $\text{J}_{7-5} = 1,2, 2\text{H}$)

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)

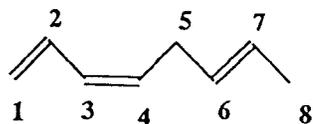
(1) : 115,10 (2) : 137,09

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

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

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

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

L'OCTATRIENE - 1,3,6 (Z,E)RMN¹H (CDCl₃)

1,66 (d,d ,3H)

2,76 (m,2H)

4,90 - 7,05 (oléfiniques,7H)

IR (film)

Même IR que l'OT-1,3,6 (E,E)

+ 690.

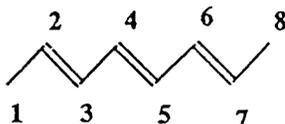
RMN ¹³C (CDCl₃)

(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)RMN ¹H(CDCl₃)

1,74 (d, J = 4,5, 6H)

6 - 6,2 (m, oléfinique, 6H)

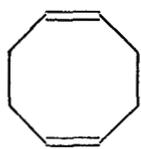
RMN ¹³C (CDCl₃)

(1) (8) : 18,7

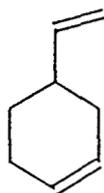
C sp² 128,61 ; 130,55 ; 131,80

ANNEXE 3 : LES CYCLODIMERES DU BUTADIENE

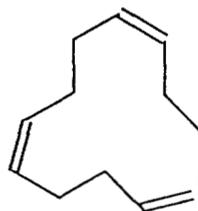
Le COD-1,5, le VCH-1,4 et le CDT-1,5,9 ont été repérés en chromatographie phase gaz par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons connus.



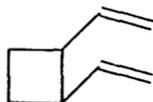
COD-1,5



VCH-1,4



CDT-1,5,9

Le DVCB-1,2

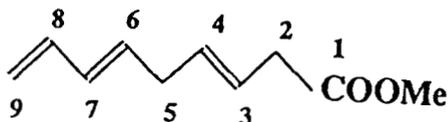
Ce produit n'a pas été isolé. Son temps de rétention chromatographique a été repéré à partir de réactions connues et grâce à son isomérisation ultérieure en COD-1,5.

ANNEXE 4 : CARACTERISATION DES CO-OLIGOMERES "BUTADIENE-PENTADIENE-2,4
OATE DE METHYLE:5"

Quatre codimères détectés en chromatographie analytique (deux très majoritaires). Les produits minoritaires n'ont pas pu être obtenus par chromatographie préparatives.

Les analyses ont été conduites sur les deux isomères majoritaires :

- Le nonatriène-3,6,8 oate de méthyle (E,E):7



RMN¹H (CDCl₃) en accord avec la littérature (70)

2,3 - 3,15 (m,4H) (CH₂)₂ et (CH₂)₅

3,7 (s,3H) OCH₃

5,3 - 7 (m,7H) H oléfiniques

RMN¹³C (CDCl₃)

C_{sp}³ : 37,8 (C₂)

31,7 (C₅)

51,3 (OCH₃)

C_{sp}² : 172,2 (C=O) 135,4 (C₄)

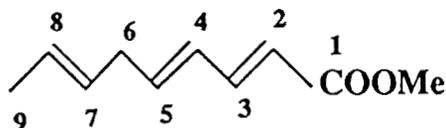
148,3 (C₃) 130,0 (C₆)

132,9 (C₇) 137,9 (C₈)

117,7 (C₉)

IR (CDCl₃) : 2980,2960,2830,1740,1600,1430,1270,1035,980,895.

- Le nonatriène-2,4,7 oate de méthyle (E,E,E):8 :



RMN¹H(CDCl₃) :

2,11 (m ; 2H ; J₆₋₅ = J₆₋₇ = 5,1) (CH₂)₆

3,7 (s;3H) OCH₃

1,65 (d ; 3H ; J₉₋₈ = 3,18) (CH₃)₉

5,1-6,51 (m,6H) H oléfiniques

RMN¹³C (CDCl₃) :

C_{sp}³ : 35,2 (C₆)
 17,7 (C₉)
 51,6 (OCH₃)

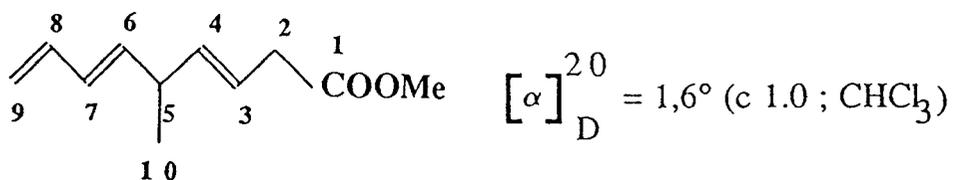
C_{sp}² : 168 (C=O) conjugué donc plus blindé que C=O de l'isomère 7.
 122,5 (C₂) 129,2 (C₄) 128,6 (C₇)
 124 (C₃) 130,8 (C₅) 122,9 (C₈)

IR (CDCl₃) :

Même spectre IR que l'isomère 7 sauf la bande 1740 cm⁻¹ qui disparaît au profit de la bande 1680cm⁻¹ (✓C=O) conjugué.

ANNEXE 5 : CARACTERISATION DES CO-OLIGOMERES "BUTADIENE-SORBATE DE METHYLE 6"

Quatre codimères sont détectés par chromatographie dont trois isomères majoritaires. L'isomère minoritaire n'a pas été obtenu par chromatographie préparative. Deux codimères sont optiquement actifs (9 et 10).

Le méthyle-5, nonatriène-3,6,8 oate de méthyle (E,E):9

RMN ^1H (CDCl_3) : en accord avec la littérature (70)

1,1 (d, $J_{5-10} = 6,53$; 3H) (CH_3)₁₀

2,15-2,3 (m ; 3H) (CH_2)₂ et (CH_2)₅

3,68 (s ; 3H) (OCH_3)

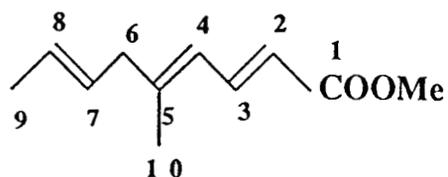
5,1-6,7 (m, 7H)

RMN ^{13}C (CDCl_3)

C_{sp^3} : 51,67 (OCH_3) 39,13 (C_5)
 37,8 (C_2) 19,87 (C_{10})

C_{sp^2} : 172,29 ($\text{C}=\text{O}$)
 138,42 (C_3) 120,57 (C_7)
 138 (C_4) 129,64 (C_8)
 137,09 (C_6) 115,46 (C_9)

IR (CDCl_3) : 2980,2960,2830,2820,1734,1600,1430,1310,1270,1175,1000

Le méthyle-5, nonatriène-2,4,7 oate de méthyle:11

RMN ^1H (CDCl_3) :

1,59 (s ; 3H) (CH_3)₁₀

1,86 (d, 3H ; $J_{8-9} = 5,15$) (CH_3)₉

3,15 (d ; $J_{6-7} = 5,86$, 2H) (CH_2)₆

3,68 (s, 3H) (OCH_3)

5-6,37 (m, 5H) H oléfiniques

RMN ^{13}C (CDCl_3) :

C_{sp^3} : 51,73 (OCH_3)

17,15 (C_9)

36,51 (C_6)

18,15 (C_{10})

C_{sp^2} : 167,91 ($\text{C}=\text{O}$)

121,73 (C_2)

140,11 (C_5)

122,51 (C_3)

129,10 (C_7)

136,71 (C_4)

122,01 (C_8)

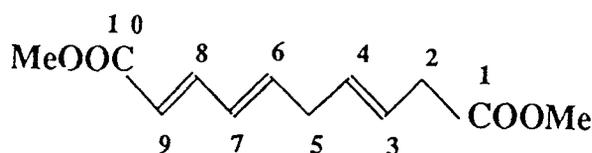
RMN IR (CDCl_3) : Identique aux isomères précédents (9 et 10)

sauf ($\text{C}=\text{O}$) = 1700 cm^{-1} (conjugué)

ANNEXE 6 : CARACTERISATION DES DIMERES DU PENTADIENE-2,4 OATE DE METHYLE (70)

Huit dimères (quatre majoritaires) détectés en chromatographie analytique sur colonne XP Sil WCOT. Colonnes testées en chromatographie préparative : $\beta\beta'$ oxo-dipropionitrile, carbowax 20M, réoplex 400, DEGS, SE30.

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):12

RMN¹H (CDCl₃) En accord avec la littérature (6)

2,8-3,15 (m,4H) (CH₂)₆ et (CH₂)₉

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

5,3-6 et 7-7,3 (m,6H) oléfiniques

RMN ¹³C (CDCl₃)

Csp³ 28,3 50,6 (MeO)

36,6 50,8 (MeO)

Csp² 122,0 138,5

124,1 145,4

130,0 168,0 (CO)₁ plus conjugué, plus blindé

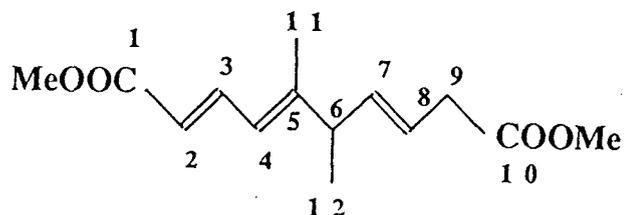
130,8 172,0 (CO)₂

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

Spectre UV pour 4 dimères

max : 250,255,260

ANNEXE 7 : CARACTERISATION DES DIMERES DE L'HEXADIENE-2,4 OATE DE METHYLE (70)

LE DIMETHYL-5,6 DECATRIENE-2,4,7 DICARBOXYLATE-1,10 DE METHYLE (E,E,E):13

Huile purifiée par chromatographie préparative

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

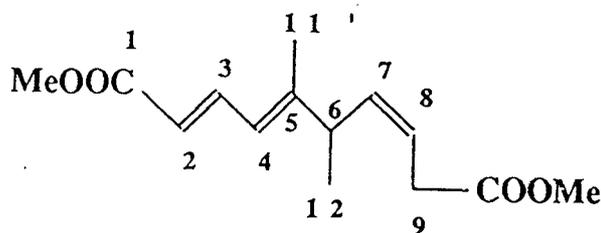
- 1,10 (d, $^3\text{J}_{12-6} = 6,93$, 3H) Me_{12}
 1,78 (s, ^4J faible, 3H) Me_{11}
 2,86 (m, $^3\text{J}_{6-12} = 6,93$, $^3\text{J}_{6-7}$, 1H) H_6
 3,00 (d, $^3\text{J}_{9-8} = 6,50$, 2H) $(\text{CH}_2)_9$
 3,67 et 3,62 (2s, 2*3H) 2*OMe
 5,48 (m, J trans = 11, 2H) H_7 et H_8
 5,75 (d, $^3\text{J}_{4-3} = 15,1$, 1H) H_4
 5,96 (d, $^3\text{J}_{2-3} = 11,50$, 1H) H_2
 7,51 (m, $^3\text{J}_{3-4} = 15,1$, $^3\text{J}_{3-2} = 11,5$, 1H) H_3

RMN ^{13}C (CDCl_3) 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=O ₂ |

IR (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):14

Huile purifiée par chromatographie préparative

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

- 1,12 (d, ³J₁₂₋₆ = 6,93, 3H) Me₁₂
- 1,73 (s, 3H) Me₁₁
- 3,01 (d, ³J = 5,63, 2H) (CH₂)₉
- 3,70 (m,1H) H₆ dissimulé sous les signaux des MeO
- 3,65 et 3,71 (2s,2*3H) 2*OMe
- 5,53 (m,J cis = 2H) H₇ et H₈
- 5,77 (d, ³J₄₋₃ = 15,15, 1H) H₄
- 5,94 (d, ³J₂₋₃ = 11,69, 1H) H₂

7,59 (m, $^3J_{3-4} = 15,15$, $^3J_{3-2} = 11,69$, 1H) H₃

RMN ^{13}C (CDCl₃)

| | | | | |
|---|-------|---|------------------|-------------------------|
| Csp ³ | 17,93 | C ₁₂ | Csp ² | 119,17 |
| | 19,78 | C ₁₁ | | 121,90 |
| | 37,52 | C ₉ ou C ₆ | | 123,81 |
| | 37,74 | C ₆ ou C ₉ C ₆ plus blindé/isomère | | 136,20 |
| (E,E,E) : entre une double liaison C=C cis et une trans | | | | 139,75 |
| | 51,33 | OMe | | 151,97 |
| | 51,73 | OMe | | 167,91 C=O ₁ |
| | | | | 172,11 C=O ₂ |

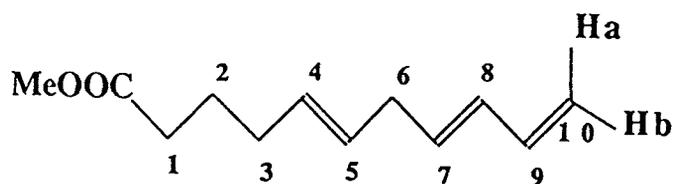
IR (CDCl₃)

Idem que l'isomère (E,E) seule une petite différence vers 1050cm⁻¹

ANNEXE 8 : CARACTERISATION DES CO-OLIGOMERES "BUTADIENE - ACRYLATE DE METHYLE"

Deux isomères ont été détectés par chromatographie, dont un très majoritaire. L'analyse a été faite sur le produit majoritaire.

- Le undécatriène-5,8,10 oate de méthyle: 15



RMN ^1H (CDCl_3) : 400MHz

1,70 (m, $^3\text{J}_{2-1} = 7,4$; 2H) H_2
 2,05 (m, $^3\text{J}_{3-2} = 8,4$; 2H) H_3
 2,30 (t, $^3\text{J}_{1,2} = 7,4$; 2H) H_1
 2,75 (dd, 2H) H_6
 3,65 (s, 3H) OCH_3
 4,95 (d, $^3\text{J}_{9,10\text{b}} = 12$, 1H) $\text{H}_{10,\text{b}}$
 5,09 (d, $^3\text{J}_{9-10\text{a}} = 17,1$ H) $\text{H}_{10,\text{A}}$
 5,42 (m, $\text{J}_{\text{trans}} = 11,2$ H) H_4 et H_5
 5,67 (m, $^3\text{J}_{6-7} = 7$, 1H) H_7
 6,04 (m, 1H) H_8
 6,30 (m, $^3\text{J}_{8-9} = 17,1$ H) H_9

RMN 13 (CDCl_3) :

C_{sp^3} : 24,4 (C_2)
 32 (C_3)
 33,1 (C_6)
 35,2 (C_1)
 51 (OMe)

C_{sp^2} : 174 (C=O)
 115
 117,5
 127,3
 130,8
 132,2
 137

Spectre IR (cm^{-1}) : 3087,2997,1733,1651,1173,1007,971,911.

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 (Schéma 24).

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 déperoxydés par passage sur alumine basique WOELM superactivée puis distillée 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.

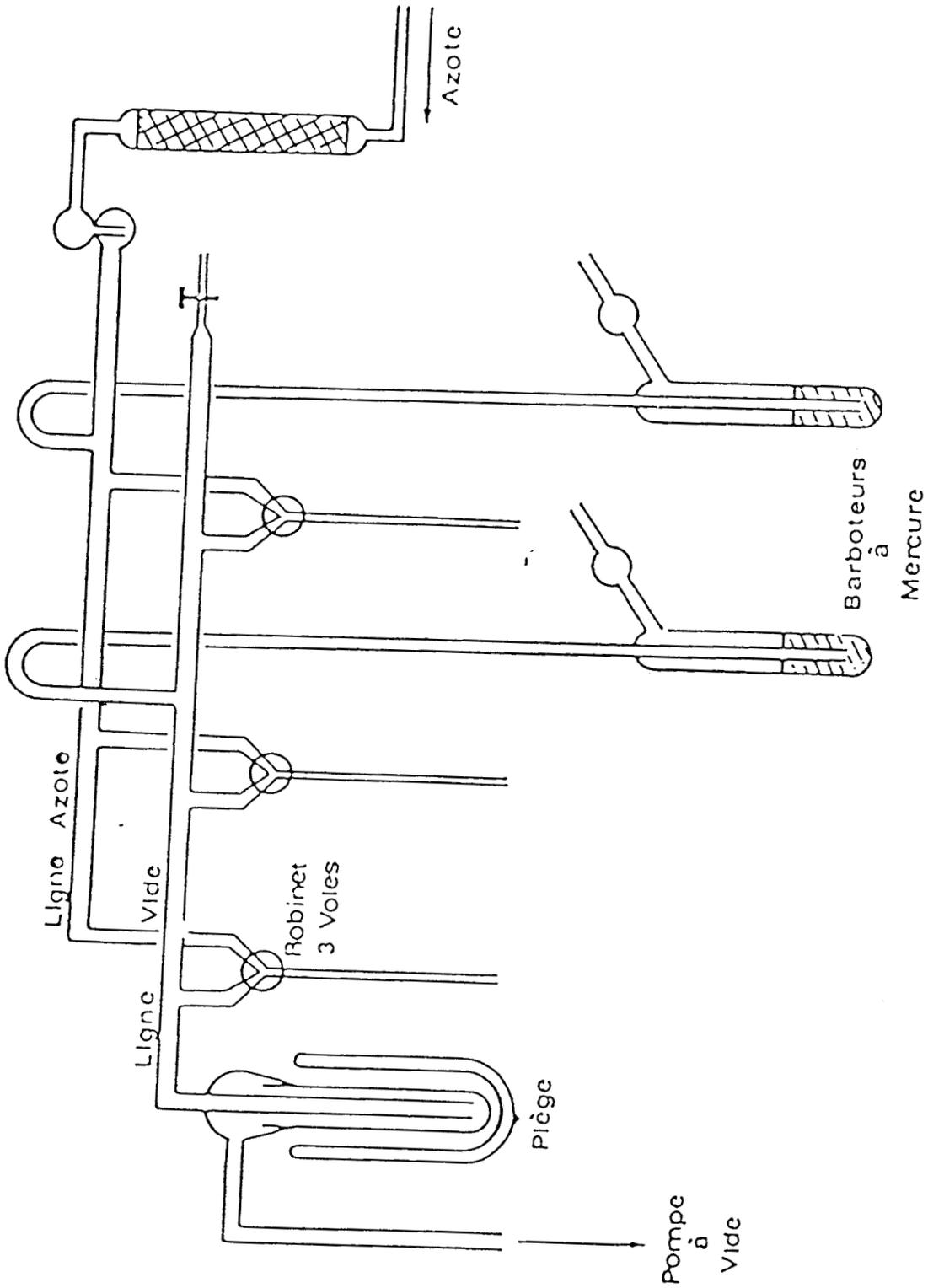
Les solvants polaires protiques (alcools) sont préparés par distillation magnésienne.

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

3 - Les substrats

a) Le butadiène

Le butadiène provenant de la Société Air Liquide est utilisé tel quel.



Rampe mixte "azote vide"

Schéma 24

b) Les diènes fonctionnalisés

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

L'acétoxy-1-butadiène-1,3 (99%) 3, l'hexadiène-2,4-1 trans, trans (98%) 4, le pentadiène-2,4 oate de méthyle (99%) 5 et le triméthylsililoxy-1 butadiène-1,3 (mélange d'isomères) (98%) 2 sont utilisés directement.

Deux diènes fonctionnalisés ont été synthétisés :

le diéthylamino-1-butadiène-1,3 : 1

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

La solution est concentrée et déperoxydée, on ajoute 0,2g de phénanthrène-quinone et on distille sous vide et sous azote.

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

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

l'hexadiène-2,4 oate de méthyle (sorbate de méthyle 6)

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

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 (MgSO_4). Après passage sur alumine, on chasse l'éther. Le sorbate de méthyle est purifié par distillation sous azote.

Eb (20mm) 78°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=5,5Hz) ; 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).

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 100ml (1,5 mole) de diméthylamine dilués dans 150ml d'éther anhydre à -10°C, on ajoute goutte à goutte 60g de PPh₂Cl (0,27 mole) dilué dans 150ml d'éther anhydre. La solution est ramenée à température ambiante et agitée pendant 3h. 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

- Les chlorodialkylphosphines (PR₂Cl)

Elles sont préparées en deux étapes à partir des chlorures d'alkyles commerciaux.

- Synthèse magnésienne :

Dans un ballon d'un litre contenant 13g de magnésium, 100cc d'éther anhydre et quelques cc de chlorure d'alkyle, on ajoute goutte à goutte ce dernier en solution dans 400cc d'éther anhydre après démarrage de la réaction facilitée par un cristal d'Iode. On porte ensuite la solution à reflux 1 heure.

- Synthèse des chlorodialkylphosphines :

Le magnésium est additionné rapidement sur PCl_3 fraîchement distillé en solution dans 150ml d'éther anhydre. Une agitation vigoureuse est nécessaire lors de l'addition de RMgCl à basse température (-20°C à -30°C) pour éviter la prise en masse du précipité de MgCl_2 volumineux formé. On porte à reflux 1 heure 30 afin de terminer la réaction.

MgCl_2 est écarté par filtration sur laine et coton de verre. Le précipité est rincé avec une grande quantité d'éther. Ce dernier est évaporé. On récupère un résidu jaunâtre que l'on distille sous pression réduite afin de séparer la chlorodialkylphosphine de la dichloroalkylphosphine (éventuellement de trialkylphosphine).

Toutes les dialkylchlorophosphines étant sensibles à l'air, les manipulations s'effectuent sous azote.

Plusieurs phosphines ont été synthétisées en vue d'une condensation sur un aminoalcool chiral à savoir :

* PCp_2Cl : Rdt = 70%

RMN^{31}P : 121ppm/ H_3PO_4

* PiPr_2Cl : Rdt = 40%

RMN³¹P : 132ppm/ H_3PO_4

* $\text{P}(\text{CH}_2\text{-Naph})_2\text{Cl}$: Rdt : Faible

RMN³¹P : 99ppm/ H_3PO_4

- La chlorodiéthoxyphosphine :

Dans un ballon de 250ml muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on introduit une mole de triéthylphosphite (166g) et 7,2g de catalyseur ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mole soit 1% en mole de produit phosphoré utilisé) (catalyseur = chlorhydrate de chlorure d'hexabutyle guanidinium).

On attend que la solution soit limpide (dissolution du catalyseur) et on ajoute en 3 heures 76,6g (0,55mole) de trichlorure de phosphore fraîchement distillé en maintenant la température à 20°C avec un bain d'eau. Le mélange reste incolore. On distille à 35°C et sous 1mmHg le produit à travers un réfrigérant alimenté en eau glacée. La distillation est arrêtée lorsque la température interne atteint 30°C $\text{P}(\text{OEt})_2\text{Cl}$: Rdt 98% ; RMN³¹P : 165ppm/ H_3PO_4 .

b) Les aminophosphinephosphinites : AMPP

On ajoute 0,1mole de triéthylamine à une solution de 0,025 mole d'aminoolcool dans 100ml de toluène anhydre. Sous agitation à 0°C, on additionne lentement 0,050 mole de PPh_2Cl dilué dans 50ml de toluène anhydre. Après agitation à température ambiante pendant 12h., 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'ainoalcool dans 50ml de toluène anhydre on ajoute une solution de 4,62 g (0,020mole) de PPh_2NMe_2 dissous dans 50ml de toluène. On porte le mélange à reflux jusqu'à cessation du dégagement de diéthylamine (environ 24h). Le solvant est éliminé sous vide poussé. Une purification analogue à celle des ligans AMPP est possible.

Si on part d'un chlorhydrate d'ainoalcool, 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 les pseudo-EPHOS-NH la L-ProNOP (S) et la D-NorEPHOS-NH₂ sont reportés en annexe 1.

d) Les "alkyls" - Aminophosphinites :

10mmoles d'une dialkylchlorophosphine dans l'éther anhydre sont opposées à une solution comprenant 10mmoles d'ainoalcool, 10cc d'éther et 4cc de triéthylamine.

Le transfert se fait goutte à goutte sous azote. On laisse agiter 2 heures à température ambiante.

Le mélange est ensuite filtré puis élué par 3 fois 20cc d'éther sur une colonne (10cm) d'alumine basique.

L'évaporation du filtrat fournit soit un solide, soit une huile très dense.

5 - Les complexes organométalliques

- Bis-cyclooctadiène-1,5 nickel

Dans un tricol muni d'une arrivée d'azote et surmonté d'une ampoule à brome, 50g d'acétylacétonate de nickel anhydre (0,2mole) sont dissous sous agitation dans 150cm³.

On ajoute alors sous azote 115cm³ de cyclooctadiène-1,5 (0,9mole) puis après refroidissement à -10°C, 6cm³ de butadiène-1,3.

A l'aide de l'ampoule à brome on additionne goutte à goutte une solution contenant 40cm³ (0,4mole) de triéthylaluminium dilués dans 50cm³ de toluène. Après agitation durant 2 heures la solution devient jaune. On décante alors le solvant à l'aide d'une seringue et lave plusieurs fois le produit au toluène froid. On filtre ensuite sous atmosphère inerte, lave plusieurs fois au toluène froid, puis à l'éther et on sèche sous vide poussé.

Le produit peut éventuellement être recristallisé dans un mélange toluène-cyclooctadiène (90/10) ; rendement 75%.

Caractéristiques : solide jaune, stable sous azote, se décompose à l'air en nickel métallique.

- Préparation du Ni(acac)₂ anhydre

Dans un ballon de distillation muni d'une arrivée d'azote, 50g d'acétylacétonate de nickel sont dissous dans 500cm³ de toluène. La solution est portée à reflux sous azote pendant 10 heures ; on observe la dissolution totale du sel de nickel à chaud (coloration vert foncé). On distille ensuite l'azéotrope eau-toluène (84°C), puis une partie importante du toluène. La solution de Ni(acac)₂ doit être suffisamment concentrée pour que le produit cristallise

par refroidissement de la solution (glace + sel). La solution est ensuite filtrée sous atmosphère sèche. Le solide vert récupéré est séché sous vide poussé puis stocké sous atmosphère inerte dans un tube de Schlenck.

6 - Réactions catalytiques

- Dimérisation linéaire du butadiène

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

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

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

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

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

- Co-oligomérisation butadiène-diènes fonctionnalisés :

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

Dans un tube de schlenk, on introduit 1,4 mmoles de coordinat (D-Ephos-NH), 2g d'étalon interne (heptane) et la masse nécessaire du diène fonctionnalisé. On ajoute 5ml de solvant.

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

La quantité nécessaire de butadiène est à son tour transférée dans le tube réactionnel préalablement refroidi.

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

En fin de réaction, le mélange est refroidi, filtré sur silice puis concentré. La séparation des différents codimères est effectuée par chromatographie préparative. Les types de colonnes utilisées sont indiqués dans la partie "analyses et caractérisation" (cf. page 136).

- Co-oligomérisations Butadiène-acrylate de méthyle :

Dans un tube réactionnel préalablement purgé, on introduit sous azote 1,4 mmoles de bis(cyclooctadiène-1,4)-nickel et 5ml de toluène.

Dans un tube de schlenk, on introduit 1,4 mmole de coordinat, la masse désirée d'acrylate de méthyle et 5ml de toluène. On transfère le mélange dans le tube réactionnel que l'on refroidit dans un bain acétone-azote liquide.

On ajoute ensuite le butadiène et on laisse sous agitation dans un bain thermostaté.

Des prises d'échantillons effectuées régulièrement et injectées en chromatographie phase gazeuse permettent de suivre l'évolution de la réaction.

En fin de réaction, le mélange est filtré sur silice et les co-oligomères

res purs sont obtenus par chromatographie préparative. Le type de colonne utilisée est indiqué dans la partie "analyses et caractérisations" (cf. page 136).

Synthèse des amides diastéréoisomères à partir des codimères 9 et 10.

Dans un ballon de 100ml, on introduit 100mmoles du codimère et 20ml de diéther.

Une solution de 100mmoles de phényl-1 éthylamine (S) (excès de 10%) dans du diéther est ajoutée goutte à goutte à la solution de départ.

On laisse sous agitation à température ambiante pendant 5 heures. La chromatographie gazeuse permet de constater en fin de réaction la disparition totale du codimère au profit d'un produit plus lourd. La spectroscopie de masse a permis d'identifier l'amide formé.

Afin d'éliminer l'excès de l'amine, on fait passer le mélange sur colonne de silice. Par évaporation de l'éther, on obtient l'amide pure.

7 - 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 calculeur 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).

masse de (x)

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

masse de dimère obtenue

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

Colonne utilisée : (tableau XX)

| | |
|---------------------|------------------------|
| NOM | CHIRASIL-L-VAL |
| Type (longueur) | Capillaire (25m) |
| Température du four | 20-150°C |
| Injecteur-détecteur | 200 |
| Gaz vecteur | N ₂ 0,4 bar |
| Diviseur | 1/100 |

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

Tableau XXI : Colonnes utilisées en fonction des différents co-oligomères

| | | | |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Co-oligomères | <u>7</u> + <u>8</u> | <u>10</u> + <u>11</u> + <u>12</u> | <u>15</u> + <u>16</u> |
| Colonnes | Carbowax 20M | DEGS | |
| | 10% sur Chrom. WAW | 4% sur chrom.WNAW | DEGS |
| | 80 - 100mesh | 80 - 100mesh | |
| Four °C | 150 | 180 | 195 |
| débit H ₂ ml/mn | 50 | 70 | 100 |

b) Rotation spécifiques :

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur un polarimètre PERKIN-ELMER 241 dans une cuve de 10cm (ou 1cm), le produit étant en solution (solvant pour les dimères chiraux : CCl₃, pour les ligands : toluène). Pour la mesure on utilise la raie D du sodium (λ = 588,995nm).

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_{1u}}{l \cdot c(\text{g/cm}^3)} ; \text{PO}(\%) = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D} \times 100 ; ee = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D} \times 100$$

(R-S) R+S

c) Résonance Magnétique Nucléaire

Les ligands et les produits de réaction ont été caractérisés par RMN¹H, ¹³C, ³¹P sur un appareil de type BRUKER WP80 ou AM 400.

Tableau XXI : Colonnes utilisées en fonction des différents co-oligomères

| | | | |
|----------------------------|--|---|-----------------------|
| Co-oligomères | <u>7</u> + <u>8</u> | <u>10</u> + <u>11</u> + <u>12</u> | <u>15</u> + <u>16</u> |
| Colonnes | Carbowax 20M 10% sur Chrom. WAW 80 - 100mesh | DEGS 4% sur chrom.WNAW 80 - 100mesh | DEGS |
| Four °C | 150 | 180 | 195 |
| débit H ₂ ml/mn | 50 | 70 | 100 |

b) Rotation spécifiques :

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur un polarimètre PERKIN-ELMER 241 dans une cuve de 10cm (ou 1cm), le produit étant en solution (solvant pour les dimères chiraux : CDCl₃, pour les ligands : toluène). Pour la mesure on utilise la raie D du sodium (= 588,995nm).

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_{1u}}{1.c(g/cm^3)} ; PO(\%) = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D} \times 100 ; ee = \frac{(R-S)}{R+S} \times 100$$

c) Résonance Magnétique Nucléaire

Les ligands et les produits de réaction ont été caractérisés par RMN¹H, ¹³C, ³¹P sur un appareil de type BRUKER WP80 ou AM 400.

d) Spectroscopie Infrarouge

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

e) Spectromètre de masse

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- a) G.W. PARSHALL, *J.Mol.Catal.*, 4, 243 (1978)
b) C.P. CASEY, *J.Chem.Ed.*, 63, 188 (1986)
c) F.G. WALLER, *J.Mol.Catal.*, Review Issue, 46 (1986)
- 2- C.A. TOLMAN, *Chem.Soc.Rev.*, 1, 337 (1972)
- 3- B. BOGDANOVIC, B. HENC, A. LOSLER, B. MEISTER, H. PAULING, G. WILKE, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 12, 954 (1973)
- 4- B. BOGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING, G. WILKE, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 11, 1023 (1972)
- 5- G. WILKE, B. BOGDANOVIC, P. HARDT, P. HEIMBACH, W. KEIM, M. KRONER, W. OBERKICH, K. TANAKA, E. STEINRMCKE, D. WALTER, M. ZIMMERMANN, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 5, 151 (1966)
- 6- G. WILKE, *J.Organomet.Chem.*, 200, 349 (1980)
- 7- H.W.B. REED, *J.Chem.Soc.*, 1931 (1954)
- 8- G. WILKE, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 2, 105 (1963)
- 9- G. WILKE, *Angew.Chem.*, 69, 397 (1957)
- 10- W. BRENNER, P. HEIMBACH, H. HEIY, E.W. MULLER, G. WILKE, *Ann.Chem.*, 727, 161 (1969)
- 11- W. KEIM (The Commission Of European Community): "Industrial Application of Homogeneous Catalysis and Related Topics."
GARGNONO (BS) Villa Feltrinelli 1-3/10/1984.
- 12- P. HEIMBACH, P.W. JOLLY, G. WILKE, *Advan.Organometal.Chem.*, 8, 29 (1970)

- 13- J. KIJI, K. MASUI, J. FURUKAWA, *Tetrahedron Lett.*, 29, 2561 (1970)
- 14- J. KIJI, K. YAMAMOTO, S. MITANI, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 46, 1791 (1973)
- 15- I. ONO, K. KIHARA, *Hydrocarbon Processing*, 46 (8), 147 (1967)
- 16- B. BARNETT, B. BUSSEMEIR, P. HEIMBACH, P.W. JOLLY, C. KRUGER, I. TKATCHENKO, G. WILKE, *Tetrahedron Lett.*, 1457 (1972)
- 17- H. BUCHHOLZ, P. HEIMBACH, H.J. HEY, H. SELBECK, W. WIESSE, *Coord.Chem.Rev.*, 8, 129 (1972)
- 18- W.E. BILLPS, J.H. CROSS, C.V. SMITH, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 3438 (1973)
- 19- T. BARTIK, P. HEIMBACH, T. HIMMLER, R. MYNOTT, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 4, 24 (1985)
- 20- H.M. BUCH, G. SCHROTH, R. MYNOTT, *J.Organomet.Chem.*, 63, 247 (1983)
- 21- P. BRUN, A. TENAGLIA, B. WAEGEALL, *Tetrahedron Lett.*, 24(4), 385,388 (1983)
- 22- A. TENAGLIA, Thèse d'état, Université d'Aix-Marseille III, (1984)
- 23- R. BAKER, *Chem.Rev.*, 73, 487 (1973)
- 24- S. OTSUKA, T. KIKUCHI, T. TAKETOMI, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 3709 (1963)
- 25- P. HEIMBACH, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 7, 882 (1968)
- 26- L.I. ZAKHARKIN, V.M. AKHLETOV, *Azerb.Khim.Zh.*, 58 (1969)
- 27- H.J. KABLITZ, G. WILKE, *J.Organomet.Chem.*, 51, 241 (1973)
- 28- A. MISONO, Y. UCHIDA, K. FURUHATA, S. YOSHIDA, *Bull.Chem.Soc. Japan*, 42, 1383 (1969)
- 29- T. ALDERSON, E.L. JENNER, R.V. LINDSEY Jr, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 5638 (1965)

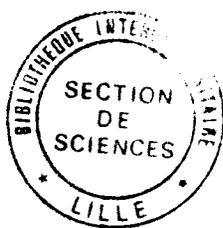
- 30- A.D. JOSEY, *J.Org.Chem.*, 39, 139 (1974)
- 31- G. WILKE, *J.Polym.Sci.*, 38, 45 (1959)
- 32- Y. UCHIDA, K. FURUHATA, H. ISHIWATARI, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 44, 1118 (1971)
- 33- H. MULLER, D. WITTENBERG, H. SEIBT, E. SCHARF, *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.*, 4, 324 (1965)
- 34- G.I. MYAGKOVA, A.V. NOVOZHILOV, V.P. NECHIPORENKO, A.B. PROKHO, R.P. EVSTIGNEVA, *Organiches Koi Khimi*, vol 8, n°9, pp1795-1799 (1972)
- 35- C.U. PITMAN Jr, R.L. SMITH, *J.Amer.Chem.Soc.*, 97, 341 (1975)
- 36- J. BEGER, C. DUSCHEK, H. FULLBIER, W. GAUBE, *J.Prakt.Chem.*, 316(1), 43 (1974)
- 37- N.J. RICHTER, *J.Mol.Cat.*, 34, 145 (1986)
- 38- S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. MAGIHARA, *Tetrahedron Lett.*, 2541 (1967)
- 39- E.J. SMUTNY, H. CHUNG, *Sym.Hom.Catal.Reac.Organomet.Sub.Am. Chem.Soc.*, B 112 (1969)
- 40- J. BEGER, C. DUSCHEK, H. FULLBIER, *J.Prakt.Chem.*, 315, 1077 (1973)
- 41- A.D. JOSEY, *J.Org.Chem.*, 39, 139 (1974)
- 42- P. HEIMBACH, P.W. JOLLY, G.WILKE, *Advan.Organometal.Chem.*, 8, 9 (1970)
- 43- R.G. MILLER, T.J. KEALY, A.L. BARNEY, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 3756 (1967)
- 44- Y.M. AKHMEDOV, M.A. MARDOV, V. KHANMETOV, *J.Org.Chem.USSR*, 7, 2610 (1971)
- 45- P. HEIMBACH, G. WILKE, *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 727, 183 (1969)
- 46- T. ITO, K. TAKAHASHI, Y. TAKAMI, *Tetrahedron Lett.*, 26(30), 3571 (1985)

- 47- G. WILKE, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 27, 185 (1988)
- 48- T. BARTIK, P. HEIMBACH, T. HIMMER, *J.Organomet.Chem.*, 276(3), 399 (1984)
- 49- M. DUBINI, F. MONTINO, G.P. CHIUSOLI, *Chim.Ind. (Milan)*, 47, 839 (1965)
- 50- S. AKUTAGAWA, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 49, 3646 (1976)
- 51- G. WILKE, *J.Appl.Chem.*, 17, 179 (1968)
- 52- R. BAKER, M.J. CRIMMIN, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, 1264 (1979)
- 53- A. MUSCO, *Inorg.Chim.Acta*, 11, L11 (1974)
- 54- R. BENN, B. BUSSEMEIER, S. HOLLE, P.W. JOLLY, R. MINOTTI, I. TKATCHENKO; G. WILKE, *J.Organomet.Chem.*, 279, 63 (1985)
- 55- P.W. JOLLY, G. WILKE, "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, New York, 2, 156 (1975)
- 56- P.J. GARATT, M. WYATT, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 251 (1974)
- 57- G. BUONO, G. PEIFFER, C. TRIANTAPHYLIDES, P. DENIS, A. MORTREUX, F. PETIT, *J.Org.Chem.*, 50, 1781 (1985)
- 58- H. SINGER, W. UMBACH, M. DOHN, *Synthesis*, 42 (1972)
- 59- H. SINGER, *Synthesis*, 189 (1974)
- 60- E.J. SMUTENY, H. CHUNJ, K.C. DEWHIRST, W. KEIM, T.M. SHRYNE, H.E. THYRET, *Chem.Eng.News*, 11 déc. 1967 et 21 avr. 1969
- 61- MITSUBISHI Petrochemical Co., *Ger.Pat.*, 2,061,352 (1971)
- 62- J. TSUJI, T. MITSUYASU, *Japanese Pat.*, 7.435.603 (1974)
- 63- M. TAUMA, thèse de Doctorat de l'Université Paul SABATIER, Toulouse (1986)
- 64- D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, *Bull.Soc.Chim.France*, 652 (1974)
- 65- K.E. ATKINS, W.E. WALKER, R.M. MANYIK, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 652 (1971)

- 66- S. TAKAHASHI, H. YAMAZAKI, N. HAGINARA, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 41, 254 (1968)
- 67- D. ROSE, H. LEPPER, *J.Organomet.Chem*, 137, 1798 (1969)
- 68- P. DENIS, Thèse de Docteur Ingénieur N° 371, LILLE I (1985)
- 69- A. JEAN, Thèse 3^{eme} cycle, LILLE I (1986)
- 70- J.F. CROIZY, Thèse de Docteur Ingénieur, LILLE I (1987)
- 71- P. DENIS, A. MORTREUX, F. PETIT, *J.Org.Chem.*, 49, 5274 (1984)
- 72- M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER, *Bull.Soc.Chim.France*, 4, 631 (1987)
- 73- A.F. COCKERILL, G.L.O. DAVIES, R.C. HARDEN, D.M. RACKHAM, *Chem.Rev.*, 73(6), 553 (1973)
- 74- K.J. EISENTRAUT, R.E. SIEVERS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 5254 (1965)
- 75- M.A. MUHS, F.T. WEISS, *J.Amer.Chem.Soc.*, 84, 4697 (1962)
- 76- K. ZIEGLER, H.G. GELLERT, K. ZOSEL, E. HOLZKAMP, J. SCHNEIDER, M. SOLL, W.R. KOLL, *Liebigs Ann.Chem.*, 629, 121 (1960)
- 77- M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER, *Nouv.J.Chim.*, 7, 593 (1983)
- 78- G. CONSIGLIO, F. MORANDINI, O. PICCOLO, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 112 (1983)
- 79- H. MULLER, D. WITTENBERG, H. FULLBIER, H. SEIBT, E. SHARF, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 4, 327 (1965)
- 80- J. BEGER, C. DUSCHEIK, H. FULLBIER, W. GAUBE, *J.Prakt.Chemie*, 316, 26 (1974)
- 81- E. CESAROTTI, A. CHIESA, G. SIANI, A. SIRONI, *J.Organomet.Chem.*, 251, 79 (1983)
- 82- C. HATAT, A. KARIM, N. KOKEL, A. MORTREUX, F. PETIT, *Tetrahedron. Lett.*, 29(30), 3675 (1988)

- 83- B. J. BERGOT, R. J. ANDERSON, D. A. SCHOOLEY, C. A. HENRICK., J. Chromatogr. , 155, 97-105 (1978)
- 84- R.A. SCHUNN, Inorg.Chem., 9(2), 3646 (1970),
- 85- C. LOCHMULLER, R.W. SOUTER, J.Chromatogr., 113, 283 (1975)
- 86- M. PFAU, C. RIBIERE, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 66 (1970)
- 87- S. HUNIG, H. KAHANER, Chem.Ber., 90, 238 (1957)
- 88- T. YAMAMOTO, J. ISHIZU, A. YAMAMOTO, J.Amer.Chem.Soc., 103, 3863 (1983)
- 89- E. GIL-AY, D. NUROK, Advan.Chromatogr., 10, 99 (1974)
- 90- H.M. BUCH, P. BINGER, R. MYNOTT, J.Organomet.Chem., 4, 24 (1985)
- 91- H.M. BUCH, G. SCHROTH, R. MYNOTT, P. BINGER, J.Organomet.Chem., 247(3), 63 (1983)
- 92- W.R. McCLELLAN, H.H. HOEHM, H.N. CRIPPS, E.L. MUETTERTIES, B.W. HOWK, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1601 (1961)
- 93- C.A. TOLMAN, J.Amer.Chem.Soc., 92, 6785 (1970)
- 94- H. MULLER, D.M. WITTENBERG, H. SEIBTAND, E. SCHARF, Angew. Chem., 77, 318 (1965)
- 95- A. MISO, Y. UCHIDA, T. SAITO, K. UCHIDA, Bull.Soc.Japan, 40, 1889 (1967)
- 96- G.I. MYAGKOVA, A.V. NOVOZHILOV, V.P. NECHIPORENKO, A.B. PROKHOROV, R.P. EVSTIGNEVA., Organiches Koi Khimi, Vol. 8, n°9, pp1795-1799 (1972)
- 97- P. HUSEK, K. MACEK, J. Chromatogr., 113,139 (1975)
- 98- D. VALENTINE, K.K. CHAN, C.G. SCOTT, K.K. JOHNSON, K. TOTH, G. SAUCY, J.Org.Chem., 41, 62 (1976)
- 99- G. WILKE, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 27 ,185 (1988)
- 100- C.G. SCOTT, M.J. PETRIN, T. Mc COIKLE, J.Chromatogr.,125, 157 (1976)

101- H. YAMAMOTO, H. YASUDA, K. TATSUMI, K. LEE, A. NAKAMURA,
J. CHIEN, Y. KAI, N. KASAI, *Organometallics*, 8, 105 (1989)



MOTS CLEFS

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Catalyse homogène | Nickel zérovalent |
| Coordinat aminophosphinite | Oligomérisation linéaire |
| Oléfine fonctionnalisée | Co-oligomérisation linéaire |
| Diène conjugué fonctionnalisé | Régiosélectivité |



RÉSUMÉ

En conjuguant des coordinats aminophosphinites (AMP) chiraux à des espèces de nickel zérovalent, nous avons obtenu des catalyseurs très actifs et très sélectifs en dimérisation linéaire des diènes conjugués. Ainsi le butadiène est transformé en octatriènes-1,3,6 pouvant s'isomériser en octatriènes-2,4,6.

L'hydrogène de la fonction amine du coordinat AMP, pouvant être libéré au cours de la réaction est à l'origine de ces activités et sélectivité très élevées.

Les coordinats "alkyles-aminophosphinites" synthétisés au cours de cette étude et différant des AMP par leurs caractéristiques stériques et électroniques, conduisent en présence de Ni^0 aux mêmes dimères du butadiène.

L'application du système catalytique " Ni^0 -AMP" aux réactions de co-oligomérisation des oléfines ou des diènes fonctionnalisés et du butadiène conduit sélectivement à de nouveaux polyènes conjugués fonctionnalisés optiquement actifs dans certains cas.