

912 70106960

50376

1995

389

N° d'ordre :

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

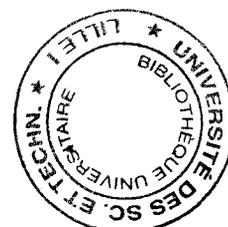
DOCTEUR

EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Said NAILI

**HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE D'OLEFINES CATALYSEE PAR
DES COMPLEXES DU PLATINE ASSOCIES A DES CHELATES
AMINO(DO)PHOSPHINE PHOSPHINITES CARBOXYPHOSPHINITES ET
DES LIGANDS A CHIRALITE METALLOCENIQUE**



SOMMAIRE

CHAPITRE A : HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU PLATINE

Intrduction	8
I. Etude Bibliographique	10
1. La catalyse asymétrique	11
2. L'hydroformylation asymétrique	13
3. Les ligands aminophosphine- et amidophosphine-phosphinite (AMPP & AM'PP)	26
3.1. Introduction	
3.2. Schéma général de synthèse	
3.3. Les ligands AMPP	
3.4. Les ligands AM'PP	
II. Hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par des complexes PtCl₂(AMPP) et PtCl₂(AM'PP).	34
1. Les ligands AMPP & AM'PP	35
2. Les complexes du platine	36
2.1. Introduction	
2.2. Procédure générale de synthèse des catalyseurs	
2.3. Les catalyseurs PtL ₂ Cl ₂	
2.4. Caractéristiques RMN ³¹ P des complexes	
2.5. Spectrométrie de masse FAB ⁺	
2.6. Structure cristallographique de PtCl ₂ [(S)-Ph,Ph-ProNOP] et de PtCl ₂ [(S)-Ph,Cy-ProNOP]	
2.7. Etude comparative par RMN ³¹ P des complexes de platine(II) et de platine / étain	
2.8. Conclusion	
3. Résultats en catalyse d'hydroformylation	53
3.1. Ligands issus du prolinol et de l'oxo-5-prolinol	
3.2. Etude en fonction de la température	
3.3. Ligands issus de l'hydroxyméthyl-2-indoline	
3.4. Extension à l'hydroformylation du β-méthylstyrène	
3.5. Discussion générale	

III. Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes [PtCl₂(AMPCP)] et [PtCl₂(AM'PCP)]	63
1. Introduction	64
2. Synthèse des ligands	65
2.1. Schémas de synthèses	
2.2. Les ligands AMPCP et AM'PCP	
3. Synthèse des complexes et caractéristiques	67
4. Résultats en catalyse et discussion	68
IV. Conclusion et Mécanisme	71

CHAPITRE B : UTILISATION DU GREFFON CHROMETRICARBONYLE EN HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE

I. La chiralité métallocénique	74
1. Principes généraux	75
2. Applications en catalyse	76
II. Hydroformylation régio- et diastéréosélective de complexes orthosubstitués (η^6-styrène)chrometricarbonyle catalysée par RhH(CO)(PPh₃)₃	80
1. Synthèse des complexes du chrome	80
2. Traitement et caractérisation des complexes	80
3. Résultats de catalyse - Discussion	82
III. Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes associés à des ligands issus de l'(η^6-indanol)Cr(CO)₃	84
1. Choix du précurseur	85
2. Synthèse des isomères de l'(η^6 -indanol)Cr(CO) ₃ - Les ligands	86
3. Synthèse de complexes du platine / (η^6 -indanOP)Cr(CO) ₃	87
4. Hydroformylation du styrène par des complexes platine / (η^6 -indanOP)Cr(CO) ₃ et rhodium / (η^6 -indanOP)Cr(CO) ₃	88

IV. Essai de synthèse de ligands bidentates à chiralité métallocénique - Perspectives	89
Introduction	89
1. A partir du (<i>S</i>)-2-hydroxyméthylindoline	89
1.1. Schéma de synthèse	
1.2. Résultats des synthèses	
1.3. Perspective de synthèse et d'utilisation en catalyse	
2. Perspectives de synthèses de chélates à partir de l'acide (<i>S</i>)-2-indolinecarboxylique	93
 Conclusion Générale	 96
 Partie Expérimentale	 98
1. Hydroformylation catalytique du styrène	99
2. Analyses et produits	100
3. Synthèses organique et organométallique	102
3.1. Synthèses des précurseurs	
3.2. Synthèses des ligands	
3.3. Synthèses des complexes	
4. Caractéristiques spectroscopiques	107
4.1. Analyses, conditions opératoires	
4.2. Données spectroscopiques	
 Annexes	 115
 Publications	 121

Abréviation et symboles

*	Indique la chiralité
$[\alpha]_D$	Pouvoir rotatoire
AMPP	Aminophosphine phosphinite
AM'PP	Amidophosphine phosphinite
AMPCP	Aminophosphine carboxyphosphinite
AM'PCP	Amidophosphine carboxyphosphinite
COD	1,5-Cyclooctadiène
Cp	Cyclopentyle
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
Cy	Cyclohexyle
ee	Excès énantiomérique
ed	Excès diastéréoisomérique
HPLC	Chromatographie liquide haute pression
Ph	Phényle
Pt	Platine
R	Alkyle ou aryle
Rdt	Rendement
Rh	Rhodium
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SM	Spectrométrie de masse
THF	Tétrahydrofuranne

INTRODUCTION

Introduction

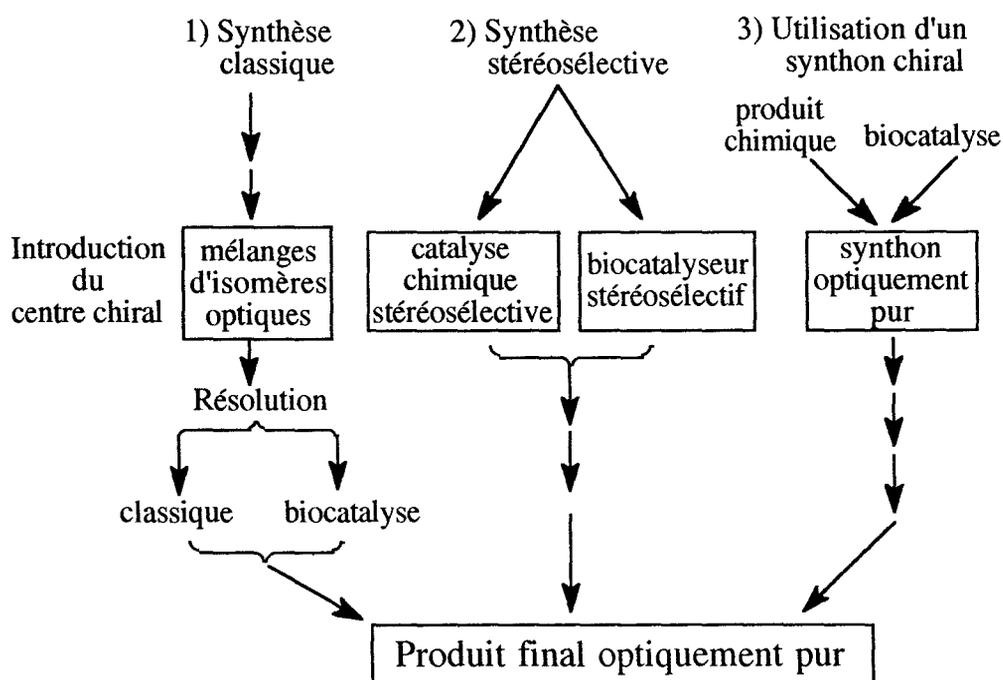
La demande en composés optiquement purs est en croissance rapide. Il y a une relation intime entre l'activité biologique et la configuration absolue, dans le sens où souvent un seul des énantiomères / diastéréoisomères d'un mélange racémique, que ce soit en agrochimie ou en pharmacologie, présente une activité thérapeutique ou biologique suffisante.

Ce n'est que tout récemment que l'industrie a commencé à percevoir l'importance de la pureté énantiomérique. Elle s'est contentée jusqu'à présent de commercialiser des produits racémiques, c'est à dire contaminés par une forte proportion d'un isomère dont l'activité biologique est nulle (au mieux) ou nocive (au pire).

Dans le domaine pharmaceutique, c'est le drame de la thalidomide qui a déclenché l'étude systématique du profil d'activité biologique des divers isomères optiques. Cependant, à quelques exceptions près tels la méthylidopa, le naproxen ou le timolol, la plupart des médicaments contenant un centre chiral sont toujours vendus sous forme racémique.

Le problème de la pureté optique est un fait encore plus récent en agrochimie ; les préoccupations écologiques croissantes et la nécessité d'augmenter les capacités de production ont été les causes principales de cet intérêt. L'utilisation de molécules optiquement pures est freinée par les très hauts coûts associés à leur production. Le schéma 1 représente les différentes voies d'accès :

Schéma 1 : Voies de synthèses de molécules optiquement pures

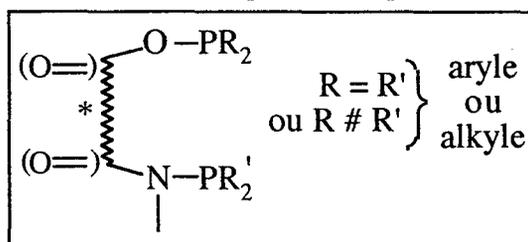


Parmi les différentes techniques citées précédemment, la synthèse asymétrique par voie catalytique est une méthode qui a abouti à des résultats très marquants ces dernières années.¹ Celle-ci est mise en oeuvre par l'intermédiaire de complexes organométalliques solubles à base, le plus généralement, de métaux de transition.

Les réactions étudiées en catalyse homogène asymétrique sont nombreuses, de par la diversité des chélates chiraux. Une réaction susceptible de générer un centre chiral lors d'un couplage carbone-carbone est l'hydroformylation asymétrique des oléfines qui a fait l'objet de notre travail.

Nous nous sommes intéressés à l'étude comportementale de complexes du platine

modifiés par des ligands phosphorés issus d'amino alcools et d'amino acides. A cet effet, des études relatives à des modifications stériques ou électroniques des ligands ont été menées. Ces ligands sont présentés ci-contre :



Ce travail réalisé en 1990 explique le choix du platine comme centre métallique, car ce métal présentait, à cette époque, une plus grande induction asymétrique que le rhodium en hydroformylation. Depuis, le rhodium a donné d'excellents résultats tant d'un point de vue sélectivité que de l'énantiosélectivité.

Notre travail a également porté sur l'étude de la chiralité métallocénique portée soit par le substrat soit par le catalyseur, dans la réaction d'hydroformylation.

Nous allons tout d'abord rappeler par quelques exemples le concept et les domaines d'applications de la catalyse asymétrique, pour ensuite nous intéresser plus particulièrement à l'hydroformylation asymétrique.

Remarque : L'isomère "inactif" (souvent dénommé distomère : le "mauvais" isomère) peut avoir des propriétés désirables, par exemple des propriétés antagonistes qui évitent les complications dues à une surdose, ou des effets protecteurs préservant l'ingrédient actif d'une dégradation rapide à la lumière. Souvent aussi l'isomère inactif peut-être racémisé in vivo et transformé en énantiomère actif.

¹ Chemical and Engineering News, 1992, September 28, pp46-79

CHAPITRE A : HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU PLATINE.

I. Etude Bibliographique

I.1. La catalyse asymétrique

I.2. L'hydroformylation asymétrique

I.3. Les ligands aminophosphine- et amidophosphine-phosphinite (AMPP & AM'PP)

I. Etude Bibliographique

I.1. La Catalyse asymétrique

En catalyse homogène l'information chirale est transmise au cours de chaque cycle catalytique par le complexe lui même optiquement actif.

C'est dans les années 70 que la synthèse énantiosélective fit son apparition. La synthèse asymétrique est une chimie à part entière au point que, de nos jours, elle possède ses propres revues de publications telles que *Tetrahedron Asymmetry* (1990) ou *Chirality*... Parmi les métaux de transition utilisés, ceux du groupe VIII ont souvent été étudiés.

Les complexes du type $[ML_nX_xZ_z]^{q_p}$ classés par MLH Green², ne sont pas tous actifs en catalyse homogène asymétrique. Des études relatives à la cinétique, au mécanisme et à la structure d'intermédiaires de systèmes catalytiques ont permis de mettre en évidence certains critères de base pour le choix d'un complexe³ :

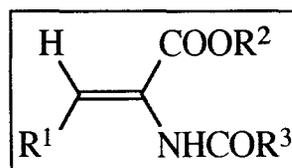
- possibilité de substitution sur le centre métallique ;
- accessibilité à différents degrés d'oxydation du métal ;
- possibilité de variation du nombre de coordinence ;
- présence de ligands plus ou moins basiques (ou acides) agissant sur l'activité, la sélectivité, la solubilité et la stabilité du catalyseur.

Les différentes modifications des complexes organométalliques rendent possibles un grand nombre de réactions asymétriques telles que l'hydrogénation, l'hydrosilylation, l'isomérisation, l'époxydation, Certains de ces domaines sont arrivés à maturité pour atteindre le stade industriel.

Les méthodes les plus utilisées pour rendre un carbone asymétrique sont la création d'une liaison carbone-carbone, carbone-hydrogène, carbone-oxygène.

Une des premières applications de la catalyse asymétrique concerne la réaction d'hydrogénation des oléfines prochirales catalysée en phase homogène par des complexes à base de rhodium.

En règle générale, les rendements optiques en hydrogénation sont toujours plus élevés avec les acides ou esters (Z)- α -acylamino-cinnamiques ou acryliques que dans le cas des oléfines simples :



² Coates G.E., Green M.L.H., Wade K. *Organomet. Compounds*, Methuen and Cy **1968**, 2

³ Halpern J., *Inorg. Chim. Acta.* **1981**, 50, 11

Celle-ci permet d'atteindre des degrés d'énantiosélectivité élevés et a ouvert la voie à la synthèse de molécules d'intérêt biologique telle la L-DOPA^{4,a} qui, par l'intermédiaire de son dérivé N-acétylé, est utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson⁵, Le schéma ? de synthèse est le suivant :

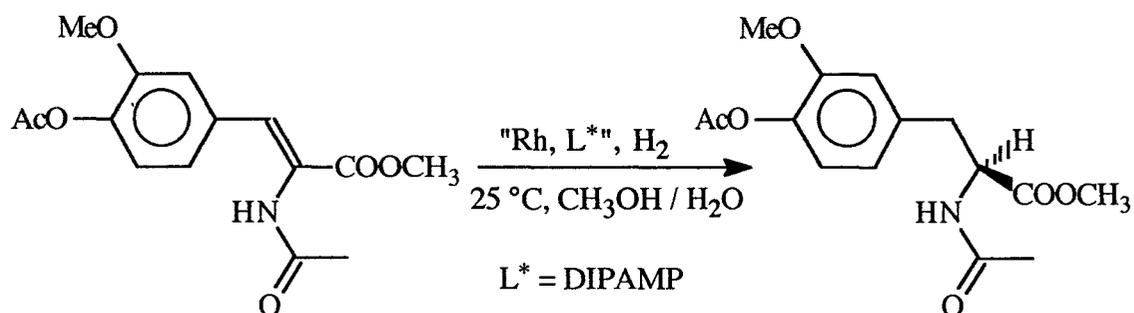


Schéma 2 : Synthèse de la N-acétyl-L-DOPA ee = 95%

Nous venons de voir un exemple où l'asymétrie est obtenue par création d'une liaison carbone-hydrogène. Un autre couplage asymétrique concerne la dimérisation catalysée par des complexes du nickel(0) modifiés par des ligands chiraux. Le schéma 3 qui suit présente la codimérisation éthylène / 1,3-cyclooctadiène donnant avec de bons rendements optiques le vinyl-3-cyclooctène :

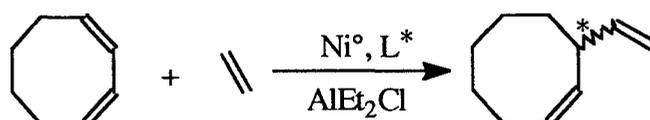


Schéma 3 : codimérisation éthylène / cyclooctadiène

Il existe des réactions donnant des produits optiquement actifs par "simple" migration d'une double liaison, c'est l'isomérisation catalytique. Une des réalisations les plus marquantes est la synthèse du 1-menthol⁶ réalisée industriellement au Japon avec un complexe "BINAP-Rh" par la société Takasago. le schéma 4 représente l'étape asymétrique de cette synthèse :

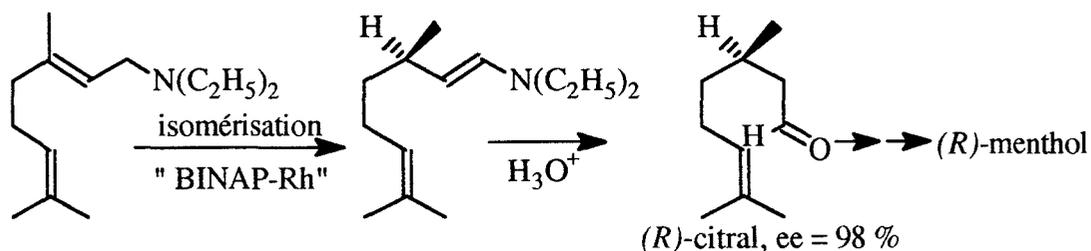


Schéma 4 : Isomérisation catalytique asymétrique - synthèse du L-menthol

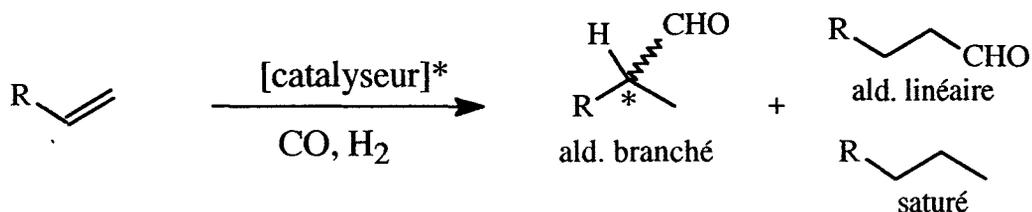
⁴ Casey C.P., J. Chem. Educ. **1986**, 63, 3, 188-225

^a Cette molécule (L-DOPA) compense le déficit en dopamine du cerveau qui est à l'origine des troubles ; pour autant elle ne guérit pas la maladie de PARKINSON, mais elle en ralentit l'évolution.

⁵ Vineyard, B.D.; Knowles, W.S.; Sabacky, M.J. *J. Mol. Catal.* **1983**, 19, 159

⁶ Nakamura, A.; *J. Organomet. Chem.* 1984, 272 ; Scott, J.W. *Topics in Stereochemistry* V19, Eliel, E.L.; Wilen, S.H. Edit., John Wiley, **1989**, 211

Une autre réaction susceptible de générer un centre chiral lors d'un couplage carbone-carbone est l'hydroformylation des oléfines à laquelle nous espérons apporter notre contribution par ce travail. La réaction générale est la suivante :

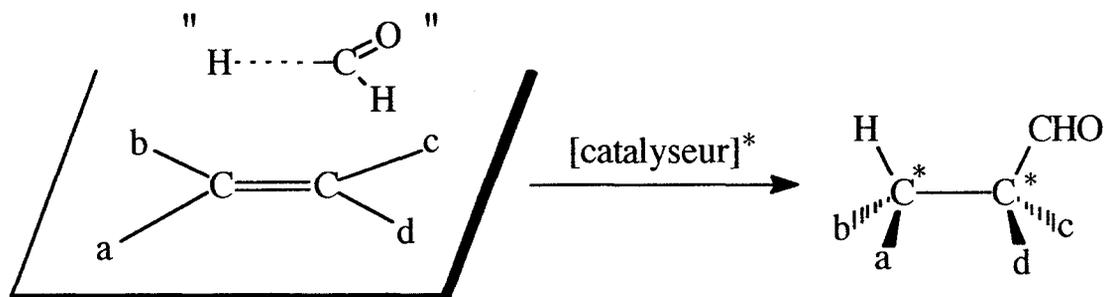


1.2. L'hydroformylation asymétrique

La réaction d'hydroformylation asymétrique est un outil à fort potentiel synthétique pour la préparation d'un grand nombre de produit chiraux, précurseurs de composés organiques dotés d'activité thérapeutique.

Cette réaction est capable de fournir directement un produit possédant un ou deux carbones asymétriques selon le nombre de substituants que possède l'oléfine prochirale. En effet, lors de l'hydroformylation, deux liaisons sont créées: une liaison C-H et une liaison C-C susceptible de porter une chiralité comme le montre le schéma 5 qui suit :

Schéma 5 : Formation des carbones asymétriques en hydroformylation



A l'aide de ce schéma nous pouvons nous livrer à toutes les combinaisons possibles en fonction de la nature des substituants a, b, c et d,

Cependant, le substrat le plus utilisé et servant de test de référence est en général le styrène, oléfine monosubstituée ne donnant qu'un seul composé optiquement actif.

Le premier résultat positif a été enregistré à la fin de l'année 1971 lors de l'utilisation de complexes du rhodium en présence de phosphines⁷ optiquement actives ou encore avec le dicobaltoctacarbonyle comme précurseur catalytique en présence de ligands N-alkylsalicylaldimines⁸ chiraux.

⁷ Himmele W. et al. BASF D.O.S. 2.132.414 (1971) ; C.A. 78,97328 (1973)

⁸ Botteghi C., Consiglio G., Pino P. *Chimia*, **1972**, 26,141

Les résultats obtenus avec le cobalt furent très mauvais tant d'un point de vue chimiosélectivité (52% d'éthylbenzène dans la cas du styrène), que de l'énantiosélectivité (< 3%). Jusqu'à ce jour, la catalyse au cobalt n'a toujours pas donné de bons résultats, eu égard probablement aux conditions dures nécessaires à l'obtention de bonnes activités,

Le rhodium a présenté très rapidement une chimio- et une régiosélectivité intéressante avec toutefois une énantiosélectivité faible. Récemment le rhodium a été associé à des ligands du type phosphine-phosphite tels que la (*S,R*)-BIPHEMPOS^{9,10} et la (*R,S*)-BINAPHOS¹¹ pour conduire à des excès énantiomériques de 94 % et une sélectivité de 90 % en aldéhyde branché, dans le cas du styrène.

D'autres métaux ont été testés tels que le palladium ou l'iridium mais sans grand succès. Ainsi nous n'allons présenter dans ce chapitre que les systèmes basés sur le rhodium et surtout sur le platine.

Nous ne saurions parler d'hydroformylation asymétrique sans citer le groupe de Consiglio¹² et Pino^{13,14} qui a apporté une grande contribution à son développement et à sa compréhension.

C'est grâce à la synthèse de nouveaux ligands que les catalyses au rhodium et au platine se sont développées. Nous pouvons citer en particulier le ligand DIOP de Kagan^{15,16} ainsi que ses dérivés tel que la DBP-DIOP

Nous allons nous attacher à rapporter les résultats décrits dans la littérature lors de l'hydroformylation de certains substrats pour un ligand donné avec les systèmes à base de platine et de rhodium.

Hydroformylation par les complexes associés à la DIOP ou ses dérivés

Un premier choix s'est imposé de lui même. En effet, la DIOP est un ligand bidentate qui a été très largement utilisé en synthèse "oxo". Il nous semble intéressant de consulter les différents résultats issus des catalyses réalisées avec des ligands dont la structure de base est conservée et de connaître ainsi l'influence de la substitution des groupes diphénylphosphines par d'autres phosphines (ici le groupe dibenzophosphole).

⁹ Sakai, N.; S.; Nosaki, K.; Takaya, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 395.

¹⁰ Higashizima, T.; Sakai, N.; S.; Nosaki, K.; Takaya, H.; *Tetrahedron Lett* **1994**, 35, 2023.

¹¹ Sakai, N.; Mano, S.; Nosaki, K.; Takaya, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7033

¹² Consiglio G., Pino P. *Helv. Chim. Acta.* **1976**, 59, 642

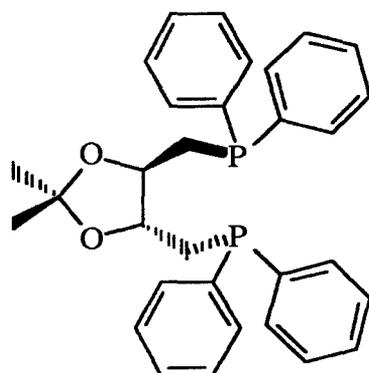
¹³ Consiglio G., Pino P. *Top. Curr. Chem.* **1982**, 105, 77

¹⁴ Consiglio G., Morandini F., Scalone M., Pino P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 193

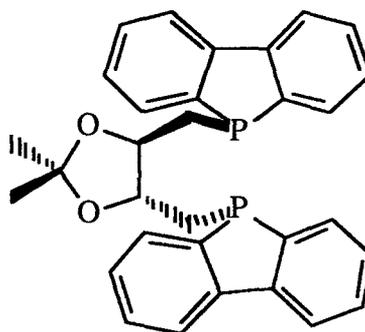
¹⁵ Dang T.P., Poulain J.C., Kagan H.B. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, 81

¹⁶ Kagan H.B. *Pure Appl. Chem.* **1975**, 43, 401

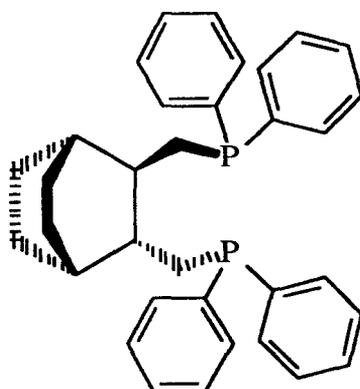
La structure des ligands DIOP et DBP-DIOP ainsi que ceux ayant fait l'objet d'une substitution par le groupe dibenzophosphole est présentée ci-après :



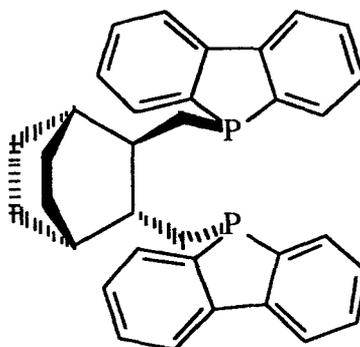
(*R,R*)-DIOP



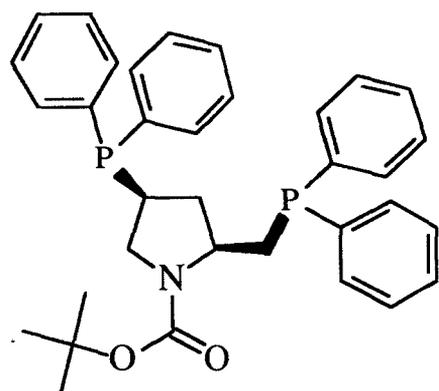
(*R,R*)-DBP-DIOP



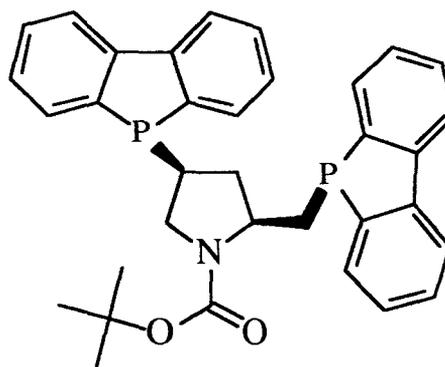
(*R,R*)-BCO-DPP



(*R,R*)-BCO-DBP



(*2S,4S*)-BPPM



(*2S,4S*)-DBP-BPPM

Dans le Tableau 1 qui suit sont regroupés les résultats catalytiques obtenus sur plusieurs oléfines dont le styrène :

Tableau 1 : Hydroformylation de différents substrats par des complexes de rhodium ou de platine modifiés par les ligands DIOP ou DBP-DIOP

Oléfine	Ligands / complexes ^a	CO / H ₂ atm / atm	Temp. (°C)	conver. % (temps, h)	Sélectivité en ald. %	Régio. b / n	ee % (config.)	Réf.
1	(<i>R,R</i>)-DIOP / Pt	45 / 45	50	90 (10)	90	23 / 77	26 (<i>S</i>)	1
	(<i>S,S</i>)-DIOP-(<i>p</i> NMe ₂) ₄ / Pt	35 / 35	50	35 (46)	100	42 / 58	8 (<i>R</i>)	2
	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt	90 / 90	50	100 (16)	80	77 / 23	64 (<i>S</i>)	3
		80 / 160	80	80 (5,5)	70	70 / 30	56 (<i>S</i>)	4
	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt / polymérisé	90 / 90		62 (24)	81	62 / 38	65 (<i>S</i>)	3
	(<i>R,R</i>)-DIOP / HRhCl(PPh ₃) ₃	0,5 / 0,5	25	15 (195)	-100	69 / 21	23 (<i>R</i>)	5
	(<i>S,S</i>)-DIOP / [RhCl(C ₂ H ₄) ₂] ₂	30 / 30	70	7 (12)	-100	73 / 27	14 (<i>R</i>)	6
(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / [RhCl(CO) ₂] ₂	50 / 50	80	81 (28)	-100	89 / 11	30 (<i>S</i>)	7	
2	[(<i>R,R</i>)-DIOP]Pt(SnCl ₃)Cl	40 / 40	60	40 (6,5)	80	5 / 95	36 (<i>R</i>)	4
2	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt	80 / 160	80	95 (5,5)	50	15 / 85	39 (<i>S</i>)	4
3	(<i>R,R</i>)-DIOP / Pt	-	-	-	-	51 / 49	13 (<i>S</i>)	8
3	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt	80 / 160	80	80 (21)	90	87 / 13	4 (<i>R</i>)	4
4	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt	80 / 160	80	40 (22)	nd	88 / 12	12 (<i>R</i>)	4
5	(<i>R,R</i>)-DIOP / Pt	200 / 50	100	95 (4)	64	0 / 100	7 (<i>S</i>)	9
	(<i>R,R</i>)-DBP-DIOP / Pt	80 / 160	80	92 (110)	22	0 / 100	12 (<i>R</i>)	4

^a Pt = PtCl₂L₂ / SnCl₂ = 1 / 3 ; 1 = styrène ; 2 = 1-butène ; 3 = (*E*)-2-butène ; 4 = (*Z*)-2-butène ; 5 = 2-phényl propène

Afin d'avoir un éventail plus large de comparaison, les résultats obtenus en présence d'autres chélates, dont la substitution des groupes diphénylphosphine par le dibenzophosphole a aussi été étudiée, sont présentés dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Hydroformylation de différents substrats par des complexes de platine modifiés par les ligands BCO-DPP ; DBP-DBP et BPPM ; DBP-BPPM

Oléfine	Ligands / complexes	CO / H ₂ atm / atm	Temp. (°C)	conver. % (temps, h)	Sélectivité en ald. %	Régio. b / n	ee % (config.)	Réf.
1	[(<i>R,R</i>)-BCO-DPP]PtCl ₂ /SnCl ₂	70 / 140	50	100 (3)	83	43 / 57	25 (<i>S</i>)	4
1	[(<i>R,R</i>)-BCO-DBP]PtCl ₂ /SnCl ₂	70 / 140	50	95 (25)	67	80 / 20	85 (<i>S</i>)	4
2	[(<i>R,R</i>)-BCO-DBP]PtCl ₂ /SnCl ₂	80 / 160	80	34 (4)	86	14 / 86	67 (<i>S</i>)	4
3	[(<i>R,R</i>)-BCO-DBP]PtCl ₂ /SnCl ₂	80 / 160	80	65 (30)	97	87 / 13	29 (<i>R</i>)	4
4	[(<i>R,R</i>)-BCO-DBP]PtCl ₂ /SnCl ₂	80 / 160	80	67 (21)	98	87 / 13	30 (<i>R</i>)	4
	[(<i>2S,4S</i>)-BPPM]PtCl ₂ /SnCl ₂	90 / 90	60	89 (8)	-	32 / 68	70 (<i>S</i>)	10 & 11
1	[(<i>2S,4S</i>)-DBP-BPPM]PtCl ₂ /SnCl ₂	80 / 80	60	20 (4)	-	76 / 24	40 (<i>S</i>)	12
	[(<i>2S,4S</i>)-DBP-BPPM]PtCl ₂ /SnCl ₂	80 / 80	60	42 (48)	-	74 / 26	7 (<i>S</i>)	12

1 = styrène ; 2 = 1-butène ; 3 = (*E*)-2-butène ; 4 = (*Z*)-2-butène

Références tableaux 1 & 2 :

- 1- Pittman, C.U.; Kawabata, Y.; Flowers, L.I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 473
- 2- Toth, I.; Guo, I.; Hanson, B.E. *Organometallics* **1993**, 12, 848
- 3- Parrinello, G.; Deschenaux, R.; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4189
- 4- Consiglio, G.; Nefkens, S.C.A.; Borer, A. *Organometallics* **1991**, 10, 2046
- 5- Salomon, Ch.; Consiglio, G.; Botteghi, C.; Pino, P. *Chimia* **1973**, 27, 215
- 6- Stern, R.; Hirschauer, A.; Sajus, L. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 35, 3247
- 7- Tanaka, M.; Ikeda, Y.; Ogata, I. *Chem. Lett.* **1975**, 1115
- 8- Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet Chem.* **1985**, 279, 193
- 9- Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Stern, R. *J. Organomet Chem.* **1978**, 146, 311
- 10- Kollar, L.; Bakos, J.; Toth, I.; Heil, B.J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 277
- 11- Parrinello, G.; Stille, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7122
- 12- Stille, J.K.; Su, H.; Brechot, P.; Parrinello, G.; Hegedus, L.S. *Organometallics* **1991**, 10, 1183

Les systèmes $\text{PtCl}_2(\text{L-L})/\text{SnCl}_2$ dont le ligand chiral possède des groupes diphénylphosphino présentent des activités et des chimiosélectivités en aldéhyde assez bonnes, alors que la chimiosélectivité des systèmes au rhodium est souvent de 100%. Les complexes du platine présentent un caractère isomérisant non négligeable selon le substrat¹⁷; c'est le cas en particulier avec le (Z)- et le (E)-2-butène.

Les catalyseurs platine-étain et ceux basés sur le rhodium sont souvent opposés dans le sens où le rhodium présente une bonne régiosélectivité pour une stéréosélectivité assez faible malgré les nombreuses tentatives, tandis que le platine donne malheureusement souvent une majorité d'aldéhyde linéaire mais la discrimination des énantiofaces est prometteuse.

L'utilisation du dibenzophosphole à la place de la diphénylphosphine provoque une inversion de la régiosélectivité qui, cette fois-ci, est en faveur de l'aldéhyde branché.

Plusieurs études^{18,19} indiquent que la substitution des groupes diphénylphosphino par des groupes dibenzophosphole dans des chélates chiraux provoque souvent une stéréosélectivité plus grande dans la réaction d'hydroformylation. L'hydroformylation du styrène donne plus de 80 % d'aldéhyde branché pour un excès énantiomérique de 85%, et le 1-butène atteint un excès de 67 % lorsque le complexe $\text{PtCl}_2[(R,R)\text{-BCO-DBP}]$ ²⁰ est utilisé.

La configuration absolue des aldéhydes obtenus avec les systèmes à ligand substitué par la diphénylphosphine ou par le dibenzophosphole peut changer lorsque l'on passe d'un ligand à son dérivé sans l'être systématiquement.

Stille et al.²¹ ont réalisé l'hydroformylation de divers substrats par le complexe $\text{PtCl}_2[(2S,4S)\text{-BPPM-DBP}] / \text{SnCl}_2$ au vu des bons résultats obtenus avec le système $\text{PtCl}_2[(2S,4S)\text{-BPPM}]/\text{SnCl}_2 /$ styrène. Le Tableau 3 résume les résultats issus de cette catalyse.

¹⁷ Haelg, P.; Consiglio, G.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 281

¹⁸ (a) Parrinello, G. Ph. D. Dissertation, Colorado State University, Fort Collins, CO, **1988**

(b) Parrinello, G.; Deschenaux, R.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4189

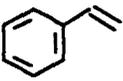
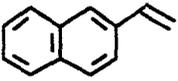
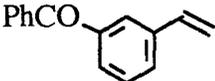
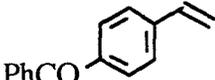
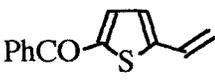
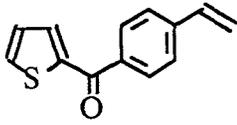
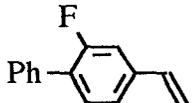
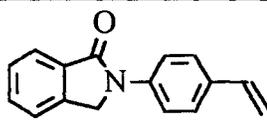
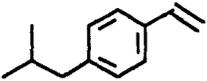
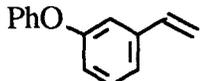
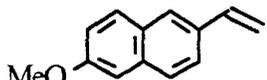
¹⁹ (a) Pittman C.U. Jr.; Kawabata, Y.; Flowers, L.I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 473

(b) Consiglio, G.; Pino, P.; Flowers, L.I.; Pittman C.U. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 612

²⁰ Consiglio, G.; Nefkens, S.C.A.; Borer, A. *Organometallics* **1991**, 10, 2046

²¹ Stille, J.K.; Su, H.; Brechot, P.; Parrinello, G.; Hegedus, L.S. *Organometallics* **1991**, 10, 1183

Tableau 3 : Hydroformylation de composés vinyliques aromatiques par le système $\text{PtCl}_2[(2S,4S)\text{-BPPM-DBP}]/\text{SnCl}_2$

Substrat	Conversion (%)	Temps (h)	Régio. b / n	e.e. (S) %
1 	20 42	4 48	76 / 24 74 / 26	40 7
2 	95	38	91 / 9	39
3 	100	44	77 / 23	27
4 	100	48	76 / 24	37
5 	90 ^a	38	83 / 17	≥96
6 	65	64	80 / 20	9
7 	95	70	79 / 21	19
8 	70	50	100 / 0	0
9 	45	37	67 / 33	39
10 	25	44	45 / 55	25
11 	100	40	77 / 23	37

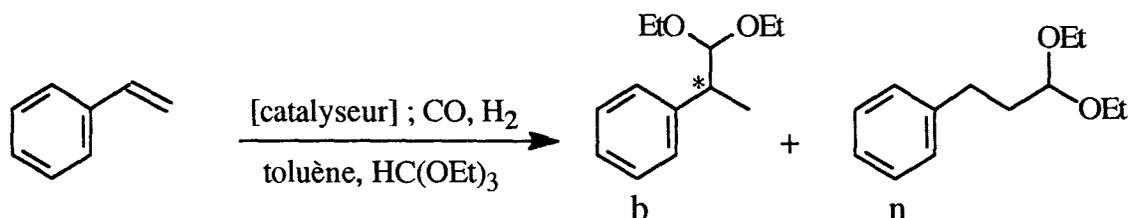
^a la sélectivité en aldéhyde est de 40 %

La réaction des différents substrats présente un bon taux de conversion en un temps raisonnable. Les chimiosélectivités en aldéhyde sont généralement supérieures à 80 % avec, dans la majorité des cas, un rapport b/n favorable à l'aldéhyde branché (à l'exception du substrat 10).

Malheureusement, les excès énantiomériques restent moyens. Les résultats obtenus avec le styrène (1) laissent entrevoir une racémisation du produit au cours du temps.

En 1987, Parrinello et Stille²² avaient déjà remarqué qu'avec le ligand (-)-BPPM, le complexe du platine correspondant était capable de racémiser le 2-phénylpropanal. Un mélange de 3-phénylpropanal et 2-phénylpropanal placé dans les conditions d'hydroformylation ($H_2/CO = 95/95$ atm ; 60 °C) pendant 60h voit son excès énantiomérique baisser de 48 à 33 %. Ceci signifie que l'excès énantiomérique observé n'est pas nécessairement l'énantiosélectivité intrinsèque du catalyseur.

Ce problème a été contourné grâce à l'utilisation de l'orthoformiate de triéthyle qui bloque les aldéhydes par formation d'un acétal (selon la réaction qui suit), Cette technique a permis d'atteindre des ee supérieurs à 98% pour certaines oléfines.



Le ligand [(2*S*,4*S*)-BPPM-DBP] associé au platine donne, dans ces conditions, d'excellents résultats en sélectivité, dont certains sont présentés dans le tableau 4 qui suit :

Tableau 4 : Hydroformylation dans l'orthoformiate de triéthyle

Substrata ^a	Conversion ^b (%)	Temps (h)	Régio. b / n	e.e. (S) %
1	56	95	77 / 23	≥ 96
2	73	145	77 / 23	≥ 96
3	34	135	77 / 23	≥ 96
4	15	170	75 / 25	≥ 96
5	38	210	96 / 4	≥ 96
6	15	143	77 / 23	≥ 96
7	20	138	77 / 23	≥ 96
8	60	180	100 / 0	60
9	7,5	215	67 / 33	≥ 96
10	33	163	57 / 43	≥ 96
11	50	182	77 / 23	≥ 96

^a voir Tableau 3 ; ^b Les sélectivités en aldéhyde sont en général supérieurs à 90%

Les acétals fournis par la réaction sont hydrolysés sans racémisation²³.

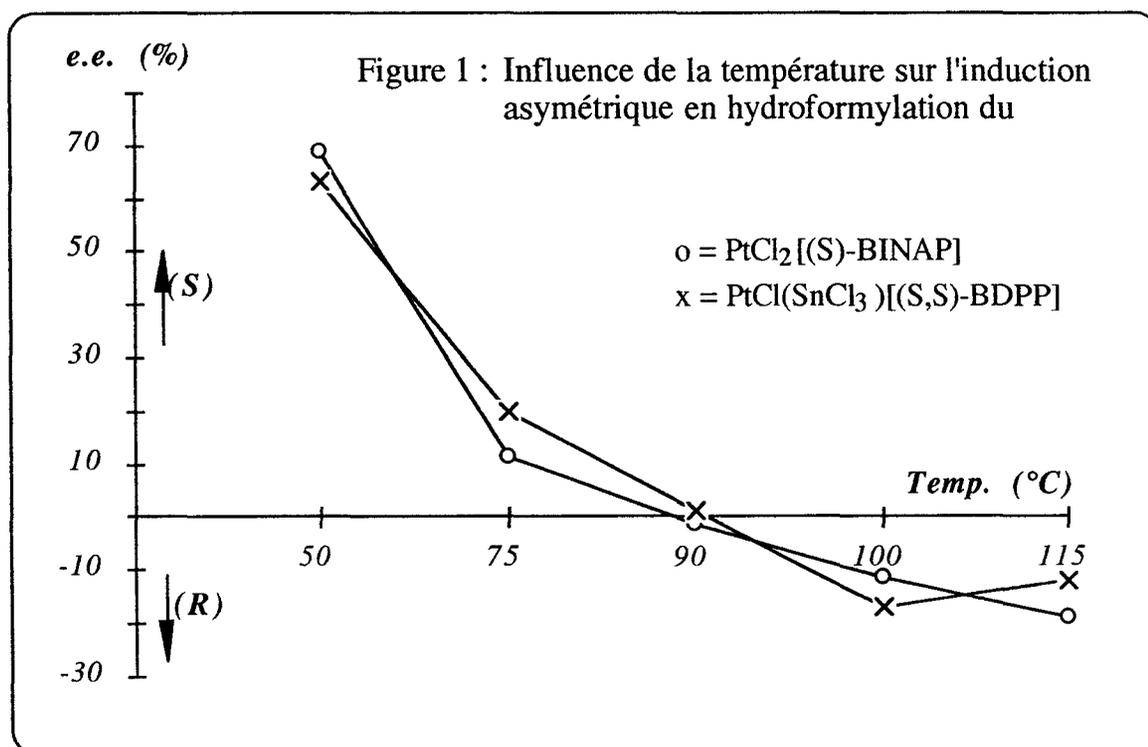
²² Parrinello, G.; Stille, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7122

²³ Parrinello, G.; Stille, J.K. *J. Mol. Catal.* **1983**, 21, 203

Cette racémisation est parfois contestée. D'autres groupes^{24,25,26} ont réalisé des tests en présence d'orthoformiate de triéthyle sans observer d'amélioration de l'excès énantiomérique. Par contre dans tous les cas, la présence d'orthoformiate provoque une baisse considérable de l'activité du catalyseur mais ne modifie pas le rapport b/n.

Nous venons de voir que divers catalyseurs pouvaient réagir de façon assez différentes lorsque l'on change de solvant. On peut se rendre compte aisément qu'un changement de solvant, surtout lorsqu'il est aussi réactif, provoque une variation des résultats d'hydroformylation. Une autre façon de modifier les résultats, pour un complexe donné, est de varier les paramètres physiques (température, pression totale et partielles).

Avec certains catalyseurs, Il est possible de favoriser la synthèse de l'un ou l'autre des énantiomères selon la température de la réaction. Kollar et coll. ont placé les complexes $\text{PtCl}_2[(S)\text{-BINAP}]$ et $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(S,S)\text{-BDPP}]$ dans les conditions de la synthèse "oxo" pour obtenir une configuration absolue du 2-phénylpropanal dépendante de la température, L'évolution des excès énantiomérique (e.e.) est présentée sur la figure 1 suivante :



Ce graphique nous indique qu'avec ce type de complexes, l'énantiomère (S) prédomine aux basses températures alors que le (R) prédomine dans les hautes

²⁴ Toth, I.; Guo, I.; Hanson, B.E. *Organometallics* **1993**, 12, 848

²⁵ Consiglio, G.; Nefkens, S.C.A.; Borer, A. *Organometallics* **1991**, 10, 2046

²⁶ Stanley, G.G. in *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker Inc.: New York, **1995**, 366

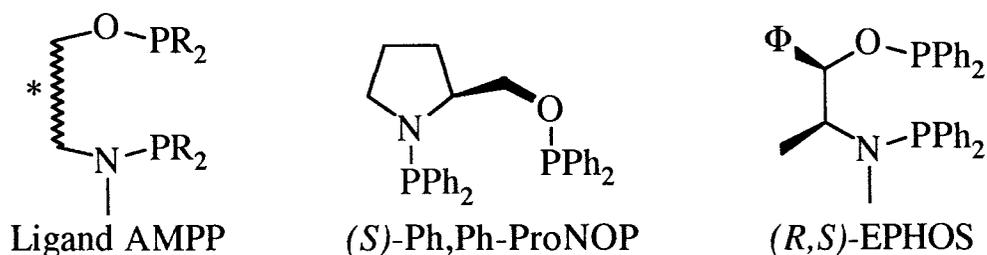
températures. Kollar et coll.^{27,28,29} concluent que ce phénomène peut être attribué à un changement de conformation du complexe ainsi qu'à l'accroissement des libertés de rotation pour les fortes températures, mais il n'exclut pas la possibilité de raisons cinétiques.

En ce qui concerne la pression en gaz de synthèse, celle-ci possède une influence non négligeable sur la chimio- et l'énantiosélectivité. La plupart des complexes donne de meilleurs excès (e.e.) lorsque P(H₂) augmente mais souvent la teneur en éthylbenzène croît également. Il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre la pression totale, celle de l'hydrogène et celle du CO.

Certains substrats donnent en réaction oxo un seul aldéhyde. C'est le cas des composés para-substitués du 2-phénylpropène³⁰. Lorsque le substituent est H- ou Cl- ou CF₃-, seul l'aldéhyde linéaire asymétrique est obtenu, avec pour catalyseur PtCl(SnCl₃)[(R,R)-Diop]. Cette régiosélectivité est aussi observée dans le cas de terpènes tels que le (+)-(*R*)-Limonène et la (-)-(*R*)-Carvone³¹ qui, en présence du système PtCl₂[(+)-BDPP] / SnCl₂ ou PtCl₂(DPPP) / SnCl₂, conduisent uniquement au produit linéaire.

L'hydroformylation asymétrique du styrène a été étudiée dans notre laboratoire avec les systèmes au rhodium³² ainsi qu'au platine³³ modifiés par des ligands AMPP (aminophosphine-phosphinite). La structure générale des chélates AMPP ainsi que celle de la (*S*)-Ph,Ph-ProNOP et de la (*R,S*)-Ph,Ph-Ephos sont présentées dans le schéma 6 :

Schéma 6 : Structures de ligands AMPP



²⁷ Kollár, L.; Bakos, J.; Toth, I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 277

²⁸ Kollár, L.; Sándor, P.; Szalontai, G. *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 191

²⁹ Kollár, L.; Kélg, T.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 155

³⁰ Consiglio, G.; Roncetti, L. *Chirality* **1991**, 3, 341

³¹ Kollár, L.; Bakos, J., I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 147

³² Pottier, Y. Thèse **1988**, Lille

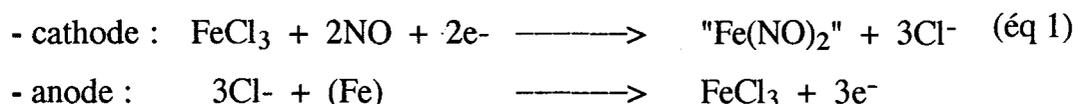
³³ Mutez, S. Thèse 1986, Lille

Ces deux ligands AMPP associés soit au platine soit rhodium, fournissent en hydroformylation du styrène les résultats suivants :

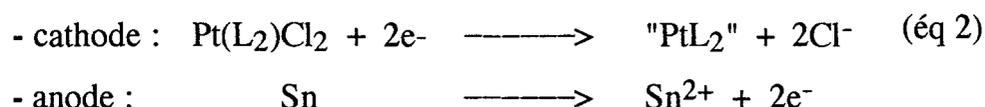
Système catalytique	CO / H ₂ atm. / atm.	TTG % (temps, h)	Sélect. ald. (%)	b / n	e.e. (%) (config.)
PtCl ₂ [(<i>S</i>)-Ph,Ph-ProNOP] / SnCl ₂	65 / 97,5	70 (36)	97	41 / 59	48 (<i>S</i>)
RhH(CO)(PPh ₃) ₃ / (<i>R,S</i>)-Ph,Ph-Ephos	6 / 6	90 (90)	100	89 / 11	18 (<i>R</i>)

Ces résultats ont été améliorés par une technique largement utilisée au laboratoire, qui réunit l'électrochimie et la chimie organométallique. Cette méthode conduit par électrogénération, à des espèces actives organométalliques.³⁴

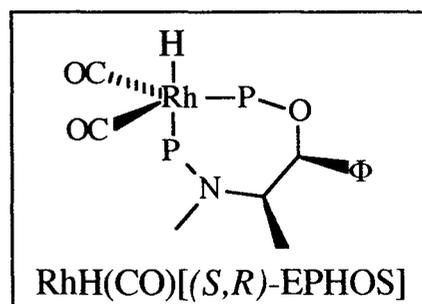
Ainsi, la cyclodimérisation du butadiène en 1,4-VCH (800 h⁻¹) a été réalisée par électroréduction de FeCl₃ en présence de NO, l'espèce active formée étant "Fe(NO)₂". Les réactions aux électrodes sont les suivantes (éq 1):



Dans le cas du catalyseur PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-ProNOP], le cocatalyseur SnCl₂ peut être remplacé par de l'étain électrogénéré (anode en étain) selon le processus électrochimique suivant (éq 2) :



Ce système a permis d'atteindre un excès énantiomérique de 55 % avec le ligand [(*S*)-Ph,Ph-ProNOP] dans le cas du styrène. Cette technique a également été utilisée avec un complexe du rhodium sous la forme de RhCl(CO)[(*R,S*)-EPHOS] (complexe de type Wilkinson). Dans ces conditions, ce complexe conduit par électrogénération sous atmosphère de CO / H₂ à un hydruure de rhodium qui catalyse l'hydroformylation du styrène (ee = 31 %). Cet hydruure peut être aussi obtenu à partir du système (*R,S*)-EPHOS / Rh₄(CO)₁₂ placé sous CO / H₂.



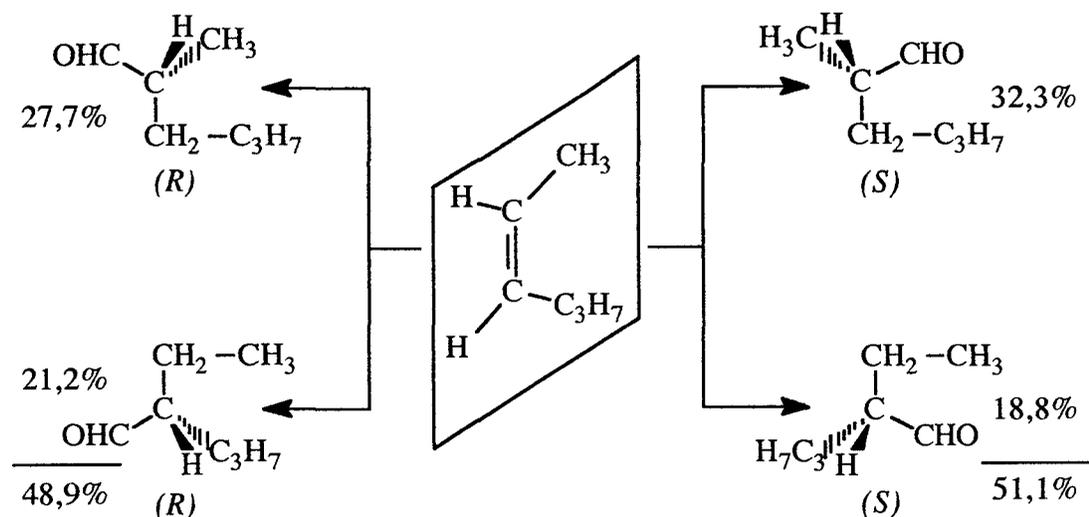
³⁴ Mortreux, A.; Petit, F. Applied Catalysis 1986, 24, 1

Aspects mécanistiques

Malheureusement, très peu d'études mécanistiques ont été réalisées à ce jour. Pourtant, plusieurs auteurs^{35,36,37,38} se sont intéressés à l'hydroformylation dont un petit nombre à l'aspect asymétrique. Néanmoins, Consiglio et Pino ont proposé un modèle permettant de relier la composition isomérique et l'excès énantiomérique lors de l'hydroformylation suivant les différentes énantiofaces.

Ils expliquent par la même occasion, la différence entre énantioface et excès énantiomérique. Dans les réactions asymétriques où un seul isomère est formé, la distinction des énantiofaces correspond à l'induction asymétrique. Il n'y a plus correspondance lorsque deux isomères chiraux sont formés, comme c'est le cas lors de l'hydroformylation du (Z)-2-hexène, (Figure 2)

Figure 2 : Composition régio- et stéréoisomérique des aldéhydes issus de l'hydroformylation du (Z)-2-hexène par Rh / (-)-DIOP³⁹



La pureté optique des deux isomères est en général différente et le discernement des énantiofaces ne correspond pas quantitativement (parfois qualitativement) à l'excès énantiomérique mesuré,

Pino et Consiglio ont estimé également que l'induction asymétrique avait lieu soit lors de l'activation de l'oléfine, soit lors de la formation du complexe intermédiaire "platine-alkyle" par insertion de l'oléfine dans la liaison Pt-hydrure. La conception de leur modèle est basée sur les points suivants :

- Le complexe platine-alkyle possède, de tout le système, l'énergie libre la plus élevée,

³⁵ Anderson, G.K.; Billard, C.; Clark, H.C.; Davies, J.A.; Wong, C.S. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 439

³⁶ Anderson, G.K.; Clark, H.C.; Davies, J.A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 427

³⁷ Anderson, G.K.; Clark, H.C.; Davies, J.A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 434

³⁸ Knifton, J.F. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 793

³⁹ Pino, P. et al. *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *132*, 295

- le métal, dans l'état de transition où il est complexé à l'oléfine, est un centre chiral (le métal peut avoir des chiralités opposées selon la nature du métal et celle du ligand),
- la double liaison du substrat est coplanaire à la liaison platine-hydrure.

Le mécanisme de l'induction asymétrique se présente sous forme de deux cycles au travers desquels l'oléfine, activée par l'une ou l'autre de ses faces, conduit à la formation des deux énantiomères (*R*) et (*S*). Ce mécanisme est décrit à la figure 3 :

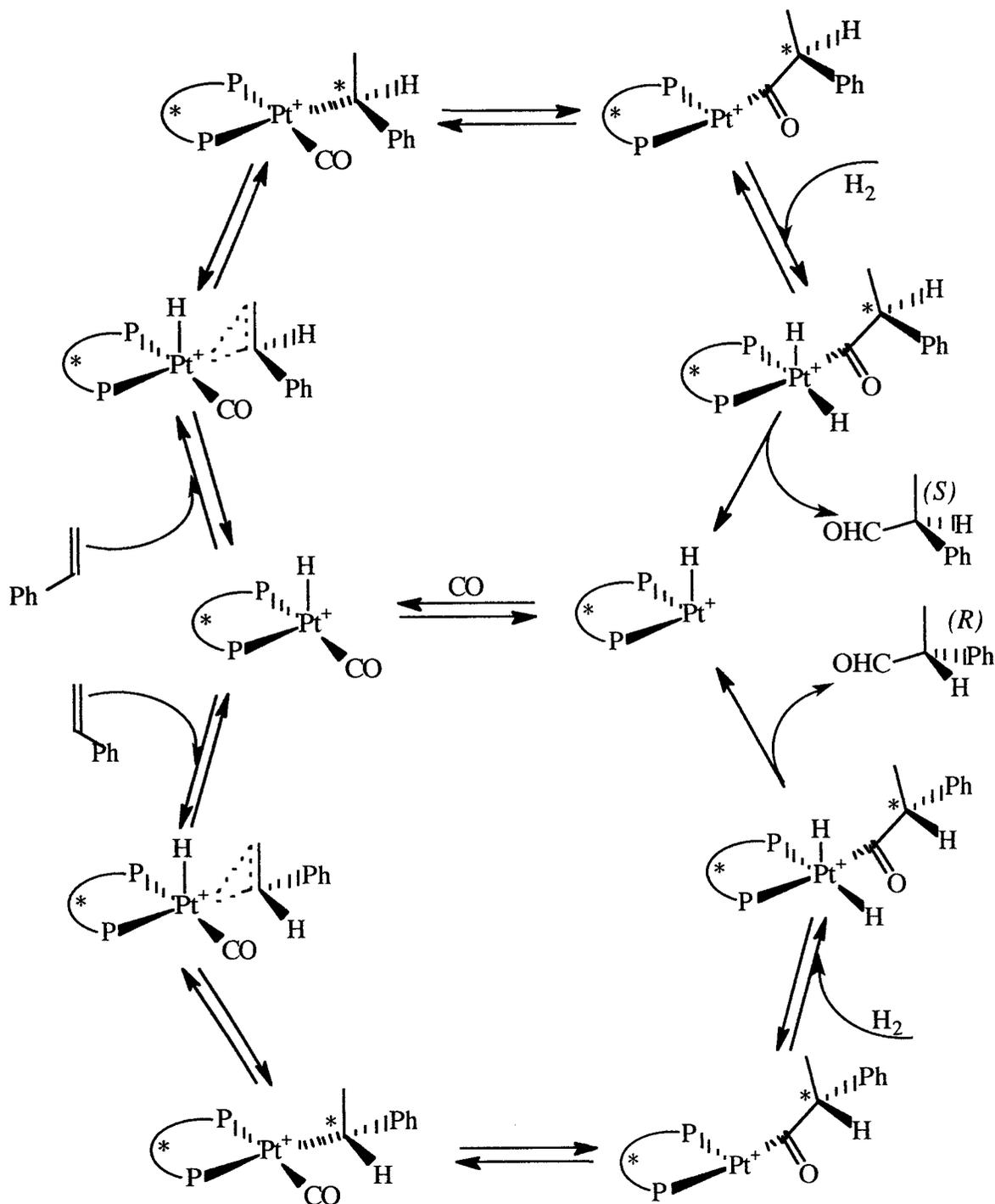


Figure 3 : Mécanisme d'hydroformylation asymétrique du styrène par le système $PtCl(SnCl_3)[L-L]^*$, l'ion trichlorostanyle est le contre-ion de Pt^+ mais n'est pas représenté.

I.3. Les ligands aminophosphine- et amidophosphine-phosphinite (AMPP et AM'PP)

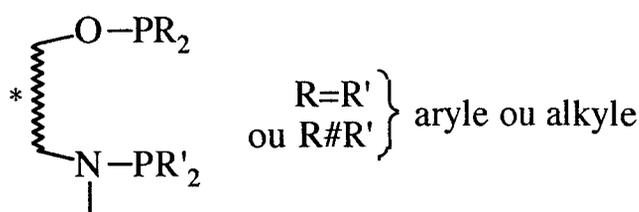
3.1. Introduction

Le laboratoire a développé depuis plus de quinze ans la synthèse et l'utilisation en catalyse homogène de ligands aminophosphine-phosphinite et plus récemment d'amidophosphine-phosphinite (AMPP, et AM'PP, respectivement).

Les précurseurs sont obtenus par réduction d' α -aminoacides ou directement à partir de β -aminoalcools naturels chiraux^{40,41}, dont le choix de structures est grand et le coût faible.

La présence sur une même molécule de la fonction amine secondaire et du groupe hydroxyle a rendu possible la synthèse de monodentates mais aussi de *bidentates asymétriques et dissymétriques*.

La structure générale de ces ligands est représentée de la façon suivante :



La présence des groupes PR_2 et PR'_2 pouvant se coordiner sur un métal fait des AMPP et AM'PP des ligands potentiellement chélatants. La présence des doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote provoque une augmentation du pouvoir σ donneur par effet mésomère. Le pouvoir π accepteur des groupes OPR_2 et NPR'_2 est supérieur à celui d'un groupe $C-PR_2$ du fait d'une électronégativité plus importante⁴².

La combinaison de ces deux effets caractérise la force de coordination de ces ligands sur un métal.

Les ligands AMPP et AM'PP se sont avérés être de bons agents inducteurs d'asymétrie dans diverses réactions catalytiques en phase homogène :

➤ Hydrosilylation de l'acétophénone et d'imines^{43,44}

⁴⁰Cesarotti E., Chiesa A., Ciani G., Sironi A., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 79

⁴¹Petit M., Mortreux A., Petit F., Buono G., *Nouv. J. Chem.*, 7, p593, 1983.

⁴²Harmon R.E., Gupta S.K., Brown J.D.; *Chem. Rev.*, **73**, p 21, 1973.

⁴³Karim A., Mortreux A., Petit F., *J. Organomet. Chem.*, 370, 1989, p333

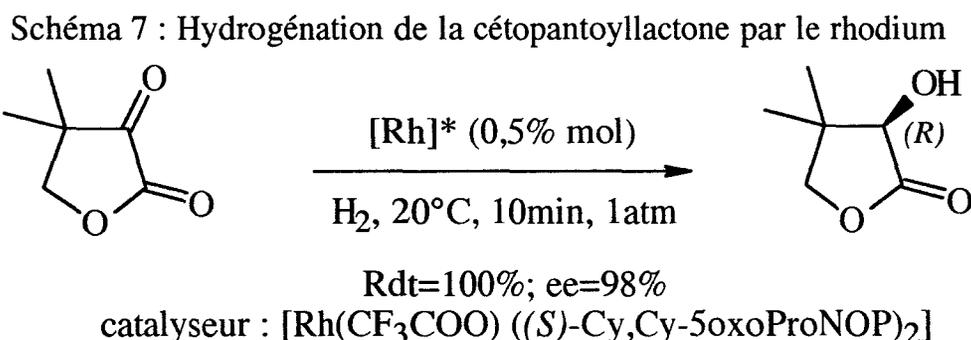
⁴⁴Kokel N., Mortreux A., Petit F., *J. Mol. Catal.*, 57, 1989, L5

- Hydrogénation d'oléfines^{45,46,47,48} et de cétones activées^{49,50,51}
- Réactions de couplage carbone-carbone^{52,53}
- Réactions de Diels-Alder asymétrique

Ces ligands, telle que la (*S*)-Ph,Ph-ProNOP, ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Au laboratoire, ils ont été utilisés dans plusieurs processus catalytiques mettant en jeu des métaux de transition⁵⁴.

La chimie du butadiène en présence de Ni(COD)₂ (COD = 1,5-cyclooctadiène), de ligands AMPP ou de ligands NH a permis l'aboutissement de plusieurs thèses et de nombreuses publications⁵⁵.

Le rhodium est un métal qui a aussi souvent été associé à ce type de chélate. Les complexes obtenus réduisent à titre d'exemple, la cétopantoyllactone avec des excès énantiomériques atteignant 98 % (schéma 7)⁵⁶.



Cet excellent résultat a été obtenu avec la nouvelle génération de ligands, les amidophosphine-phosphinites, également désignés par l'appellation AM'PP.

3.2. Schéma général de synthèse

La synthèse de ces ligands est réalisée par l'addition directe de deux équivalents (plus un excès de 10 %) de chlorophosphine, suivant le ligand désiré, sur l'amino-alcool ou l'amido-alcool en solution dans un mélange d'éther et de triéthylamine, celle-ci servant à capter le chlorure d'hydrogène libéré (schéma 8).

⁴⁵ Cesarotti E., Chiesa A., Ciani G., Sironi A., *J. Organomet. Chem.*, **251**, p79, 1983

⁴⁶ Mortreux A., Petit F., Buono G., Peiffer G., *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1987, p631

⁴⁷ Pracejus G., Pracejus H., *J. Mol. Catal.*, **24**, 1984, p227

⁴⁸ Karim A., Mortreux A., Petit F., *J. Organomet. Chem.*, **312**, 1986, p375

⁴⁹ Mortreux A., Petit F., Buono G., Peiffer G., *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1987, p631

⁵⁰ Karim A., Mortreux A., Petit F., *J. Organomet. Chem.*, **312**, 1986, p375

⁵¹ a) Hatat C., Karim A., Kokel N., Mortreux A., Petit F., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 30, 1989, p3675

b) Hatat C., Karim A., Kokel N., Mortreux A., Petit F., *New J. Chem.*, **14**, 1990, p141

⁵² Buono G., Siv C., Peiffer G., Denis P., Mortreux A., Petit F., *J. Org. Chem.*, **50**, 1985, p1781

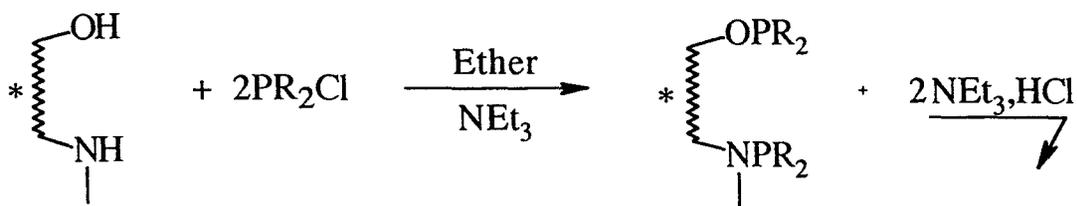
⁵³ Denis P., Jean A., Croisy J.F., Mortreux A., Petit F., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1990, p1292

⁵⁴ Karim A., Thèse, Lille, 696, 1986; Hatat C., Thèse, Lille, 531, 1990; El Amrani A., Thèse, Lille,

⁵⁵ Denis P., Jean A., Croisy J.F., Mortreux A., Petit F., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **112**, 1292

⁵⁶ Roucoux A., Thèse, Lille, 895, 1992

Schéma 8 : Synthèse générale de ligands



Cette méthode laisse place à un ligand d'une grande pureté. Ces composés sont des bidentates⁵⁷ capables de former un métallocycle à 7 chaînons, dès lors qu'ils sont coordonnés à un métal.

Une des caractéristiques spectroscopiques de ces composés largement utilisée dans ce travail est la RMN ³¹P (cf. partie expérimentale). Deux signaux sont observés, l'un pour la fonction phosphinite (OP), le plus déblindé, et l'autre pour le groupe aminophosphine (NP).

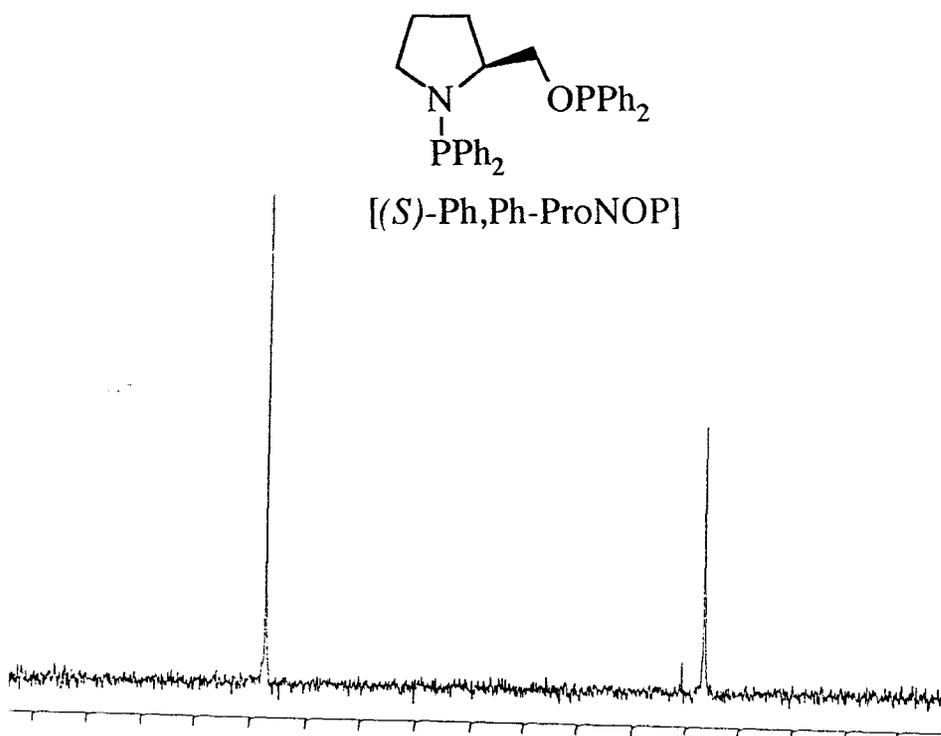


figure 4 : RMN ³¹P du ligand (S)-Ph,Ph-ProNOP

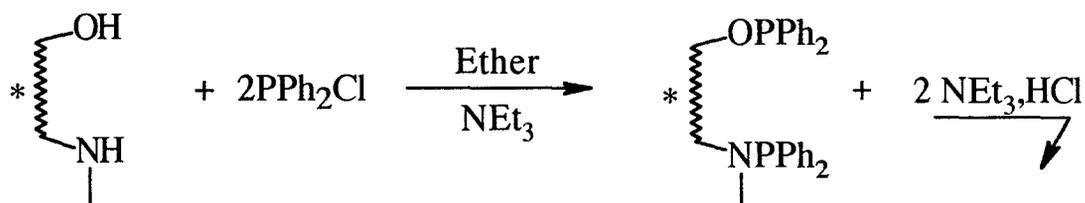
⁵⁷Cesarotti E., Chiesa A., Ciani G., Sironi A., J. Organomet. Chem., 251, p79, 1983.

3.3. Les ligands AMPP

• 1^{er} cas, les ligands diarylphosphines^{58,59,60}.

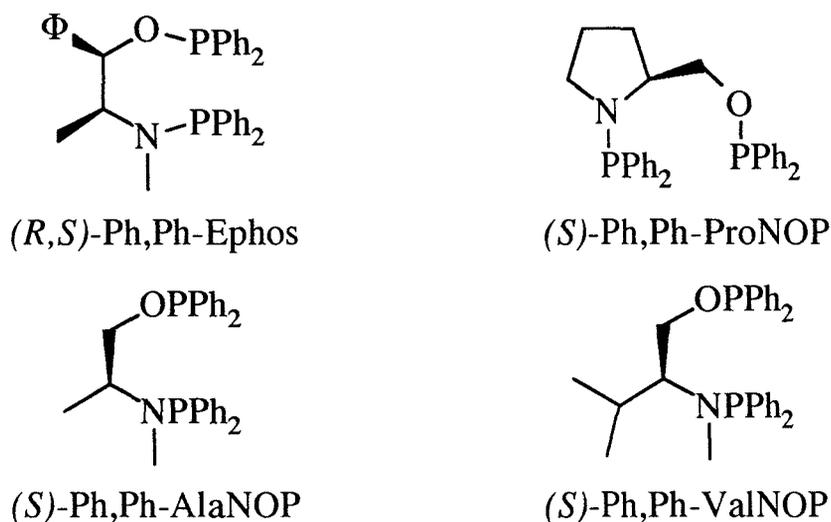
La chlorodiphénylphosphine est ajoutée au précurseur β -aminoalcool dans un mélange éther / NEt_3 afin que l'acide chlorhydrique formé précipite sous forme de sel d'ammonium^{61,62}.

Le nombre important de β -aminoalcools, qu'ils soient naturels ou obtenus par réduction d' α -aminoacides, permet de synthétiser des ligands AMPP de structures très variables. Ce type de ligands a également été obtenu à partir d'aminoalcools dont la pureté optique provient de la résolution d'un mélange racémique^{63,64}.



L'évolution de la réaction est, en général, suivie par RMN ^{31}P . Le chlorhydrate formé peut être aisément éliminé par filtration sur Al_2O_3 , pour laisser un ligand prêt à l'emploi.

Les rendements avoisinent généralement 100 %. Voici quelques exemples de ligands AMPP obtenus par ce mode de synthèse, Les déplacements chimiques correspondant à la RMN ^{31}P sont reportés dans le tableau 5 suivant :



⁵⁸ Petit M., Mortreux A., Petit F., Buono G., *Nouv. J. Chem.*, 7, (1983), p593.

⁵⁹ Pracejus G., Pracejus H., *J. Mol. Catal.*, 24, 1984, p227

⁶⁰ Enders D., Eichenauer H., *Chem. Ber.*, 112, 1979, p2933

⁶¹ Cesarotti E., Chiesa A., D'Alfonso G., *Tetrahedron Letters*, 23, 1982, p2995.

⁶² Pracejus G., Pracejus A., Ciani G., Sironi A., *J. Organomet. Chem.*, 251, p79, 1983.

⁶³ Krause H.W., Foken H., Pracejus H., *New J. Chem.*, 13, (1989), p615

⁶⁴ Dobler C., Kreuzfeld H.J., Pracejus H., *J. Organomet. Chem.*, 344, (1988), p89

Tableau 5 : RMN ^{31}P de ligands AMPP

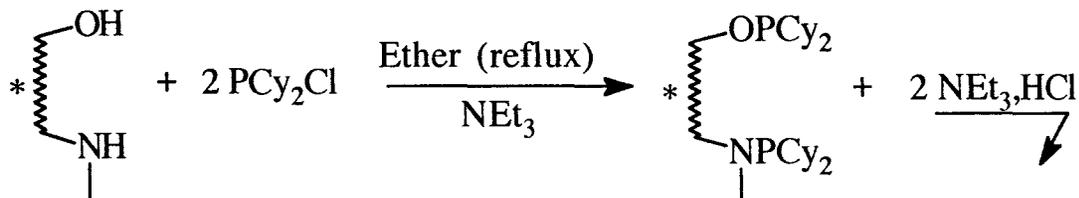
Ligands	RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}^a$ (ppm)	
	δ NP	δ OP
(<i>S</i>)-Ph,Ph-Ephos	64	111
(<i>S</i>)-Ph,Ph-ProNOP	46	114
(<i>S</i>)-Ph,Ph-AlaNOP	58	113
(<i>S</i>)-Ph,Ph-ValNOP	62	114

^a solvant $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; réf. externe H_3PO_4

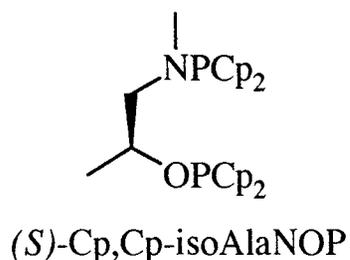
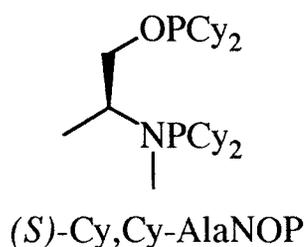
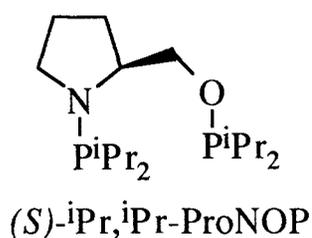
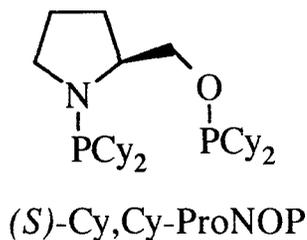
☛ 2^{ème} cas, les ligands dialkylphosphines.

Le principe de synthèse est identique au précédent, à la différence près que la phosphine étant plus basique, celle-ci engendre une réactivité plus faible. Il est donc nécessaire de compenser par une élévation de la température, jusqu'à reflux d'éther.

Exemple : la chlorodicyclohexylphosphine.



Le temps de réaction peut aller de deux à une trentaine d'heures; c'est la RMN du phosphore qui indique l'évolution, Les ligands suivants sont issus de ce procédé, cette liste n'est pas exhaustive.



Les rendements et caractéristiques de RMN ^{31}P figurent dans le tableau 6 :

Tableau 6 : RMN ^{31}P de ligands alkyl-AMPP

Ligands	Rendement (%)	RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}^a$ (ppm)	
		δ NP	δ OP
(S)-Cy,Cy-ProNOP	87	54	146
(S)-iPr,iPr-ProNOP	88	63	151
(S)-Cy,Cy-AlaNOP	86	72	147
(S)-Cp,Cp-isoAlaNOP	70	82	136

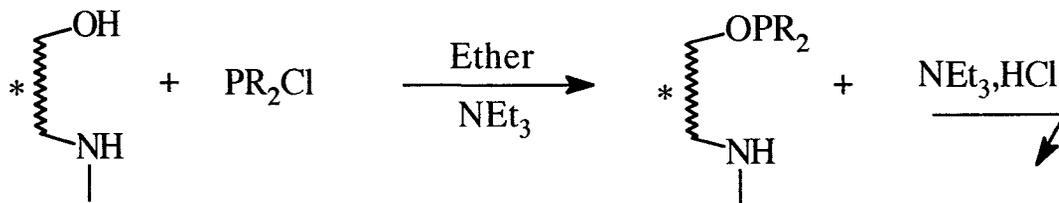
^a solvant $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; réf. externe H_3PO_4

☛ 3^{ème} cas, les ligands mixtes : *Alkyl-Aryl*.

Ici, deux chlorophosphines différentes sont successivement utilisées. La première (PR_2Cl) ajoutée donne le composé intermédiaire le plus stable thermodynamiquement, c'est à dire celui correspondant à la phosphinylation du groupement OH. Nous obtenons ainsi le ligand OPNH.

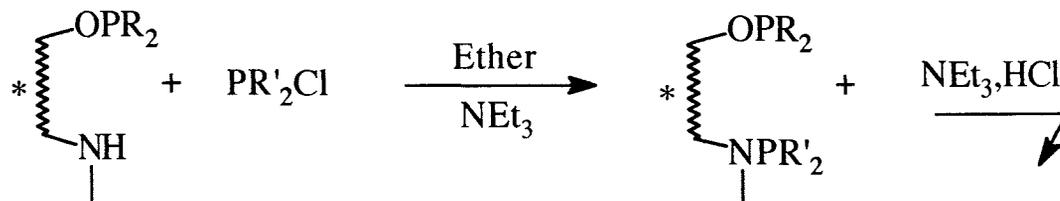
D'autres espèces cinétiques sont formées, mais elles évoluent toutes, par des échanges inter- et intramoléculaires, vers le composé aminophosphinite.

• 1^{ère} étape :



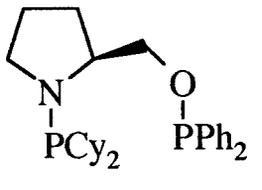
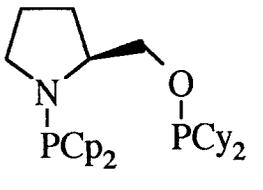
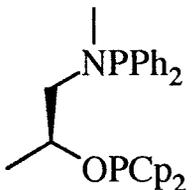
La seconde étape correspond à l'addition de la deuxième phosphine ($\text{PR}'_2\text{Cl}$) qui va se fixer sur l'azote.

• 2^{ème} étape :



Ce mode de synthèse a été appliqué à la préparation des ligands mixtes alkyle-aryle suivants (Tableau 7) :

Tableau 7 : Ligands mixtes alkyle-aryle

Ligands	 (<i>S</i>)-Cy,Ph-ProNOP	 (<i>S</i>)-Cp,Cy-ProNOP	 (<i>S</i>)-Ph,Cp-isoAlaNOP
RMN δ_{NP}	54	57	46
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (ppm) ^a	113	147	143
Rendements (%)	76	92	85

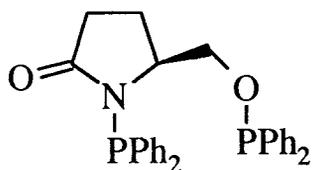
^a RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, solvant $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; réf. externe H_3PO_4

3.4. Les ligands AM'PP

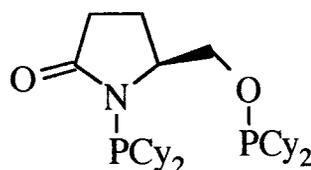
La synthèse des ligands aryl-AM'PP ou alkyl-AM'PP s'effectue en une seule étape par réaction d'une chlorodiaryl- ou chlorodialkylphosphine avec l'amido alcool optiquement pur et selon le même mode opératoire que pour les ligands AMPP.

Les ligands AM'PP mixtes sont préparés de la même façon que les ligands AMPP mixtes, Cependant, ils nécessitent un temps global généralement plus long.

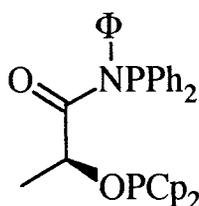
Quelques exemples de ligands sont présentés ci-dessous ainsi que les rendements et caractéristiques de RMN ^{31}P (Tableau 8).



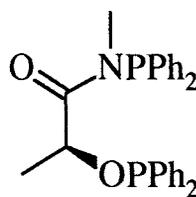
(*S*)-Ph,Ph-5-oxoProNOP



(*S*)-Cy,Cy-5-oxoProNOP



(*S*)-Ph,Cp-benzylmandélamide



(*S*)-Ph,Ph-méthyllactamide

Tableau 8 : Caractéristiques de RMN ³¹P de ligands AM'PP

Ligands	Rendement (%)	RMN ³¹ P{ ¹ H} ^a (ppm)	
		δ NP	δ OP
(<i>S</i>)-Ph,Ph-5-oxoProNOP	82	36	117
(<i>S</i>)-Cy,Cy-5-oxoProNOP	78	58	150
(<i>S</i>)-Ph,Cp-benzylmandélamide	94	50	146
(<i>S</i>)-Ph,Ph-méthyllactamide	60	64	112

^a solvant C₆D₅CD₃ ; réf. externe H₃PO₄

Certains des ligands présentés ont été repris dans l'étude qui suit. Nous avons également préparé d'autres ligands faisant partie des différentes classes citées précédemment. Ce travail s'inscrit donc dans la continuité de l'étude des ligands aminophosphine-phosphinite et amidophosphine-phosphinite, développés au laboratoire. C'est grâce à la facilité de synthèse de ces ligands, ainsi qu' à leur diversité, qui à rendu possible l'étude sur l'hydroformylation asymétrique catalysée par des complexes du platine.

II Hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par des complexes [PtCl₂(AMPP)] ou [PtCl₂(AM'PP)].

II.1. Les ligands AMPP & AM'PP

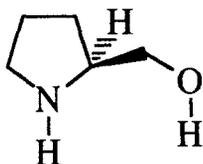
II.2. Les complexes du platine

II.3. Résultats en catalyse d'hydroformylation

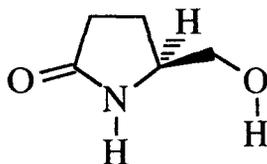
II. Hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par des complexes $\text{PtCl}_2(\text{AMPP})$ ou $\text{PtCl}_2(\text{AM'PP})$.

II.1. Les ligands AMPP & AM'PP

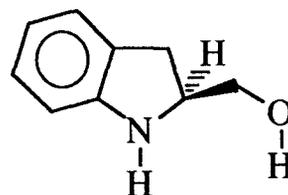
Les précurseurs étudiés dans ce travail possèdent tous un cycle pyrrolidine dans leur structure :



(*S*)-hydroxyméthyl-2
pyrrolidine
((*S*)-prolinol)

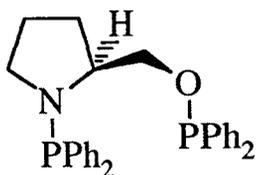


(*S*)-hydroxyméthyl-2
pyrrolidinone
((*S*)-oxo-5-prolinol)

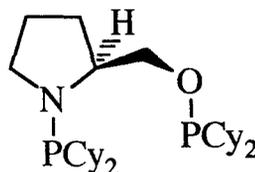


(*S*)-hydroxyméthyl-2
indoline
((*S*)-indolinol)

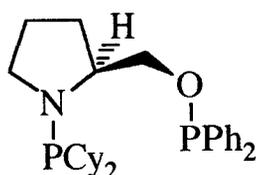
Plusieurs ligands ont été obtenus selon le mode de synthèse décrit précédemment :



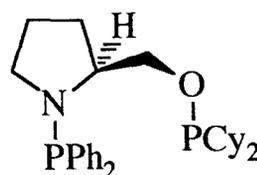
1 : (*S*)-Ph,Ph-ProNOP



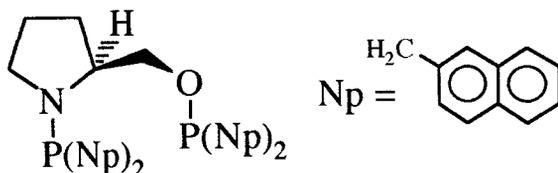
2 : (*S*)-Cy,Cy-ProNOP



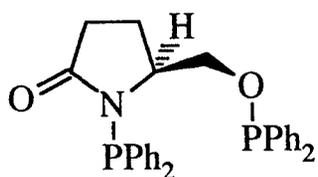
3 : (*S*)-Ph,Cy-ProNOP



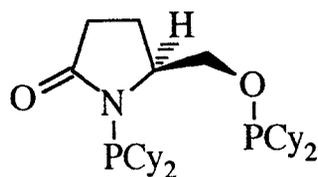
4 : (*S*)-Cy,Ph-ProNOP



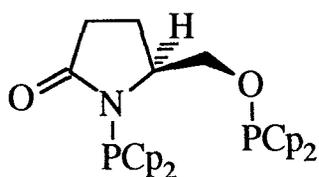
5 : (*S*)-Np,Np-ProNOP



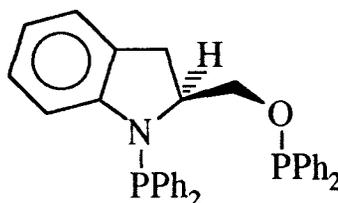
6 : (S)-Ph,Ph-5-oxo ProNOP



7 : (S)-Cy,Cy-5-oxo ProNOP



8 : (S)-Cp,Cp-5-oxo CpProNOP



9 : (S)-Ph,Ph IndoNOP

La synthèse des ligands **6** à **9** requiert un temps de réaction plus long que pour **1**. Cette différence de réactivité est due à la conjugaison de l'amine avec le carbonyle présent dans l'oxo-5-prolinol ou de l'aromatique dans le cas du 2-hydroxyméthylindoline, provoquant une baisse de la nucléophilie de l'azote.

Toutefois, il est possible d'activer la réaction par une élévation de la température jusqu'à reflux d'éther ou de THF.

Ces chélates possèdent le même type de spectre RMN ^{31}P que celui obtenu avec les AMPP, ce qui autorise le suivi de la réaction de phosphinylation par cette méthode.

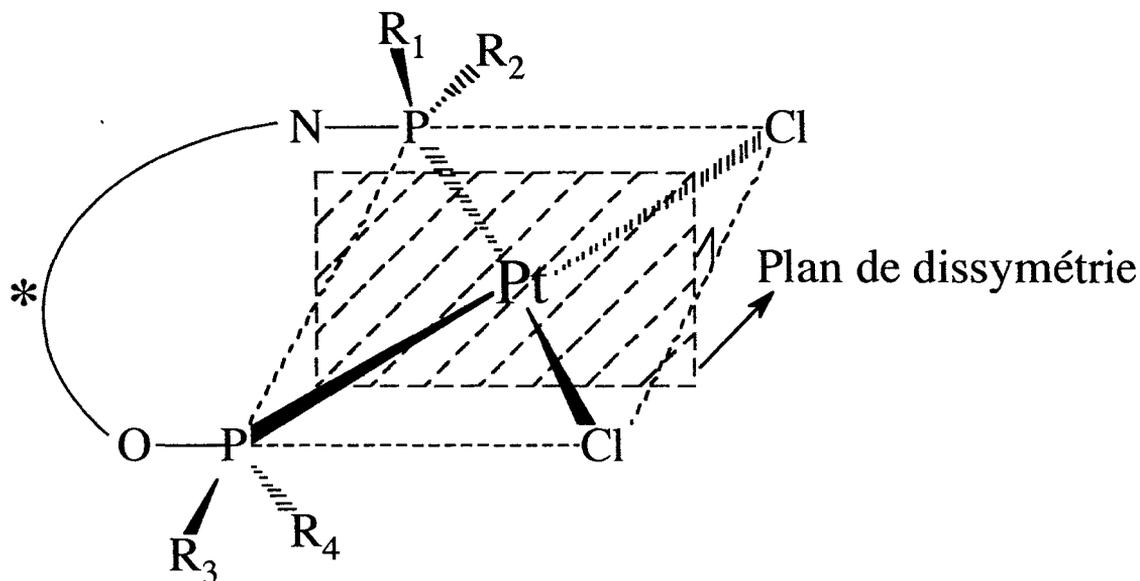
II.2. Les complexes du platine

2.1. Introduction

A partir du squelette 2-hydroxyméthylpyrrolidine, notre objectif a été d'obtenir des renseignements relatifs aux propriétés particulières que peut engendrer la dissymétrie -OPR₂, -NPR₂ dans ce type de ligands.

Du fait de la présence de deux groupements phosphorés différents (schéma 9) provoquant une dissymétrie au niveau du complexe platiné, nous pouvons nous poser la question, à savoir s'il existe une contribution spécifique de chaque groupe phosphoré dans les différentes étapes du cycle catalytique.

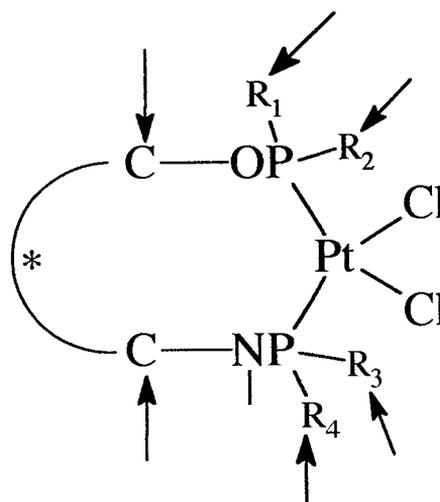
Schéma 9 ; Dissymétrie des groupes phosphorés dans complexes PtCl₂(AMPP)



Pour répondre à cette question, nous nous sommes proposés de modifier successivement l' " environnement proche " de chaque phosphore et d'en mesurer l'effet sur l'activité, la chimio-, la régio- et l'énantiosélectivité de la réaction d'hydroformylation.

Plusieurs facteurs peuvent modifier l'environnement stérique et électronique du platine :

- ☛ Influence électronique : ligand donneur ou accepteur d'électrons (selon la nature de R et des groupes voisins). Hybridation du carbone adjacent à l'oxygène ainsi que celui à l'atome d'azote.
- ☛ Influence par modification des contraintes stériques.
 - Nature des groupements R portés par les atomes de phosphores.
 - Hybridation du carbone adjacent à l'oxygène ainsi que celui à l'atome d'azote.
 - Rigidité du cycle à 7 chaînons formé avec le platine.



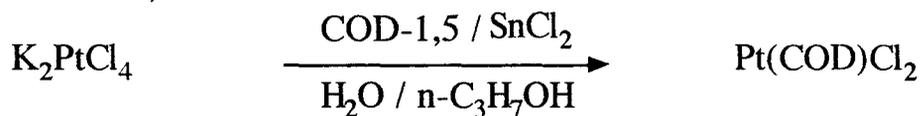
2.2. Procédure générale de synthèse des catalyseurs

Les complexes, de formule générale PtCl₂L₂, sont obtenus en deux étapes.

Une première méthode consiste en la synthèse du dichloro(cyclooctadiène-1,5) platine(II), puis d'un déplacement du cyclooctadiène (COD) par le ligand désiré.

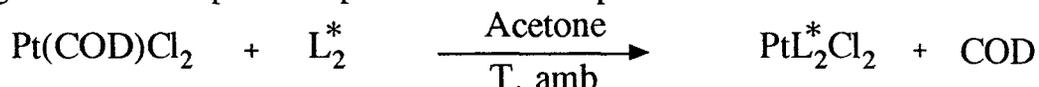
☛ $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ ⁶⁵

Il est synthétisé en milieu eau/n-propanol par réaction entre le cyclooctadiène-1,5 et le tétrachloroplatinate (K_2PtCl_4) de potassium catalysée par le chlorure stanneux (cf partie expérimentale).



☛ Catalyseurs $\text{PtCl}_2\text{L}^*_2$.

Le déplacement du cyclooctadiène est réalisé en une seule étape, par action directe du ligand sur le complexe de platine sous atmosphère inerte.

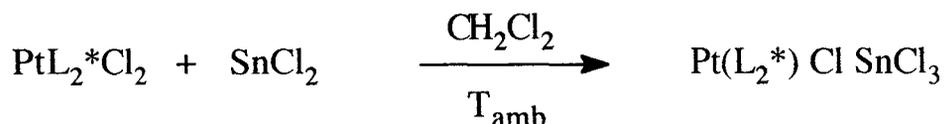


Cette méthode est très sélective et conduit à des complexes très purs dès lors que les réactifs le sont également. Alors que les ligands L^*_2 sont généralement instables à l'air, les complexes platinés correspondants offrent une très grande stabilité à l'air.

D'un point de vue caractérisation, la méthode la plus directe pour confirmer leur structure est la RMN du phosphore 31 (Cf partie expérimentale).

☛ Catalyseurs $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{L}^*_2)$

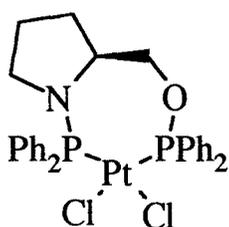
La synthèse de tels complexes peut-être conduite à l'air ou sous atmosphère inerte selon la stabilité du complexe $\text{PtCl}_2\text{L}^*_2$. L'addition de chlorure d'étain à ce dernier fournit en quelques heures le composé orangé platine/étain.



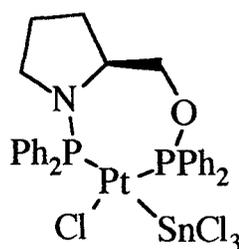
2.3. Les catalyseurs PtL_2Cl_2

☛ Les complexes ($\text{PtCl}_2(\text{AMPP})$) suivants ont été préparés à partir des ligands AMPP issus du (*S*)-prolinol :

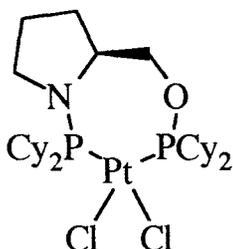
⁶⁵ H.C. Clarck, L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 1973, 59, 411



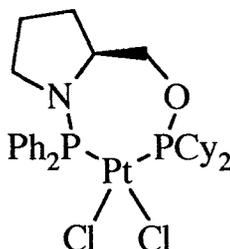
C1 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$



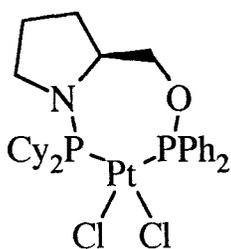
C2 : $\text{PtCl(SnCl}_3)((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$



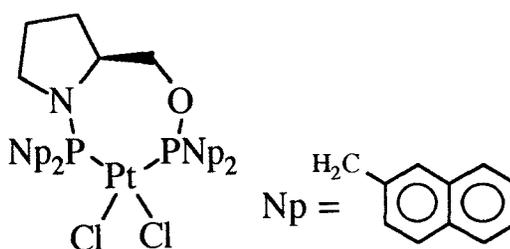
C3 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Cy,Cy-ProNOP})$



C4 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Cy-ProNOP})$

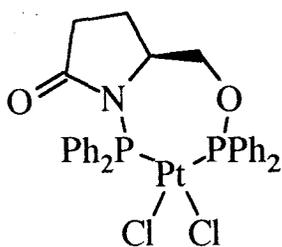


C5 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Cy,Ph-ProNOP})$

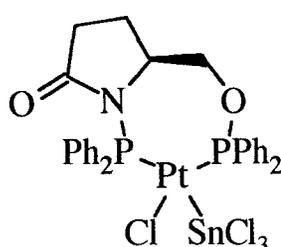


C6 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Np,Np-ProNOP})$

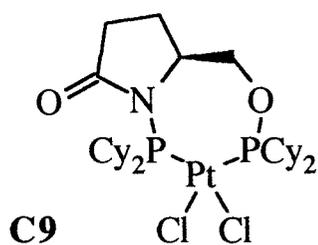
☛ Quatre nouveaux catalyseurs ont été obtenus à partir des ligands AMPP et AM'PP obtenus avec le précurseur oxo-5-prolinol :



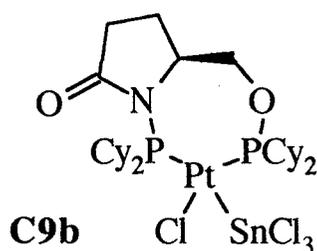
C7 : $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-oxoProNOP})$



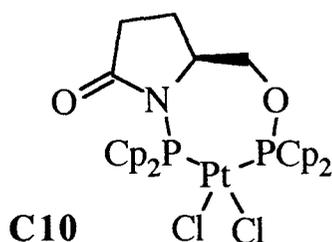
C8 : $\text{PtCl(SnCl}_3)((S)\text{-Ph,Ph-oxoProNOP})$



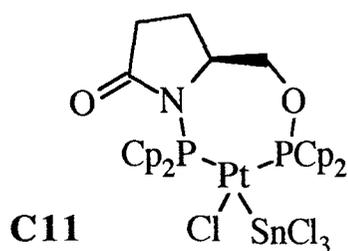
PtCl₂((*S*)-Cy,Cy-oxoProNOP)



PtCl(SnCl₃)((*S*)-Cy,Cy-oxoProNOP)

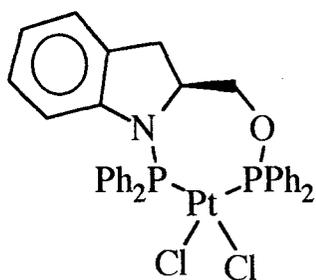


PtCl₂((*S*)-Cp,Cp-oxoProNOP)

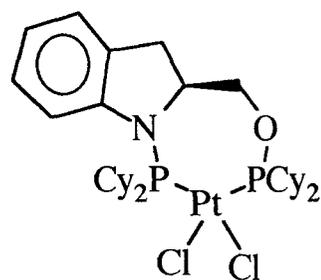


PtCl(SnCl₃)((*S*)-Cp,Cp-oxoProNOP)

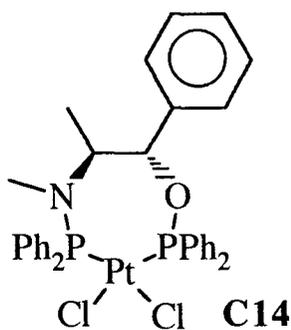
Les nouveaux catalyseurs présentés ci-dessous ont été synthétisés avec le chélate (*R,S*)-Ph,Ph-Ephos ainsi que ceux dérivés du (*S*)-2-hydroxyméthylindoline



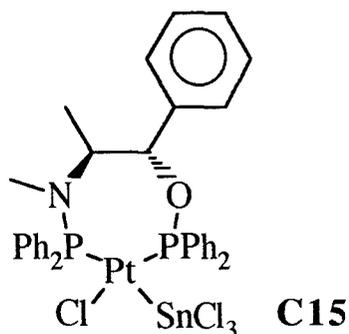
C12 : PtCl₂((*S*)-Ph,Ph-IndoNOP)



C13 : PtCl₂((*S*)-Cy,Cy-IndoNOP)



PtCl₂((*R,S*)-Ph,Ph-Ephos)



PtCl(SnCl₃)((*R,S*)-Ph,Ph-Ephos)

2.4. Caractéristiques RMN ^{31}P des complexes

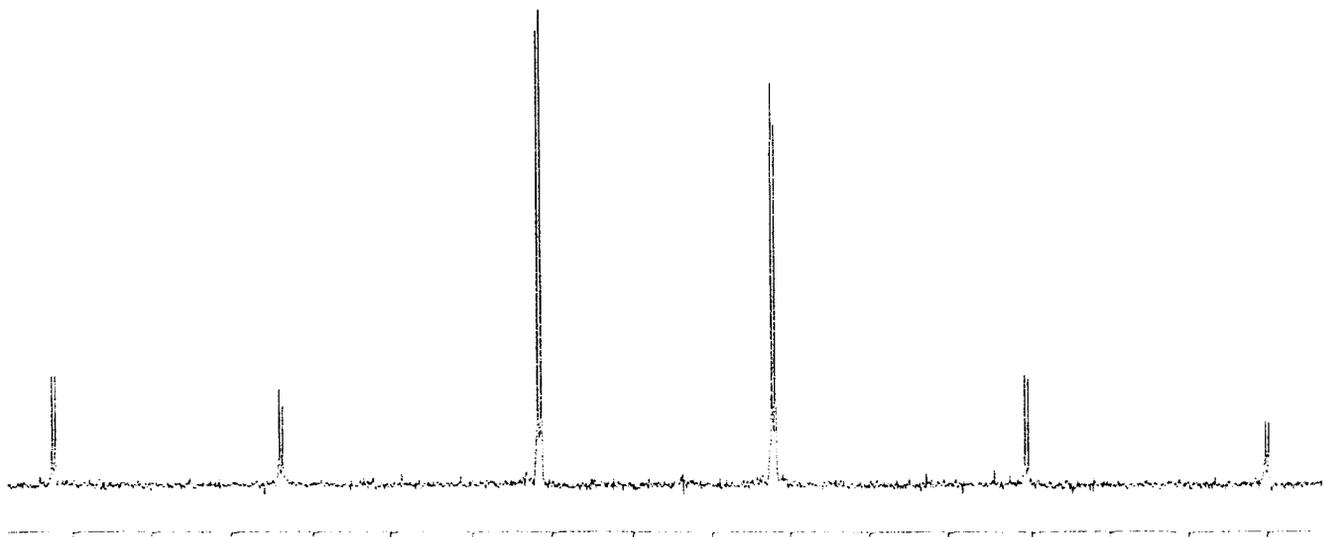
Du premier coup d'œil, le spectre phosphore de tels complexes révèle si le ligand (L_2 , asymétrique et dissymétrique) est coordonné au platine.

Le platine 195 (abondance naturelle 33%) possède un spin de 1/2. Par conséquent 1/3 des phosphores donnent un doublet (couplage $^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}$) et 2/3 un singulet. La même multiplicité est observée pour chaque phosphore porté par le platine.

De plus, il apparaît un dédoublement de tous les pics du fait du couplage phosphore-phosphore provoqué par la présence des deux phosphores non équivalents.

La figure 5 présente à titre d'exemple le spectre RMN ^{31}P du complexe platiné de la (S)-Ph,Ph-ProNOP :

Figure 5 : Spectre RMN ^{31}P de $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$



Référence : H_3PO_4 , 85 %, externe

Les caractéristiques RMN ^{31}P des complexes synthétisés sont reportées dans le Tableau 9 ci-après.

Tableau 9 : RMN ^{31}P des complexes PtCl_2L_2 ^a

Complexes	δ_{NP} (ppm)	δ_{OP} (ppm)	$^2\text{J}_{\text{PP}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{OP-Pt}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{NP-Pt}}$ (Hz)
C1	51,9	81,5	13,8	3957	4026
C2	62,7	87,8	14	3926	3246
C3	77,1	125,5	7,0	3928	4060
C4	50,9	124,9	7,9	3931	4137
C5	74,2	77,6	7,9	4140	3989
C6	59,8	99,1	8,1	3984	4069
C7	50,5	80,8	13,8	3814	4108
C8	59,6	89,1	15,8	3784	3301
C9	83,9	112,4	6,9	3785	4104
C9b	90,0	124,0	-	3733	3409
C10	72,3	121,0	4,1	3943	4030
C11	81,9	126,7	-	3808	3327
C12	46,9	79,4	14,8	3871	4087
C14	74,2	79,6	-	3888	4105
C15	84,6	88,3	-	3860	3340

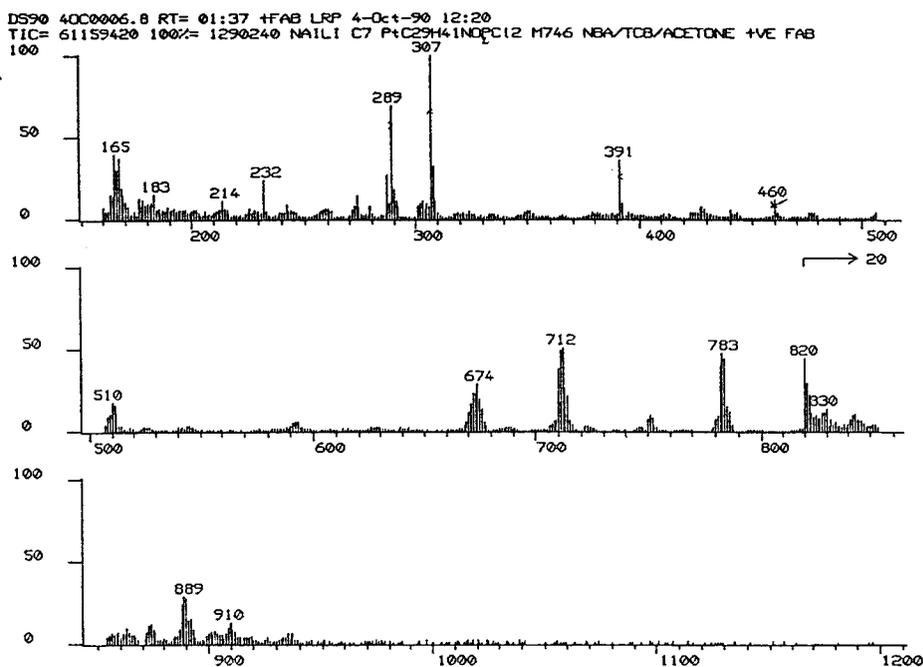
^a Référence externe : H_3PO_4 , 85 % ; solvant : CD_2Cl_2 ; T = 298 K

2.5. Spectrométrie de masse FAB⁺

La technique de spectroscopie de masse dite à bombardement atomique rapide (FAB⁺) est une méthode très utilisée pour les ionisations douces de composés. Elle a été utilisée pour le catalyseur $[\text{PtCl}_2((S)\text{-Cy,Ph-ProNOP})]$.

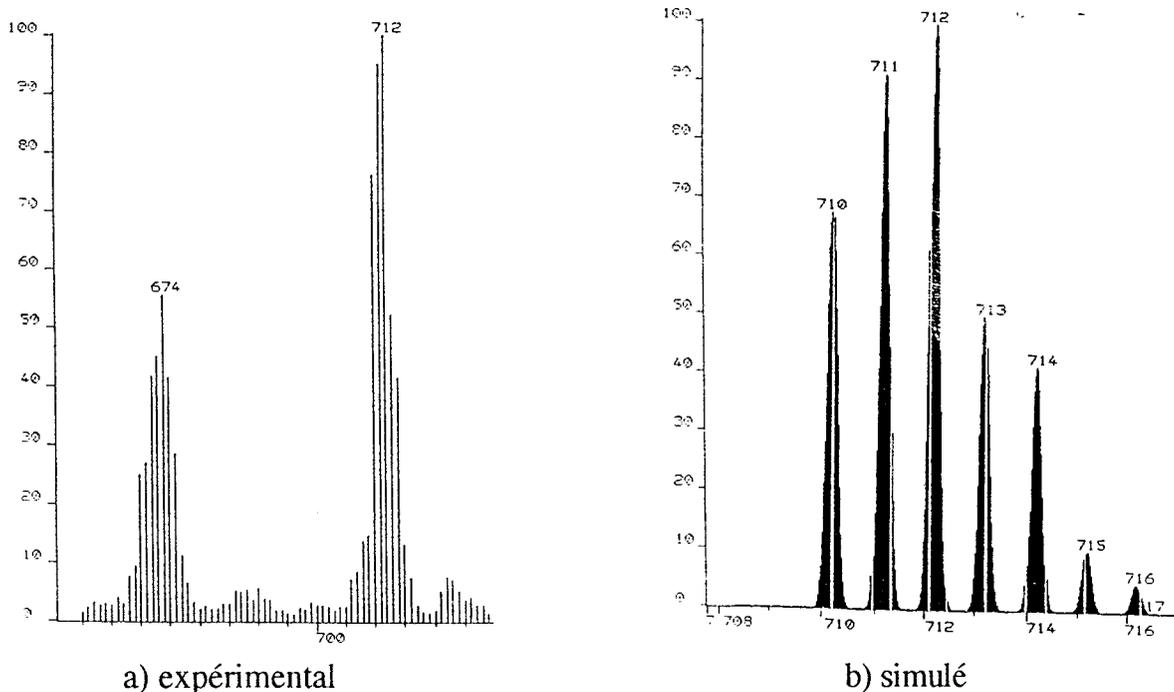
La figure 6 représente la fragmentation et l'abondance relative des différents résidus issus de ce complexe, réalisé à l'aide d'une matrice d'alcool nitrobenzylique et de 1,3,5-trichlorobenzène (80 / 20, v / v).

Figure 6 : Spectre de masse FAB⁺ de [PtCl₂((S)-Cy,Ph-ProNOP)]



L'ion moléculaire n'ayant pu être détecté, la figure 7 reprend le composé de poids moléculaire égal à 712, que nous avons comparé à une simulation isotopique de l'ion [PtCl((S)-Cy,Ph-ProNOP)]⁺.

Figure 7 : Spectre de masse du fragment m / e = 712



Les intensités relatives ainsi que la répartition isotopique des signaux du spectre simulé sont identiques à celles observés expérimentalement. Le complexe caractérisé par spectroscopie de masse FAB⁺ est bien celui attendu.

Cette méthode de caractérisation n'est pas la plus représentative de ce genre de composés; néanmoins elle donne de bon résultats.

2.6. Structures cristallographiques de $PtCl_2((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$ et de $PtCl_2((S)\text{-Ph,Cy-ProNOP})$

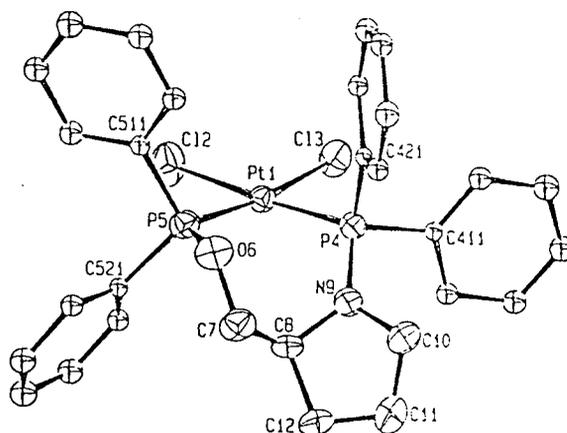
Le complexe $PtCl_2((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$ C1, qui est la base de notre étude, a fait l'objet de nombreux travaux. Sa structure cristallographique a été déterminée simultanément par notre groupe et celui de Cesarotti⁶⁶. Aux erreurs expérimentales près, les caractéristiques cristallographiques sont bien évidemment fort comparables. En particulier on retrouve bien de part et d'autre un cycle de chélation de type bateau.

De plus, la spectroscopie de RMN ³¹P du ligand (S) Ph,Ph-ProNOP et du complexe, fournit des valeurs parfaitement concordantes avec celles que nous avons trouvés.

Une vue de la molécule est représenté à la figure 8.

L'analyse RX de ce complexe permet d'observer que le cycle de chélation adopté par la (S) Ph,Ph-ProNOP (1) coordonnée au platine est de conformation bateau.

Figure 8 : Structure cristallographique du complexe $[PtCl_2((S)\text{ Ph,Ph-ProNOP})]$ (C1)



Nous avons également constaté que le platine adopte une géométrie de coordination plan carré (même remarque pour Césarotti). Les liaisons métal-phosphore (Pt-P(O) = 2.214(2) Å ; Pt-P(N) = 2.238(2) Å) sont similaires à celles trouvées dans des complexes contenant le ligand ((S)-Ph,Ph-ProNOP)^{67,68,69,70}, toutefois la liaison Pt-P(O) est plus courte (2.214 Å dans C1, alors que la littérature annonce 2.242 à 2.303 Å, 2,228 pour Cesarotti).

La distance interatomique qui sépare le platine des deux chlores est la même dans chaque cas (Pt-Cl = 2.342(2) et 2.343(2) Å). La même observation est faite en ce qui concerne les angles P-Pt-Cl (Cl-Pt-P(O) = 86.0(2)°, Cl-Pt-P(N) = 90.0(1)°). Cette dernière remarque nous suggère que les deux groupes diphenylphosphino provoquent des interactions stériques sensiblement identiques.

Cependant, l'orientation spatiale des phényles est différente.

En effet, ceux liés à l'atome P(O) sont disposés symétriquement de part et d'autre du plan carré (les carbones de liaisons sont respectivement à -1,275 et 1,620 Å du plan carré), tandis que les phényles de P(N) ne possèdent pas cette symétrie spatiale (les distances du plan carré sont de -0,374 et 1,673 Å).

Lorsque l'on additionne la valeur des angles (P4-N9-C10; 124,8(1,3) °), (C10-N9-C8; 110,0(1,2) °) et (P4-N9-C8; 125,2(1,1) °) nous obtenons 360°, ce qui suggère que l'azote possède une hybridation de type sp². Ce phénomène est aussi observé dans d'autres complexes, contenant le ligand (S)-Ph,Ph-ProNOP, tel que [Rh(COD)((S)-Ph,Ph-ProNOP)]⁺.

Une ouverture importante de l'angle P(N)-Pt-P(O) est observée (95,3(1), 95,1(1) pour Césarotti). Cette augmentation provoque une diminution de l'angle en trans Cl-Pt-Cl par un effet de "ciseau inverse". L'accroissement de l'angle P(N)-Pt-P(O) est dû à la rigidité du métallocycle à 7 chaînons lui-même lié au cycle de la proline.

Le métallocycle, de conformation bateau, possède l'atome d'oxygène dans le plan carré moyen de la même façon que les complexes coordonnés au ligand ((S)-Ph,Ph-ProNOP).^{3,4,5,6}

Un autre complexe, [PtCl₂((S)-Ph,Cy-ProNOP)] (C4), a fait l'objet d'une étude cristallographique dont une représentation est présentée en figure 9. Cette structure est cette fois-ci tout à fait originale et constitue le premier exemple de structure RX

⁶⁷ Cesarotti E., Chiesa A., Ciani G., Sironi A., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 251, 79

⁶⁸ Pavlov V.A., Klabonovskii E.I., Struchkov Y., Voloboev A., Yanovsky A.I., *J. Mol. Catal.*, **1988**, 44, 217

⁶⁹ Cesarotti E., Grassi M., Prati L., Demartin F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, p2073

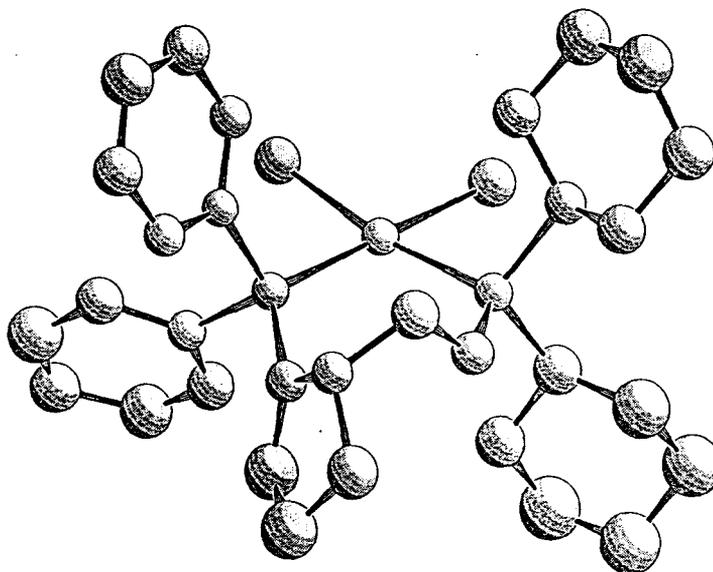
⁷⁰ (a) Cesarotti E., Prati L., Sironi A., Ciani G., White C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, p1149.

(b) Cesarotti E., Grassi M., Prati L., Demartin F., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 370, 407.

(c) Baldovino C., Cesarotti E., Prati L., Demartin F., *Gazz. Chim. Ital.*, **1992**, 122, 475.

d'un complexe AMPP mixte. Cette molécule se présente sous deux formes différentes (cf annexe, molécule 1 & 2), au niveau des groupes cyclohexyles. Le métallocycle est de conformation bateau. La somme des angles de l'azote est de 358 ° ce qui nous indique également que son hybridation est de type sp². Ce complexe adopte également une géométrie de coordination plan carré au niveau du platine.

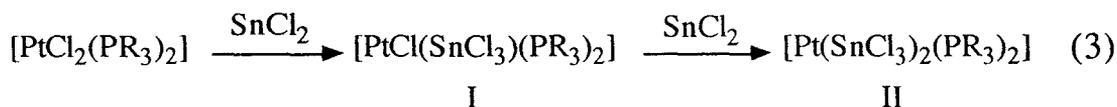
Figure 9 : Structure cristallographique du complexe [PtCl₂((S)-Ph,Cy-ProNOP)]



2.7. Etude comparative par RMN ³¹P des complexes de platine(II) et de platine(II) / étain

• Rappels

Pregosin et coll.^(71, 72, 73) ont montré par des études RMN ³¹P que le système [PtCl₂(PR₃)₂] / SnCl₂ réagit selon l'équation (3) :



La géométrie *cis/trans* du complexe I dépend de la nature du groupe R. Cependant les complexes du platine ne réagissent pas toujours selon l'équation (1). C'est ainsi

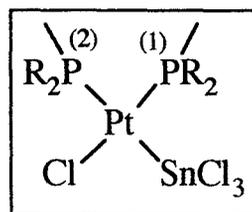
⁷¹ P.S. Pregosin and S.N. Sze, *Helv. Chim. Acta.*, **1979**, 1848, 61.

⁷² K.A. Ostaja-Starzewski, H. Ruegger and P.S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta.*, **1979**, L445, 36.

⁷³ P.S. Pregosin, Biennial Inorg. Chem. Symp. of C.I.C. and A.C.S., Guelph, Canada, **1980**, 8.

que H.C. Clark a remarqué que même avec un excès de chlorure d'étain, la réaction ne donne pas systématiquement naissance au complexe II.

Il précise aussi que le ligand SnCl_3^- possède un fort effet trans du fait de son haut pouvoir σ **donneur**. Ainsi, cette influence peut donner lieu à une différence de constante de couplage platine-phosphore de l'ordre de 1000 Hz.

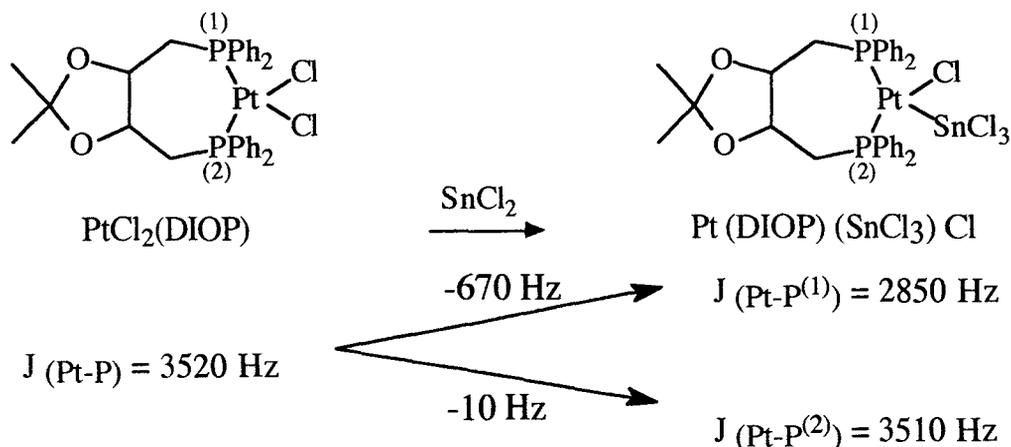


$$|2J(\text{P}^{(1)}-\text{Pt}) - 2J(\text{P}^{(2)}-\text{Pt})| \approx 1000 \text{ Hz}$$

D'après l'effet *trans* présenté précédemment, le chlorure d'étain doit nécessairement avoir une véritable liaison (en solution) avec le platine pour qu'il ait la capacité à provoquer une telle variation des constantes de couplages.

Le premier exemple que nous allons voir est celui où les phosphores sont chimiquement équivalents. En effet, l'introduction de SnCl_2 dans la liaison Pt-Cl donne naissance à deux constantes de couplages très différentes. Ainsi, sur le complexe $\text{PtCl}_2(\text{DIOP})$, les résultats reportés dans le schéma 10 sont observés.⁷⁴

Schéma 10 : Action de SnCl_2 sur $\text{PtCl}_2(\text{DIOP})$



Dans ce premier cas, nous constatons que l'influence du chlorure d'étain s'effectue dans le sens d'une diminution importante de la constante de couplage (effet σ donneur) et ce essentiellement sur le phosphore en *trans* par rapport à l'étain.

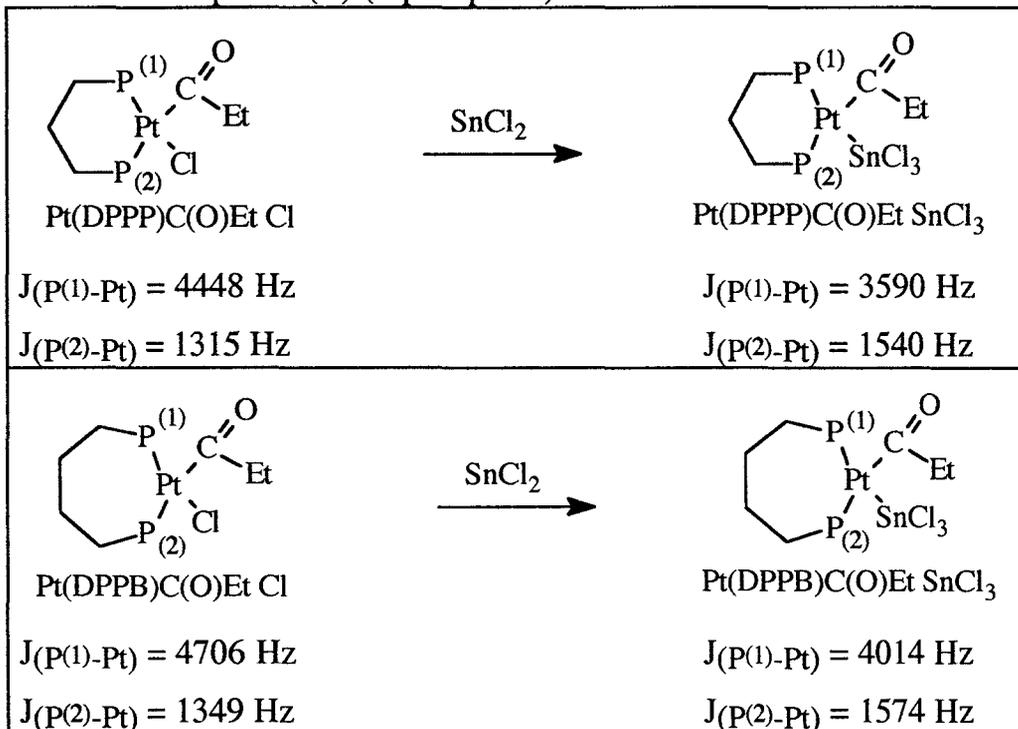
D'autres auteurs⁽⁷⁵⁾ font état des mêmes observations. C'est ainsi que A. Scrivanti et coll.⁽⁷⁶⁾ ont effectué une étude RMN sur des complexes platine (II) diphosphine / SnCl_2 , dans lesquels les molécules sont dissymétriques. Les résultats sont reportés dans le schéma 11 suivant :

⁷⁴ Haelg, P.; Consiglio, G.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 296, 281

⁷⁵ Insertion de SnCl_2 dans la liaison Pt-Cl : K.M. Mackay and B.K. Nicholson in G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel(Eds.), *Compreh. Organomet. Chem.*, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol.6, 1043

⁷⁶ A. Scrivanti, C. Botteghi, L. Toniolo and A. Berton, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 344, 261

Schéma 11 : Influence spectroscopique de SnCl₂ sur des complexes platine(II) (diphosphine)



DPPP = 1,3-bis(diphénylphosphino)propane
 DPPB = 1,4-bis(diphénylphosphino)butane

Lors de l'addition de SnCl₂ aux complexes de platine présentés dans le schéma ?, les variations des constantes de couplage $J_{(P-Pt)}$ sont de :

avec la DPPP : $\Delta J_{(P(1)-Pt)} = -858 \text{ Hz}$ phosphore *trans* / SnCl₃

$\Delta J_{(P(2)-Pt)} = +225 \text{ Hz}$ phosphore *cis* / SnCl₃

avec la DPPB : $\Delta J_{(P(1)-Pt)} = -692 \text{ Hz}$ phosphore *trans* / SnCl₃

$\Delta J_{(P(2)-Pt)} = +225 \text{ Hz}$ phosphore *cis* / SnCl₃

Pour ce type de complexes, la présence du groupe SnCl₃⁻ affecte fortement le couplage P-Pt. L'amplitude de la variation de cette constante est d'environ 1000 Hz (DPPP, 1083 Hz; DPPB, 917 Hz).

• Avec les complexes PtCl₂(AMPP) et PtCl₂(AM'PP)

Si nous examinons les résultats obtenus avec les ligands aminophosphine- et amidophosphine- phosphinite, quelques observations apparaissent lorsque les constantes de couplage platine-phosphore des complexes C1 / C2, C7 / C8, C9 / C9b, C10 / C11 et C14 / C15 sont comparées (tableau 10).

Tableau 10 : Variation des constantes de couplage Phosphore-Platine

Complexes	$^1J(\text{OP-Pt})$ (Hz)	$^1J(\text{NP-Pt})$ (Hz)	$\Delta J(\text{OP-Pt})$ (Hz)	$\Delta J(\text{NP-Pt})$ (Hz)
C1	3957	4026	-31	-780
C2	3926	3246		
C7	3814	4108	-30	-807
C8	3784	3301		
C9	3785	4104	-52	-695
C9b	3733	3409		
C10	3943	4030	-135	-703
C11	3808	3327		
C14	3888	4105	-28	-765
C15	3860	3340		

Comparons tout d'abord les deux constantes $J(\text{OP-Pt})$ des complexes **C1** et **C2**. En effet, l'introduction du groupe SnCl_2 , dans le complexe **C1**, n'affecte quasiment pas la valeur de cette constante ($\Delta = -31 \text{ Hz}$)

En ce qui concerne la seconde constante $J(\text{NP-Pt})$, nous calculons une différence de : $\Delta J_{\text{NP-Pt}} = -780 \text{ Hz}$ entre les complexes **C1** et **C2**.

Fort de ces observations, nous pouvons situer la position relative du groupe SnCl_2 par rapport aux deux groupes phosphorés. Il semble donc, que l'étain soit en position *cis* par rapport au phosphore porté par l'oxygène et donc en *trans* par rapport au phosphore fixé sur l'azote, puisque dans ce type de complexes l'effet *trans* est nettement plus important que l'effet *cis* ($\Delta J(\text{NP-Pt}) > \Delta J(\text{OP-Pt})$).

La différence des constantes de couplages pour les complexes **C7** et **C8** rejoint celle obtenue pour les complexes **C1** et **C2**.

L'addition de $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ provoque une variation des constantes de couplages $J(\text{OP-Pt})$ et $J(\text{NP-Pt})$ de -30 et -807 Hz respectivement.

Les valeurs ci-dessus confirment l'insertion du chlorure d'étain dans les complexes **C2** et **C8** ; à savoir une position *cis* par rapport au phosphinite et une position *trans* par rapport au groupement aminophosphine ou amidophosphine.

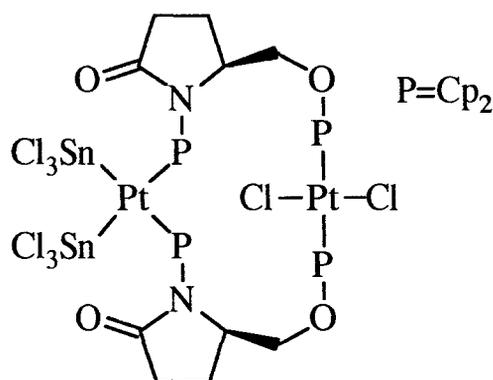
Toujours dans le cadre des ligands aminophosphine-phosphinites, mais ne s'articulant pas cette fois autour du squelette (hydroxyméthyl)-2 pyrrolidine, la même étude spectroscopique a été effectuée sur un ligand dérivé de l'éphédrine : **la ((L)-Ph,Ph-Ephos)**.

Les variations des constantes de couplage lors de l'addition de SnCl_2 aux complexes (**C14**) coordonné à la ((L)-Ph,Ph-Ephos) sont de $\Delta J(\text{OP-Pt}) = -28 \text{ Hz}$ et $\Delta J(\text{NP-Pt}) = -765 \text{ Hz}$.

Une fois encore les conclusions restent inchangées. La position de l'insertion du chlorure d'étain se fait au niveau de la liaison Pt-Cl en *trans* de la liaison Pt-P_N.

Lorsque l'on ajoute du chlorure d'étain au complexe $\text{PtCl}_2((S)\text{-Cp,Cp-5-oxoProNOP})$ (**C10**), le couplage phosphore/phosphore disparaît, nous observons un nouveau complexe dont les caractéristiques RMN peuvent être interprétées de deux façons.

D'après ces valeurs et les possibilités de réaction de ce type de complexe, on pourrait supposer que le composé ait la structure suivante :



Ce complexe peut correspondre au spectre RMN ^{31}P obtenu lors de l'addition de SnCl_2 au complexe $\text{PtCl}_2((S)\text{-Cp,Cp-5-oxoProNOP})$ (**C10**). En effet, il pourrait ne posséder pas de couplage phosphore / phosphore du fait de sa symétrie et nous observerions deux phosphores avec leur couplage respectif au platine.

En fait, il n'y a pas de raison particulière pour que SnCl_2 réagisse différemment avec le complexe **C10**, qu'avec les autres complexes.

Tout d'abord, remarquons que l'effet de l'insertion de SnCl₂ à **C10** reste identique aux autres catalyseurs, tant d'un point de vue intensité que de la position ($\Delta J(1) = -135$ Hz, $\Delta J(2) = -703$ Hz).

D'autre part, si l'on examine les constantes de couplages J(PP) des complexes, nous remarquons que lorsque nous passons d'un complexe dont les deux phosphores sont substitués par des groupes aryles (**C1**; **C7**; **C8**; **C12**), à un complexe dont au moins un des deux phosphores est sous la forme -P(alkyl)₂ (**C3**; **C4**; **C5**; **C9**; **C10**), la valeur de cette constante diminue considérablement (d'un facteur 2, tableau 9).

Ainsi, les complexes alkylés **C3** et **C9** possèdent un couplage J_{pp} de 7 Hz, celle-ci passe à 4 Hz pour **C10** qui est constitué de groupement PCp₂.

Nous pouvons donc supposer que la constante de couplage J_{pp} du complexe **C11** (PtCl₂((S)-Cp,Cp-5-oxoProNOP + SnCl₂) soit trop faible pour être détectable dans nos conditions expérimentales.

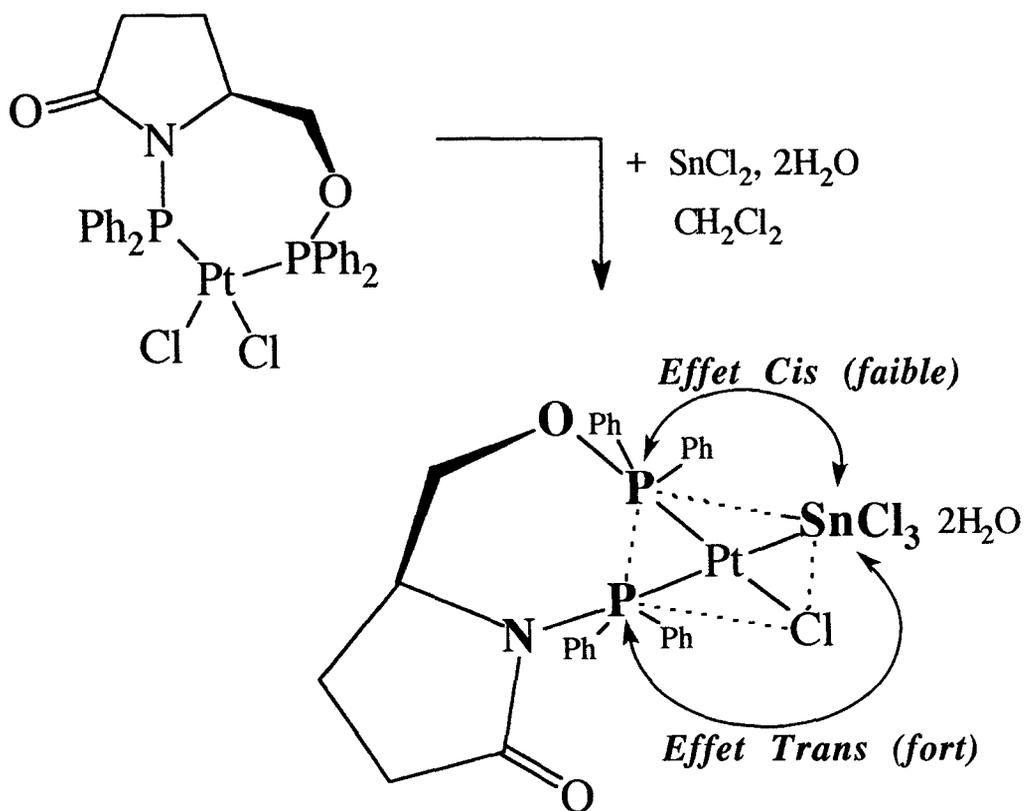
Il est donc très probable que le complexe **C11** adopte la même structure que les composés **C2** et **C8** obtenus par insertion de SnCl₂ au catalyseur de platine.

2.8. Conclusion

Cette étude spectroscopique nous permet de définir avec certitude la position du chlorure d'étain lors de la formation des complexes platine/étain. En effet, celui-ci opte pour une position Trans / P_N et Cis / P_O (schéma 12). **C'est grâce à la dissymétrie de ces complexes** qu'un tel choix de position est possible.

Ainsi, nous pouvons nous demander si cette situation particulière contribue aux résultats de la réaction d'hydroformylation.

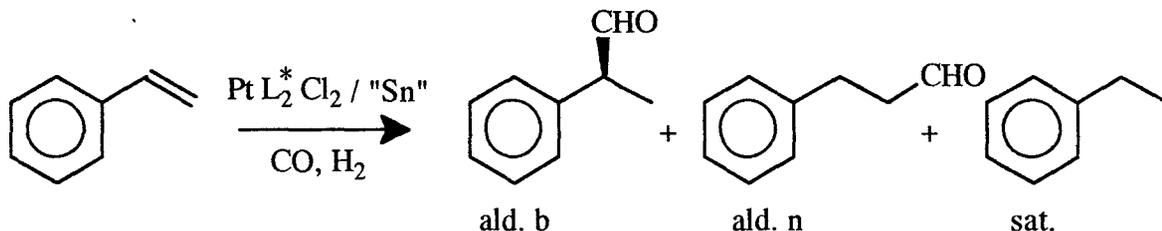
Schéma 12 : Site d'insertion et effet de SnCl₂ dans les complexes de platine PtCl₂(L₂)



II.3. Résultats en catalyse d'hydroformylation

3.1. Ligands issus du prolinol et de l'oxo-5 prolinol

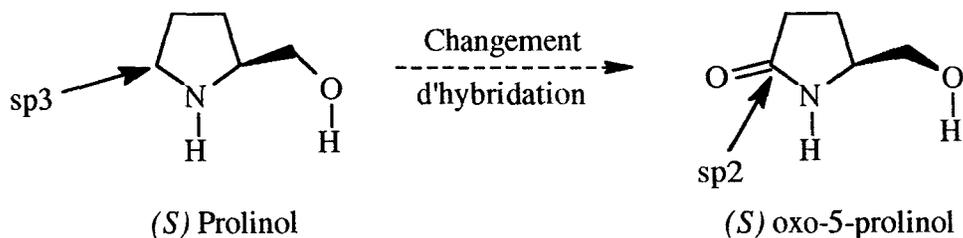
La réaction d'hydroformylation du styrène est la suivante :



Dans le tableau 11, nous avons regroupé les résultats obtenus lors de l'hydroformylation du styrène, en présence de complexes du platine coordonnés à des ligands (mixtes ou non) issus du prolinol et de l'oxo-5-prolinol.

L'unique différence entre ces deux précurseurs est la présence d'un groupe CO au niveau du carbone 5. L'avantage que présente l'utilisation de l'oxo-5-prolinol dans cette étude, réside dans le fait que seul l'environnement électronique de l'azote est modifié.

Ainsi, nous pouvons étudier l'impact de l'appauvrissement électronique du groupe NPR_2 et la rigidification du métallocycle sur l'activité et les différentes sélectivités.



- Planification du cycle
- Effet électronique sur l'azote mais pas sur l'oxygène

Tableau 11 : Hydroformylation du styrène catalysée par les complexes PtCl₂(AMPP)

essai	Catalyseur	Temps (h)	TTG (%)	Select. ald n (%)	Select. ald b (%)	Select. sat (%)	b / n	ee (%) (conf.)
1	C1	36	100	59	39	2	0,66	42(S)
2	C3	200	10	54	38	8	0,70	nda
3	C4	38	100	62	37	1	0,59	55(S)
4	C5	70	100	52	40	8	0,77	40(S)
5	C7	15	100	68	29	3	0,43	40(S)
6	C10	70	90	47	23	30	0,49	47(S)
7b	C10	11	100	52	24	24	0,46	39(S)
8	C9	166	71	62	33	5	0,53	58(S)

Conditions : T = 50 °C ; P.= 135 bar ; Pt = 0,06 mmole ; Pt / Sn / Styrène = 1 / 1 / 100 ; Toluène = 20 ml; CO / H₂ = 1,5 ; ^a ee non déterminé du fait d'un TTG insuffisant ;
^b T = 80 °C

Après catalyse, à la sortie du réacteur, ces catalyseurs donnent un léger dépôt de noir de platine (possibilités de clusters), la solution restant fortement colorée en jaune-orangé.

Afin de comprendre le ou les rôles précis de chaque partie du ligand utilisé dans les complexes lors de l'hydroformylation du styrène, nous allons comparer les différents essais entr' eux :

C'est la (*S*)-Ph,Ph-ProNOP (C1) qui a servi de base à cette étude. Ce ligand a déjà fait l'objet de nombreuses études au laboratoire, que ce soit en hydroformylation⁷⁷ ou

⁷⁷ S. MUTEZ, Thèse, Lille, 1986. Y. POTTIER, Thèse, Lille, 1988.

encore en hydrogénation⁷⁸. Nous allons donc considérer le test effectué avec $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-ProNOP})$ comme test de référence (essai 1).

De ces huit essais, nous pouvons tirer quelques éléments d'information sur les performances des ligands par rapport aux modifications apportées à leur structure.

En effet, les catalyses réalisées à l'aide des complexes **C7**, **C1** et **C3** (essais 5, 1 et 2 respectivement) montrent que le fait de passer à un ligand plus basique (passage de la $[(S)\text{-Ph,Ph-oxoProNOP}]$ à la $[(S)\text{-Ph,Ph-ProNOP}]$ puis à la $[(S)\text{-Cy,Cy-ProNOP}]$ provoque, sans équivoque, une baisse considérable de l'activité du catalyseur. L'activité des complexes utilisés dans ce travail est souvent faible par rapport à de nombreux complexes décrits dans la littérature (Pt, Rh).

L'augmentation de l'encombrement stérique dûe aux groupements PCy_2 plus volumineux, dans le cas du catalyseur **C3**, peut également expliquer cette baisse d'activité.

En ce qui concerne la sélectivité en aldéhyde branché est en légère baisse, alors que le taux d'éthyl benzène augmente. Les ligands basiques sont en effet de bon ligands d'hydrogénation.

L'essai 1 et 3, montrent que le fait de passer d'un groupe OPPh_2 (**C1**) à un groupe OPCy_2 (**C4**) n'altère en rien l'activité du catalyseur.

Par contre le complexe **C5** dont la substitution du groupe PPh_2 par un groupe PCy_2 au niveau de l'aminophosphine provoque une baisse de l'activité du catalyseur, alors que la même substitution au niveau du phosphinite ne la modifie pas.

Malheureusement, la comparaison (essais 1 & 2) des excès énantiomériques n'est pas possible. L'activité dans l'essai 2 est si faible que le taux de transformation devient insuffisant pour isoler la quantité nécessaire à la détermination de l'excès énantiomérique de l'hydrotropaldéhyde.

Afin de connaître la participation respective des groupes aminophosphine et phosphinite sur l'énantiosélectivité, on peut examiner les résultats obtenus avec les complexes **C1** et **C4**. Une augmentation de 13% de l'excès énantiomérique est observée par substitution d'un groupe OPPh_2 (**C1**) par un groupe OPCy_2 . La même substitution sur l'aminophosphine est sans effet sur l'excès énantiomérique.

⁷⁸ A. KARIM, Thèse, Lille, 1986, 696. C. HATAT, Thèse, Lille, 1990, 531. A. ROUCOUX, Thèse, Lille, 1992, 895

Le taux d'éthylbenzène est particulièrement élevé dans le cas du complexe **C10** (essais 6 et 7). Cette cinétique accrue est aussi observée en hydrogénation⁷⁹ par le rhodium substitué par le même ligand. *Le ligand Cp,Cp-oxo-5 ProNOP est un excellent ligand d'hydrogénation.*

Lorsque nous étudions les résultats de PtCl₂((S)-Cy,Cy-oxoProNOP) (essai 8), nous remarquons deux faits très importants :

D'une part, nous avons maintenant un catalyseur plus actif (TTG = 71 % en 166 heures) que lorsque celui-ci ne possède pas de groupe carbonyle (essai 2 : PtCl₂((S) Cy,Cy-ProNOP), TTG = 10 % en 200 heures).

D'autre part, grâce à ce gain d'activité, l'énantiosélectivité peut être quantifiée. Mais cette fois-ci, l'excès énantiomérique est identique avec ou sans la présence du C=O (essais 3 et 8). Ceci conforte l'hypothèse d'un contrôle préférentiel de l'énantiosélectivité par la fonction phosphinite.

De ce tableau nous remarquons également que plus la basicité du groupe OPR₂ est faible par rapport à celle de NPR'₂, plus le taux d'aldéhyde branché est grand. Cette remarque est à prendre avec beaucoup de précautions car les variations de sélectivités en fonction du catalyseur restent faibles.

3.2. Etude en fonction de la température

• Etude réalisée avec le complexe [PtCl₂((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)]

Les résultats de l'évolution de la réaction d'hydroformylation (C7) du styrène en fonction de la température sont regroupés dans le Tableau 12 qui suit :

Tableau 12 : Evolution des résultats d'hydroformylation en fonction de la température

essai	Temp. (°C)	Durée (h)	TTG (%)	Select. ald. n (%)	Select. ald. b (%)	Select. sat. (%)	ee (%)
9	25	87,0	100	70	27	3	43(S)
10	35	72,0	100	65	31	4	41(S)
11	50	15,0	100	68	29	3	40(S)
12	80	2,5	100	60	34	6	31(S)

Conditions : P = 135 b ; Pt = 0,06 mmole ; Pt / Sn / Styrène = 1 / 1 / 100 ; Toluène = 20 ml ; CO / H₂ = 1,5

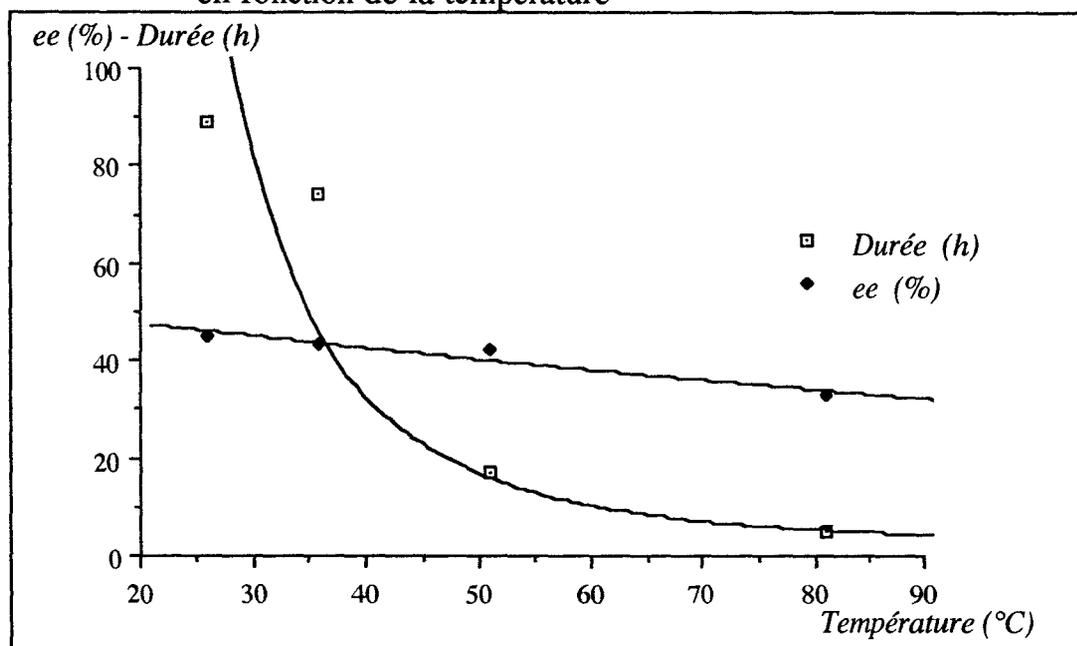
Cette fois ci, dans aucun cas l'apparition de noir de platine n'est observée, la solution est limpide et fortement colorée en jaune-orangé. Cela indique la bonne stabilité du

⁷⁹ A. ROUCOUX, Thèse, Lille, 1992, 895

complexe. Il faut tenir compte de ce fait lors de l'interprétation des résultats précédant puisque la formation de noir de platine peut intervenir dans la réaction, dans la mesure où celui-ci est actif en catalyse d'hydroformylation.

La figure 10 représente l'influence de la température sur l'énantiosélectivité (*ee*) et sur le temps de réaction dans le cas du complexe (temps nécessaire pour obtenir un TTG de 100 %).

Figure 10 : Evolution de l'excès énantiomérique et du temps de réaction en fonction de la température



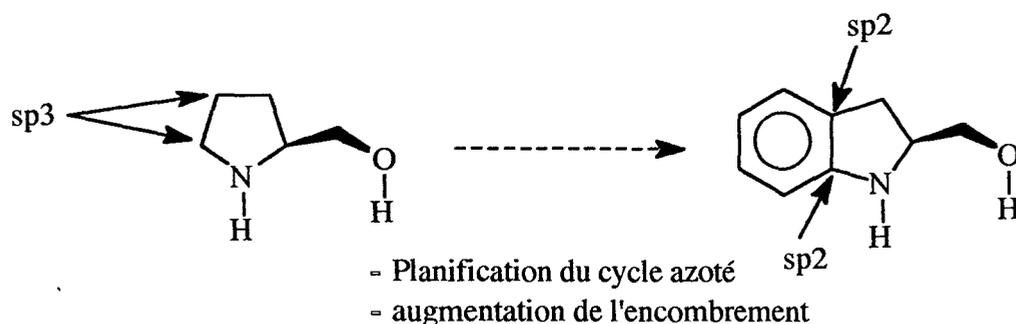
Ce complexe se comporte de manière classique en fonction de la température, à savoir que son activité croît exponentiellement avec celle-ci. Les différentes sélectivités restent sensiblement les mêmes lorsque la température augmente.

Par contre, l'excès énantiomérique décroît lorsque la température augmente ; un bon compromis *ee* / activité est obtenu à une température de 50 °C. Dans la fourchette de températures étudiées, nous n'observons pas de changement dans la configuration de l'aldéhyde produit.

3.3. Ligands issus du 2-hydroxyméthylindoline

Nous avons ici, comme précédemment, la possibilité de modifier l'environnement de l'atome d'azote du cycle pyrrolidine par l'introduction d'un groupe phényle.

Le cycle pyrrolidine devient encore plus plan du fait du changement d'hybridation de deux de ses carbones, de sp^3 en sp^2 , ce qui se traduit également par une modification de l'encombrement stérique.



Il faut se rappeler que l'atome d'azote possède une hybridation sp^2 lorsque le ligand [(S)-Ph,Ph-ProNOP] est coordonné au platine (cf analyse cristallographique), par conséquent il n'y a pas de raison particulière pour que l'azote des complexes [PtCl₂((S)-R,R-IndoNOP)] n'est pas la même hybridation sp^2 .

Les résultats obtenus à l'aide de ces ligands sont rassemblés dans le Tableau 13 :

Tableau 13 : Hydroformylation catalysée par [PtCl₂((S)-R,R-IndoNOP)]

essai	Catalyseur	temps (h)	TTG (%)	Sélect. ald n (%)	Sélect. ald b (%)	Sélect. sat (%)	b / n	ee (%) (conf.)
13	C12	45	100	53	40	7	43 / 57	36(S)
14	C13	360	70	54	37	9	41 / 59	48(S)

Conditions : T = 50 °C ; P = 135 bar ; Pt = 0,06 mmole ; Pt / Sn / Styrene = 1 / 1 / 100 ;
Toluène = 20 ml ; CO / H₂ = 1,5

La première remarque rejoint les observations déjà faites, à savoir que le catalyseur le plus basique ([PtCl₂((S)-Cy,Cy-IndoNOP)], essai 13) engendre l'activité la plus basse.

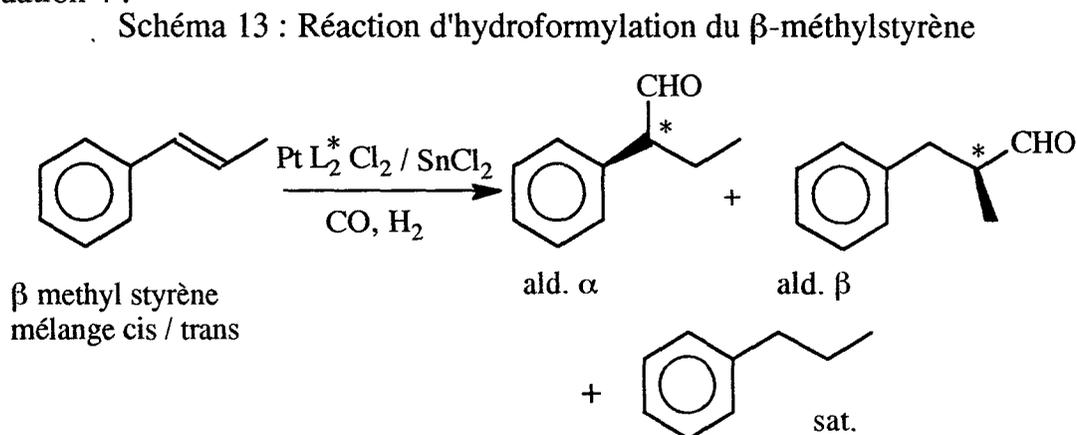
En ce qui concerne les excès énantiomériques, ils sont en dessous des valeurs espérées. Néanmoins, l'évolution de l'excès énantiomérique de l'essai 12 à 13 correspond à celle obtenue avec les autres ligands, c'est à dire une induction asymétrique supérieure dans le cas d'un ligand possédant un groupe PCy₂ sur l'oxygène.

Dans le cas précédent ([PtCl₂((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)], essai 5), l'introduction du carbonyle en α de l'azote n'a pas affecté les excès énantiomériques. L'augmentation de l'encombrement stérique, au niveau de l'aminophosphine et, de la rigidité de la structure du ligand par l'apport du groupe phényle (C12, C13) provoque une baisse de l'excès énantiomérique. En effet, dans le cas de l'essais 5 le groupe carbonyle présente un encombre stérique inférieur au groupe phényle du complexe C12 n'affectant pas ainsi l'énantiosélectivité.

3.4. Extension à l'hydroformylation du β -méthylstyrène

Cette étude avec le β -méthylstyrène consiste à effectuer une série de tests capables de confirmer l'action positive du groupe amidophosphine, sur l'activité du catalyseur.

La réaction d'hydroformylation du β -méthylstyrène produit les aldéhydes décrits par l'équation 4 :



Comme nous l'avons déjà indiqué, les oléfines $\alpha\beta$ -disubstituées présentent deux carbones prochiraux, fournissant par hydroformylation deux aldéhydes chiraux. La présence de ces deux aldéhydes chiraux empêche la détermination de l'excès énantiomérique par mesure du pouvoir rotatoire.

En effet, cela nécessiterait la séparation des deux isomères, rendue difficile du fait des propriétés physiques relativement proches des ces deux composés.

Afin de vérifier que l'activité n'est pas affectée par le passage d'un ligand aminophosphine-phosphinite à un ligand aminophosphine-(dialkyl)phosphinite, nous avons réalisé des essais avec les complexes **C1** et **C4**. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 14 :

Tableau 14 : Hydroformylation du β -méthylstyrène

essai	Catalyseur	temps (h)	TTG (%)	Select. ald α (%)	Select. ald β (%)	Select. sat (%)	α / β
15	C1	144	6	82	18	0	82 / 18
16	C4	130	5	85	15	0	85 / 15
17	C7	72	41	82	12	6	87 / 13

Les vitesses de réactions observées dans ce cas évoluent de la même façon qu'avec le styrène. La substitution d'un groupe $-PPh_2$ (C1) par $-PCy_2$ (C4) au niveau de la fonction phosphinite ne modifie quasiment pas l'activité du système catalytique. Les complexes C1 et C4 présentent une très faible activité.

De même, lorsque l'on compare les catalyseurs $PtCl_2((S)-Ph,Ph-ProNOP)$ (C1) et $PtCl_2((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)$ (C7), l'introduction du groupe carbonyle provoque à nouveau une augmentation de l'activité du catalyseur.

Cependant, ces complexes ont une régiosélectivité, pour l'aldéhyde le "plus branché", plus grande pour le β -méthylstyrène (aldéhyde α) que pour le styrène (aldéhyde b). Cette variation de sélectivité est due à la présence du groupe méthyle en position β , qui par des effets stériques et électroniques favorise la réaction sur le carbone α de l'oléfine.

3.5. Discussion générale

Nous allons porter dans le Tableau 15 les variations de l'activité et des sélectivités des catalyseurs en fonction des groupes phosphorés portés par l'oxygène et par l'azote.

Tableau 15 : Etude de la réaction en fonction des différentes phosphines utilisées

OPR ₂	R=Ph	Cy	Ph	Cy	Ph	Cy	Cp
NPR' ₂	R'=Ph	Ph	Cy	Cy	oxo-Ph ^a	oxo-Cy ^a	oxo-Cp ^a
Activité	réf.	↔	↘	↘	↗	↘	↘
ee	réf.	↗	↔	n.d.	↔	↗	↗
Sel. PhEt	réf.	↔	↗	↗	↔	↗	↗
b/n	réf.	↘	↗	↗	↘	↘	↘

^a Ligands issus de l'oxo-5-prolinol

Ce tableau montre que les substituants R et R' ont un rôle à jouer dans le contrôle de l'activité du complexe. La sélectivité en éthylbenzène augmente en présence de groupe P(alkyl)₂. L'énantiosélectivité semble être plutôt sensible à la nature du groupe R du phosphinite.

Les sélectivités en aldéhyde linéaire et branché obtenues à partir des complexes issus du (*S*)-prolinol ou du (*S*)-oxo-5-prolinol sont résumées dans le tableau 16 ci-après :

Tableau 16 : Evolution des sélectivités n et b en fonction du rapport basicité NPR'₂ / Basicité OPR₂.

	oxoNPPH ₂ /OPPh ₂	oxoNPCp ₂ /OPCp ₂	oxoNPCy ₂ /OPCy ₂	NPPH ₂ /OPCy ₂	NPPH ₂ /OPh ₂	NPCy ₂ /OPCy ₂	NPCy ₂ /OPPh ₂
Sélect. Ald n	68	47	62	62	59	54	52
Sélect. Ald b	29	23 ^b	33	37	39	38 ^b	40 ^b
n/b	2,35 ^a	2,04 ^a	1,88 ^a	1,68	1,51	1,42	1,3

^a Ligands issus de l'oxo-5-prolinol

^b la présence de groupe PCp₂ ou PCy₂ sur l'azote provoque une augmentation du taux d'éthylbenzène, le groupe PCp₂ favorise tout particulièrement la cinétique d'hydrogénation.

Cette variation de régiosélectivité bien qu'apparemment très régulière demande à être confirmée et constituera l'une des approches du chapitre III.

Dans ce chapitre, nous avons étudié différents ligands issus d'amino et d'amido-alcools. Pour cela nous nous sommes intéressés aux groupes phosphinite et aminophosphine ainsi qu'au carbone (non asymétrique) adjacent à l'amine.

III Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes platine(II) aminophosphine- et amidophosphine-carboxyphosphine (Pt(AMPCP)Cl₂ et Pt(AM'PCP)Cl₂).

III.1. Introduction

III.2. Synthèse des ligands

III.3. Synthèse des complexes et caractéristiques

III.4. Résultats en catalyse et discussion

III. Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes platine(II) amino(et amido)phosphine-carboxyphosphinite

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié des ligands issus du (*S*)-prolinol, modifiés par différentes phosphines. Ce précurseur a permis également la synthèse de ligands mixtes (alkyle-aryle), qui a eu pour effet d'accentuer la dissymétrie de ces chélates et d'étudier ainsi les contributions respectives de chaque groupe phosphorés.

Par la suite, une autre modification nous est parue intéressante par l'adjonction d'un groupe carbonyle ((*S*)-5-oxoprolinol) ou phényle ((*S*)-2-hydroxyméthylindoline) sur le carbone en α de l'azote. Ces ligands ont rendu possible l'étude plus particulière de l'environnement électronique de l'azote du ligand.

Nous avons décidé ensuite poursuivre ce travail en modifiant l'environnement proche de l'oxygène indépendamment de l'azote. Pour cela, nous avons opté pour la synthèse de ligands à partir d'amino acides, eux-mêmes précurseurs des amino alcools précédemment utilisés.

Le schéma 14 suivant nous rappelle que la synthèse des chélates AMPP et AM'PP nécessite deux étapes lorsque le précurseur est un amino- ou amido-acide et présente également la synthèse des ligands AMPCP. Les amino- ou amido-alcools utilisés dans le commerce sont en général issus de la réduction de l'amino- ou de l'amido-acide naturel correspondant.

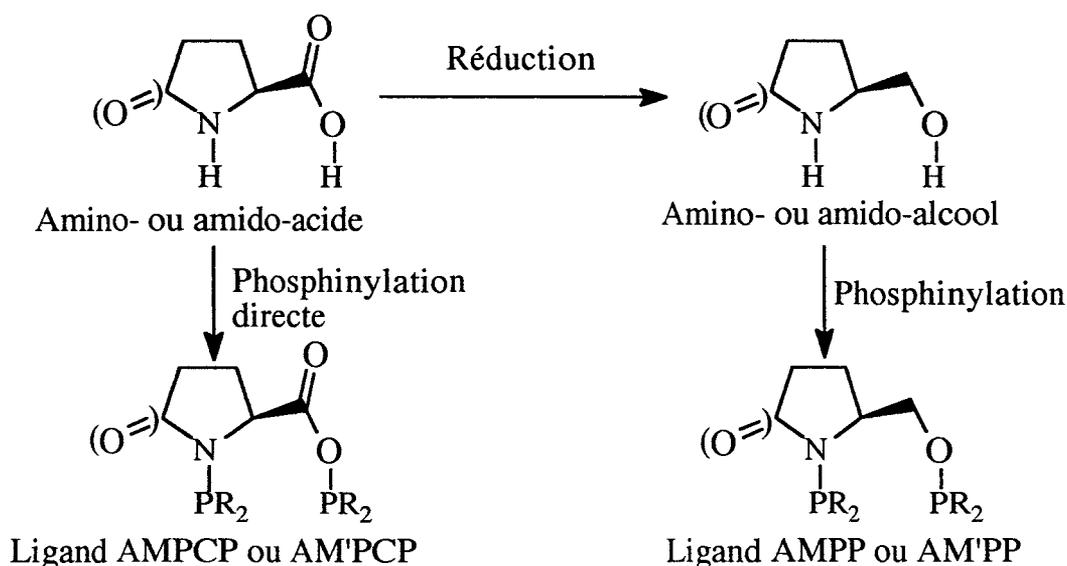


Schéma 14 : Synthèse de ligands à partir d'amino acides

Outre le fait que les AM(['])PCP sont de nouveaux ligands, il apparaît sur le schéma 14 que leur obtention s'effectue en une seule étape.

Ces composés sont eux-mêmes précurseurs des amino alcools qui ont donné les précédents aminophosphine- et amidophosphine-phosphinites (AMPP et AM'PP respectivement).

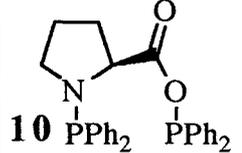
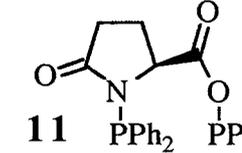
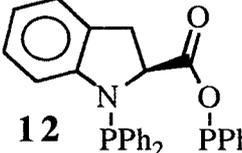
Les ligands AMPCP et AM'PCP obtenus à partir de ces précurseurs sont des bidentates qui ne se distinguent des AMPP et AM'PP que par la présence du carbonyle en α de l'oxygène. Les effets électroniques ainsi modifiés renforcent la nature dissymétrique du ligand.

2.2. Les ligands AMPCP et AM'PCP

L'agent de phosphinylation utilisé est la chlorodiphénylphosphine. C'est grâce à la RMN du phosphore que l'avancement de la réaction peut être suivi. Les amino acides utilisés ici demandent en général entre 12 et 24 heures pour obtenir une réaction totale. Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte.

Ces nouvelles diphosphines ainsi que leurs rendements isolés sont résumés dans le Tableau 17 suivant; les caractéristiques spectroscopiques complètes sont rapportées dans la partie expérimentale de ce mémoire.

Tableau 17 : Caractéristiques des ligands AMPCP & AM'PCP

Ligands				
	10 PPh ₂ PPh ₂ (S)-Ph,Ph-ProliNOP	11 PPh ₂ PPh ₂ (S)-Ph,Ph-oxoProliNOP	12 PPh ₂ PPh ₂ (S)-Ph,Ph-IndoliNOP	
RMN ³¹ P	δ NP	52	36	44
(ppm) ^a	δ OP	103	106	102
Rdt (%)		96	91	93

^a RMN ³¹P{¹H}, solvant CD₂Cl₂ ; réf. externe H₃PO₄

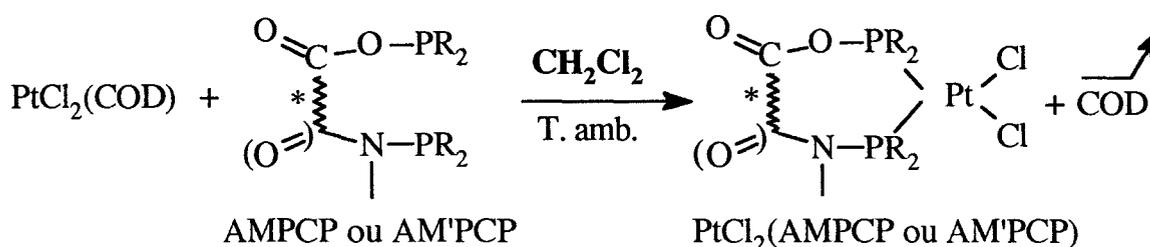
Ces ligands sont caractérisés par les deux singulets obtenus en RMN du phosphore. Le déplacement chimique de l'aminophosphine ou l'amidophosphine est sensiblement le même que dans le cas des AMPP ou AM'PP, tandis que celui de la fonction carboxyphosphinite perd un peu plus d'une dizaine de ppm.

Ces ligands sont beaucoup plus sensibles à l'air que ceux obtenus à partir des amino alcools et, il est donc essentiel de les manipuler sous atmosphère inerte et de les conserver à basse température.

III.3. Synthèse des complexes et caractéristiques

La synthèse s'effectue de la même façon que précédemment (PtCl₂(AMPP)). Deux étapes sont nécessaires, synthèse du dichloro(cyclooctadiène-1,5)platine(II) (PtCl₂(COD)) puis déplacement du cyclooctadiène (COD) par le ligand :

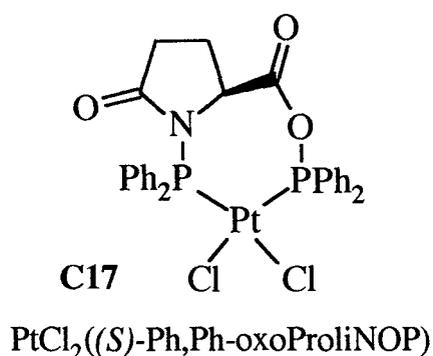
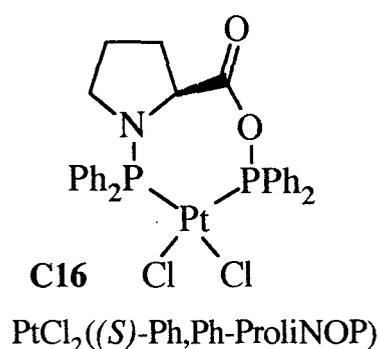
Le schéma général de synthèse à partir des ligands AMPCP et AM'PCP et du complexe PtCl₂(COD) est le suivant :

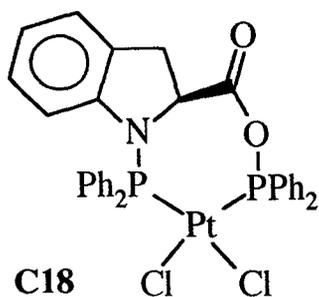


Cette fois-ci, le solvant de synthèse est le dichlorométhane car l'acétone détruit les ligands AMPCP et AM'PCP.

La caractéristique la plus représentative de ces complexes est encore le spectre RMN ³¹P (Tableau 18). Le spectre possède la même multiplicité qu'avec les ligands AMPP, mais la présence du groupe carbonyle de l'acide provoque une augmentation du déplacement chimique de la fonction phosphinite.

Les catalyseurs PtCl₂(L₂) obtenus à partir des ligands précédemment présentés sont décrits ci-dessous :





C18
PtCl₂((S)-Ph,Ph-IndoliNOP)

Le carbonyle par effet mésomère contribue à diminuer le pouvoir σ du ligand ; par contre, la densité électronique du groupe carboxy influence favorablement l'effet π accepteur lorsque ces chélates sont coordonnés au platine. Contrairement aux ligands, les complexes issus

des amino acides ont une bonne stabilité, et peuvent même être manipulés à l'air. C'est grâce à l'effet π accepteur que les complexes sont plus stables (à l'état solide) que les ligands pris séparément

Le Tableau 18 donne les caractéristiques spectroscopiques de RMN ³¹P des complexes PtCl₂(AM'PCP) et PtCl₂(AM''PCP). Pour simplifier l'écriture, ces complexes seront désignés PtCl₂(AM(')PCP).

Tableau 18 : Données RMN ³¹P des complexes PtCl₂(AM(')PCP)

Complexes ^a	δ PO (ppm)	δ PN (ppm)	J _{PP} (Hz)	J _{PO-Pt} (Hz)	J _{PN-Pt} (Hz)
C16 PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-ProliNOP)	91,4	53,0	11,8	4014	3871
C17 PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-oxoProliNOP)	92,9	50,7	11,8	3883	3938
C18 PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-IndoliNOP)	91,9	49,7	12,8	3933	3918

^a RMN ³¹P{¹H}, solvant CD₂Cl₂ ; réf. externe H₃PO₄

III.4. Résultats en catalyse et discussion

Examinons les résultats obtenus lors de l'hydroformylation du styrène par les complexes PtCl₂(AM(')PCP). Dans un souci de comparaison, nous avons regroupé dans le Tableau 19 les résultats de catalyses par les complexes à base de ligands AM(')PCP et ceux basés sur les ligands AM(')PP correspondants.

Tableau 19 : Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes PtCl₂(AM(')PCP)

essai	Catalyseur	Temps (h)	TTG (%)	Select. ald n (%)	Select. ald b (%)	Select. sat (%)	b / n	ee (%) (conf.)
1	PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)	36	100	59	39	2	40 / 60	42 (S)
17	PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-ProIiNOP)	238	37	19	70	11	79 / 21	nd ^a
5	PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)	15	100	68	29	3	30 / 70	40 (S)
18	PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-oxoProIiNOP)	165	83	28	65	7	70 / 30	5 (S)
12	PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-IndoNOP)	45	100	53	40	7	43 / 57	36 (S)
19	PtCl ₂ ((S)-Ph,Ph-IndoliNOP)	430	17	34	63	3	65 / 35	nd ^a

Conditions : T = 50 °C ; P.= 135 b ; Pt = 0,06 mmole ; Pt / Sn / Styrène = 1 / 1 / 100 ; Toluène = 20 ml; CO / H₂ = 1,5

^a ee non déterminé du fait d'un TTG insuffisant

Les résultats de cette étude montrent clairement que l'introduction du carbonyle en α du groupe phosphinite provoque une diminution notable de l'activité du catalyseur. Cette variation est observée dans les trois cas. Cet effet est également obtenu dans le cas des ligands AMPP-(dialkyl).

Cependant, il est intéressant de noter que ces essais confirment, une fois de plus, que la présence du carbonyle en α du groupe aminophosphine fournit un catalyseur plus actif (essai 18) par rapport au complexe sans ce carbonyle (essai 17).

On peut noter les remarques suivantes. La première concerne les sélectivités. Les complexes PtCl₂(AM(')PCP) possèdent en effet une sélectivité en aldéhyde branché tout à fait inhabituelle pour des catalyseurs platinés portant des groupes diphenylphosphino.⁸⁰

Le complexe PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProIiNOP) (essai 17) a permis d'atteindre une sélectivité de 70 % en aldéhyde branché et un rapport b / n de 79 / 21 alors que PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP) (essai 1) donne dans les mêmes conditions 39 % de branché pour un rapport b / n de 40 / 60. Lorsque nous examinons les essais 5 / 18 et 12 / 19, la même évolution de régiosélectivité (en faveur du 2-phénylpropanal) est observée.

La conclusion de cette remarque est que le groupe carboxyphosphinite est capable de provoquer une inversion des proportions d'aldéhydes produits (essai 5 / 18) et

⁸⁰ voir chapitre I

même parfois au delà (essais 1 / 17 & 12 / 19). Ces résultats constituent une bonne base de travail pour une étude plus approfondie.

Malheureusement, un seul excès énantiomérique a pu être déterminé, les autres essais ayant un trop faible TTG pour isoler suffisamment d'aldéhyde afin d'en mesurer le pouvoir rotatoire. De plus, l'excès obtenu est inhabituellement bas (essai 18, ee = 5 %) lorsqu'il est comparé au complexe modifié par le ligand (*S*)-Ph,Ph-ProNOP (essais 5, ee = 40 %). Pour connaître les raisons profondes de cette diminution d'activité optique du catalyseur, il serait bon d'effectuer des analyses supplémentaires afin de mieux connaître ce nouveau type de catalyseur.

Malgré tout, il nous est possible de formuler quelques hypothèses, qui pourraient expliquer ce phénomène.

La première remarque qui nous vient à l'esprit, en considérant que le complexe est rigoureusement pur, consiste à dire que la valeur obtenue correspond à la capacité intrinsèque du catalyseur à transmettre l'information asymétrique. Dans ce cas, c'est la présence du carbonyle (côté phosphinite) qui en serait la cause (effet électronique et stérique). Cette hypothèse est à prendre en considération, puisque nous avons vu dans le chapitre II, que l'activité optique est essentiellement contrôlée par le groupe phosphinite.

La seconde remarque a trait à la possibilité de présence d'acide aminé libre dans le milieu catalytique, capable d'épimériser l'aldéhyde branché formé. En effet des traces d'acide aminé de départ auraient pu ne pas être décelées par RMN. Mais il ne faut pas oublier également que les complexes $PtCl_2(AM)(PCP)$ sont très sensibles à certains solvants (contenant des traces d'eau) qui les détruisent, avec la possibilité de redonner l'acide aminé initial. Enfin, on peut aussi imaginer que l'hydrogène, dans ces conditions expérimentales, soit capable de couper la liaison O-P du groupe phosphinite pour reformer l'acide.

La mesure de l'excès énantiomérique au cours du temps pourrait peut-être nous fournir des renseignements quant à une éventuelle épimérisation de l'aldéhyde.

IV. Conclusion - Mécanisme

Il y a une corrélation possible entre les variations d'activités et les déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P du catalyseur. En effet, l'introduction d'un CO en α du groupè OP déblinde le groupe carboxyphosphinite (C1 : 81,5 / C16 : 91,4 ; C7 : 80,8 / C17 : 92,9 ; C12 : 79,4 / C18 : 91,9). Ce déblindage est également obtenu lorsque l'on substitue le groupe OP(aryl) $_2$ du ligand par un groupe OP(alkyl) $_2$ (même remarque pour NP(aryl) $_2$). Ce déblindage se traduit par une baisse de l'activité du système catalytique.

Le passage d'un ligand AMPP libre à un ligand AMPCP libre également, voit son groupe OPR $_2$ se blinder, alors qu'avec les complexes correspondant il y a déblindage.

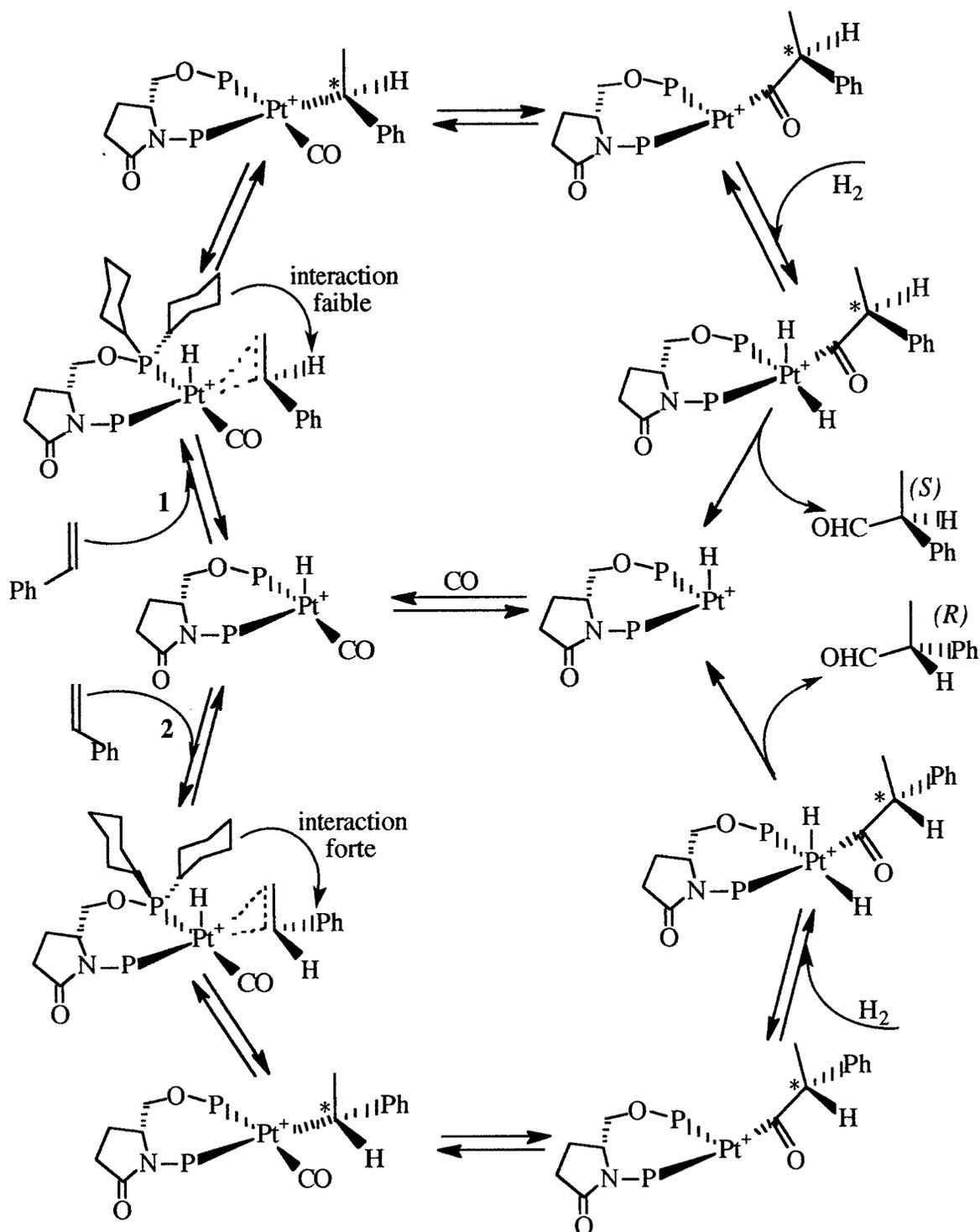
Lorsque ce CO est en α du groupe NPR $_2$, il y a blindage du groupe aminophosphine (C1 : 51,9 / C7 : 50,5 ; C2 : 62,7 / C8 : 59,6) et dans ce cas, l'activité croît. Nous avons les mêmes effets tant sur la RMN ^{31}P que sur l'activité du catalyseur, lorsque l'on passe d'un groupe aminophosphine(dialkyl) à un groupe aminophosphine(diaryl).

D'après l'ensemble des résultats des deux précédents chapitres nous pouvons dire que l'activité des complexes (du type OP, NP) étudiés est essentiellement contrôlée par la basicité du chélate.

Les Tableaux 16 et 19 semblent nous indiquer que la régiosélectivité est également contrôlée par la basicité totale du ligand, mais aussi par la différence de basicité des groupe OPR $_2$ et NPR' $_2$.

Pour terminer cette étude, nous proposons un cycle catalytique asymétrique qui tient compte de l'aspect dissymétrique des complexes PtCl $_2$ Cl $_2$ utilisés. En effet, nous supposons que la formation du complexe Pt-alkyl est réalisée de telle façon que l'oléfine soit en position trans par rapport au groupe aminophosphine.

Mécanisme d'hydroformylation asymétrique du styrène par $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Cy,Cy-ProNOP}] / \text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{P} = \text{PCy}_2$; les groupes cyclohexyles ne sont pas toujours représentés.

S'il on tient compte essentiellement des interactions stériques, on se rend compte que le chemin réactionnel 1 présente des interactions cyclohexyl / hydrogène faibles, tandis que la voie 2 engendre des interactions fortes entre un cyclohexyl et le groupe phényl du styrène. Ainsi, dans la pratique, nous obtenons avec le complexe utilisé

dans ce mécanisme un excès énantiomérique de 58 % ce qui représente un rapport (*S*) / (*R*) de 79 / 21. D'après le mécanisme suggéré, c'est la configuration (*S*) qui est favorisée, résultat tout à fait comparable à l'expérience.

Lorsque le ligand possède un groupe carbonyle en position α du groupe phosphinite nous pouvons également nous demander, s'il peut y avoir des interactions électroniques entre ce CO et le substrat, interactions conduisant à une modification de la sélectivité et / ou de l'activité.

CHAPITRE B : UTILISATION DU GREFFON CHROMETRICARBYLE EN HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE.

I. La chiralité métallocénique

I.1. Principes généraux

I.2. Application en catalyse

II Hydroformylation régio- et diastéréosélective de complexes orthodisubstitués (η^6 -styrène)chrometricarbone catalysée par $\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3$.

II.1. Synthèse des complexes du chrome

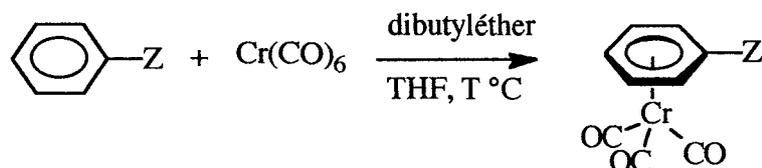
II.2. Traitement et caractérisation des complexes

II.3. Résultats de catalyse - Discussion

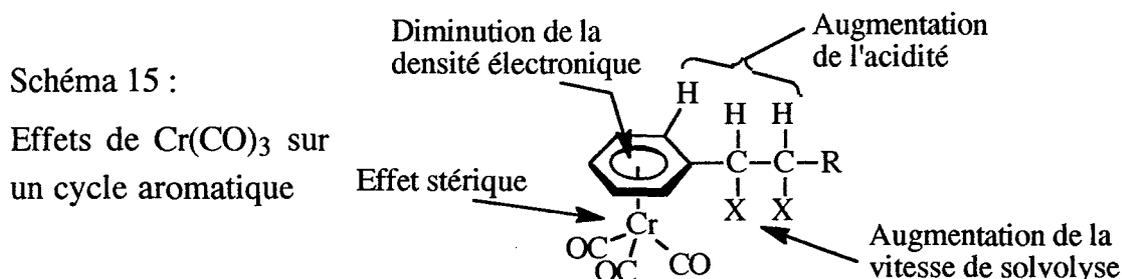
I La Chiralité métallocénique

I.1. Principes généraux

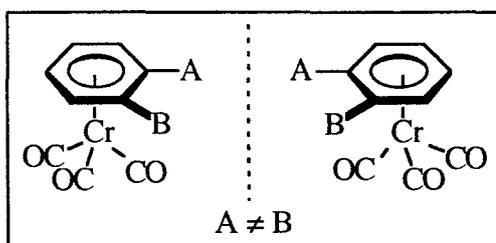
Les composés aromatiques possédant un groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont obtenus par action du chrome hexacarbonyle sur l'aromatique libre, en présence de THF (qui sert d'intermédiaire) et d'un solvant du type éther (dibutyléther) :



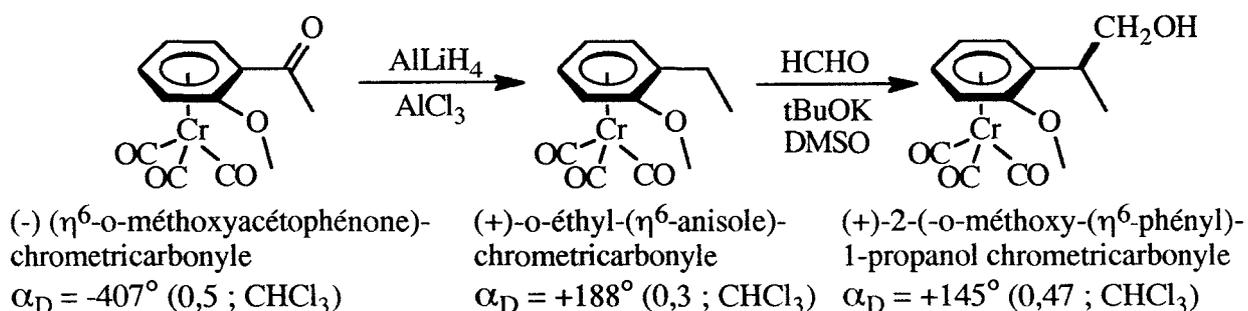
Avant de voir le principe de la chiralité métallocénique, il nous paraît intéressant de rappeler les effets du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur un composé aromatique, tant au niveau du cycle que de ses substituants. Ces effets sont résumés dans le schéma 15 :



Lorsque le composé (η^6 -arène)chrometricarbonyle possède deux substituants benzénique en position ortho ou méta, celui-ci peut-être dédoublé en deux isomères optiques droit et gauche, comme l'indique le schéma présenté ci-contre :



Pour illustrer l'aspect asymétrique, voici quelques exemples de structures ayant fait l'objet d'une synthèse et d'une détermination de leur pouvoir rotatoire⁸¹ :

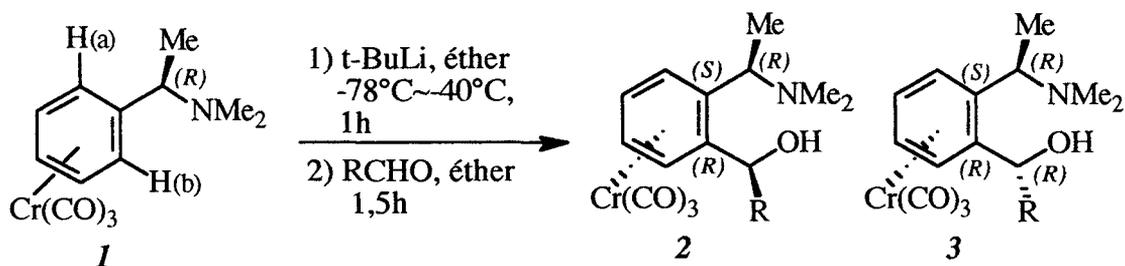


⁸¹ Lebib, J. Thèse 1986, Lille

1.2. Application en chimie organométallique & catalyse

La réalisation d'une réaction énantiosélective peut se dérouler de plusieurs façons (cf. chap. I). Parmi ces modes de transmission de l'information chirale, figurent la catalyse et les réactions stoechiométriques. Ce dernier cas, très étudié, nécessite l'obtention des réactifs optiquement purs.

Lorsque ces réactifs sont des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ optiquement purs, les réactions stoechiométriques auxquelles ils participent sont souvent très énantiosélectives, comme le montre l'équation et le Tableau 20 qui suivent⁸² :



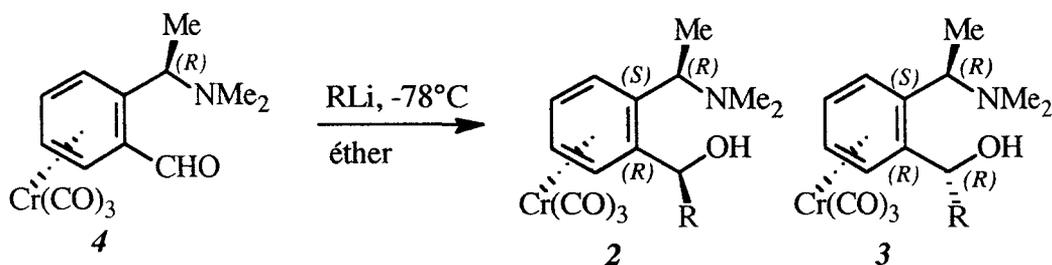
La stéréochimie du complexe **2** a été déterminée par cristallographie.

Tableau 20 : Résultats de la déprotonation de la $(\eta^6\text{-phényléthylamine})\text{Cr}(\text{CO})_3$

RCHO	rapport 2 / 3	Rdt. (%)	$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl_3) de 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	92 / 8	89	-133,1 (c=0,55)
i-PrCHO	93 / 7	73	+61,5 (c=1,01)
EtCHO	94 / 6	80	+13,5 (c=0,66)
MeCHO	93 / 7	75	+6,5 (c=0,52)

Comme l'indiquent ces résultats, la déprotonation de l' $(\eta^6\text{-phényléthylamine})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**) s'effectue essentiellement au niveau de H(b), grâce à la présence du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$, ce qui rend la réaction très stéréospécifique en composé (**2**).

Le groupe de Uemura est allé encore plus loin, dans le sens où ils ont souhaité inverser la proportion des isomères (**2**) et (**3**), ce qu'ils ont réussi par la réaction et les résultats (Tableau 21) présentés ci-après :



⁸² Uemura, M.; Miyaké, R.; Shiro, M.; Hayashi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 4569

Tableau 21 :

RLi	rapport 2 / 3	Rdt. (%)	$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl ₃) de 3
C ₆ H ₅ Li	34 / 66	60	-47,0 (c=0,48)
MeLi	19 / 81	62	+19,8 (c=0,94)
EtLi	17 / 83	65	+20,7 (c=0,83)
i-PrLi	4 / 96	62	-11,6 (c=0,64)
n-BuLi	11 / 89	58	+16,5 (c=0,23)
t-BuLi	1 / 99	32	-41,6 (c=0,68)

De cette façon, le stéréoisomère (3) peut-être obtenu jusqu'à 99 %, ce qui constitue un bel exemple de réaction stœchiométrique asymétrique.

Jusqu'à présent le greffon Cr(CO)₃ est intervenu dans des réactions stœchiométriques non catalysées. Jackson et coll.⁸³ ont réalisé l'hydroformylation de l'(η⁶-styrène)Cr(CO)₃, effectuant ainsi une réaction catalytique et stœchiométrique (sans chiralité métallocénique) par rapport à Cr(CO)₃. Les résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 22 :

Tableau 22: Hydroformylation asymétrique de l'(η⁶-styrène)Cr(CO)₃

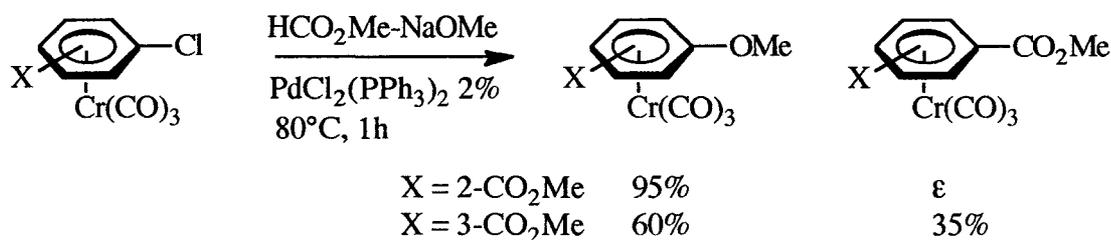
Catalyseur ^a (Rh / ligand)	Temps (h)	Temp. (°C)	Rdt (%)	Rapport 6 / 7	e.e. (%) (config.)
HRhCO(PPh ₃) ₃ / PPh ₃ (1 / 50)	20	30	90	> 98 / 2	-
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ / (-)-Diop (1 / 2)	66	50	82	90 / 10	20 (R)
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ / (-)-Binap (1 / 2)	66	50	89	93 / 7	7 (R)
PtCl ₂ [(-)-Diop]/SnCl ₂ (1 / 2)	48	50	73	73 / 27	46 (R)
PtCl ₂ [(-)-Binap]/SnCl ₂ (1 / 2)	66	65	36	32 / 68	0

^a Substrat / catalyseur = 300 ; Pression CO / H₂ = 27 / 27 atm ; S. ald >90 %

⁸³ Doyle, M.; Jackson, W.R.; Permuter, P. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30(39), 5357

Jackson estime que le styrène complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ offre plusieurs avantages, tels que des conditions opératoires plus douces ainsi qu'une meilleure régiosélectivité en aldéhyde branché. Cependant, l'induction asymétrique ne dépasse pas 46 % mais espère améliorer cette valeur par l'utilisation de diphosphines chirales.

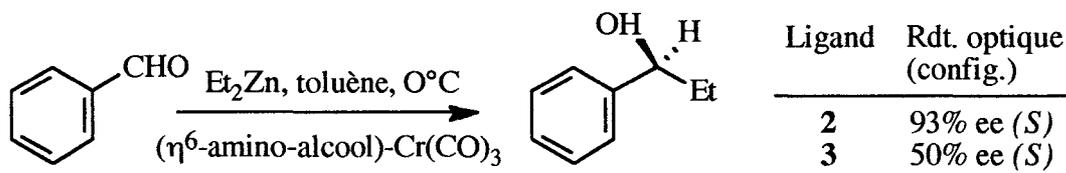
Une autre réaction de ce type a été réalisée au laboratoire⁸⁴ et consiste en une méthylation de dérivés halogénés de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ en présence d'un catalyseur au palladium. Les sélectivités des différents produits obtenus sont présentées ci-dessous:



Un autre cas de figure très intéressant est celui où le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est porté directement par le catalyseur et non plus par le substrat (on peut imaginer une réaction où substrat et catalyseur auraient un groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$), particulièrement lorsque ce greffon engendre une chiralité métallocénique sur le catalyseur.

Un exemple très significatif concerne l'éthylation du benzaldéhyde⁸⁵ en présence de diéthyl-zinc et des complexes (2) ou (3) précédemment cités. Les résultats de cette réaction sont regroupés dans le schéma 16 :

Schéma 16 : Ethylation asymétrique du benzaldéhyde



Cette réaction est quantitative en 18h, avec une énantiosélectivité très satisfaisante (93 %) lorsque l'amino-alcool (2) est utilisé. Cet amino-alcool non complexé fournit dans les mêmes conditions un excès énantiomérique de 24 % (*S*).

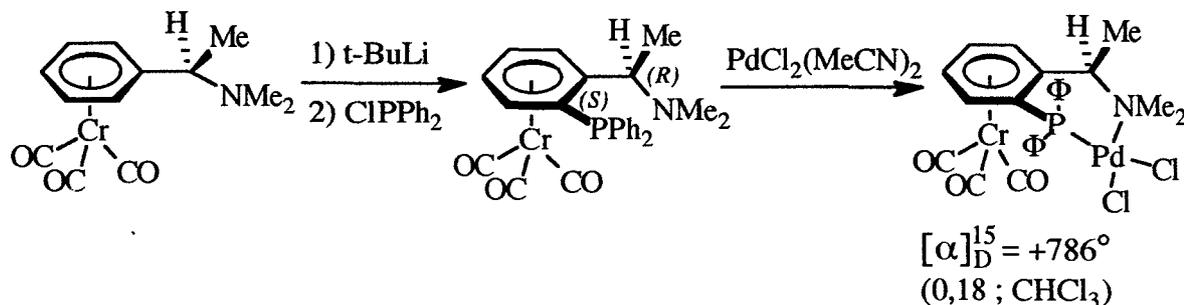
Ce dernier exemple (schéma 17)⁸⁶ nous montre que la synthèse de catalyseurs à base de métaux de transition et possédant une chiralité métallocénique (avec ou sans carbone asymétrique) est possible.

⁸⁴ Carpentier, J.F.; Finet, E.; Castanet, Y.; Brocard, J.; Mortreux, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35(28), 4995

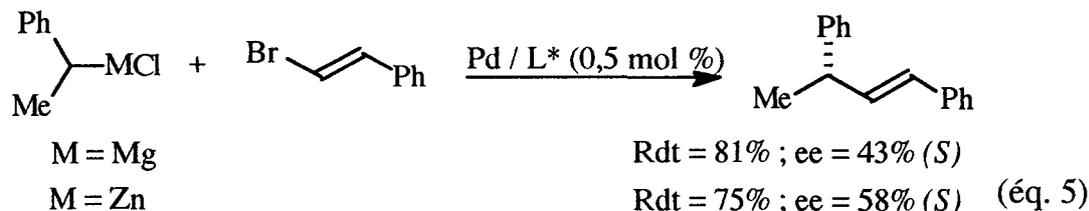
⁸⁵ Uemura, M.; Miyaké, R.; Shiro, M.; Hayashi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 4569

⁸⁶ Uemura, M.; Miyaké, Nishimura, H.; Matsumoto, Y.; Hayashi, Y. *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, 3(2), 213

Schéma 17 : Synthèse d'un complexe Pd / (η^6 -arène)Cr(CO)₃

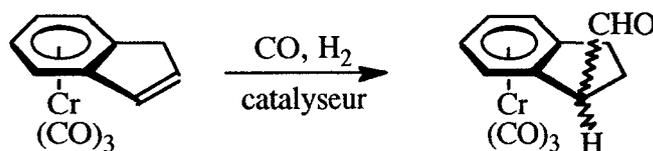


Ce complexe a été utilisé pour la réaction de couplage suivant l'équation 5 :



Cette même réaction conduite avec ce catalyseur dépourvu de groupe Cr(CO)₃ donne un excès énantiomérique de 40 %, indiquant⁸⁷ que la chiralité métallocénique peut contribuer favorablement à l'induction asymétrique.

Jackson et coll.⁸⁸, après avoir constaté l'excellente régiosélectivité en aldéhyde branché lors de l'hydroformylation du complexe (η^6 -styrène)Cr(CO)₃, se sont intéressés à un complexe du chrome orthodisubstitué : (η^6 -indène)Cr(CO)₃. Une régiosélectivité de 100 % a été obtenue pour un rendement de 20 %.



Au cours des travaux, il nous a paru important d'étudier ce type de substrat (η^6 -styrène)Cr(CO)₃ orthodisubstitué afin de déterminer l'influence du greffon Cr(CO)₃, ainsi que celle de l'orthodisubstitution, sur la diastéréosélectivité en réaction d'hydroformylation.

⁸⁷ Kreuzfeld, H.-J.; Döbler, C.; Abicht, H.-P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 287

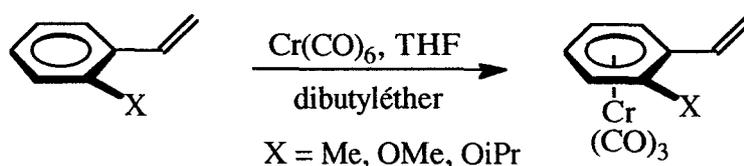
⁸⁸ Doyle, M.; Jackson, W.R.; Permuter, P. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30(39), 5357

II Hydroformylation régio- et diastéréosélective de complexes orthodisubstitués (η^6 -styrène)chrometricarbone catalysée par $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

Nous nous sommes attachés à effectuer l'hydroformylation de dérivés orthodisubstitués (η^6 -styrène)chrometricarbone catalysée par un complexe du rhodium non asymétrique.⁸⁹ Ainsi seule la chiralité métallocénique interviendra dans la stéréosélectivité de la réaction.

II.1. Synthèse des complexes du chrome

Les complexes sont en général obtenus par la méthode classique de complexation d'aromatiques.



La structure des complexes a été vérifiée par RMN ^1H et ^{13}C .

II.2. Traitement et caractérisation des complexes

La réaction d'hydroformylation fournit en générale deux aldéhydes (branché et linéaire) ainsi qu'un produit d'hydrogénation. La détection de ces trois produits est réalisée par chromatographie HPLC.

Les produits d'hydroformylation sont directement traités par AlLiH_4 à la sortie du réacteur pour donner les alcools correspondants. Cette précaution est nécessaire pour éviter tout risque d'épimérisation due au proton benzylique rendu plus labile par la présence du chrometricarbone (équilibre énol aldéhyde)

La détermination des configurations relatives est effectuée sur les alcools, par RMN ^1H et par comparaison avec les produits d'hydroxyméthylation des complexes (η^6 -éthylbenzène)chrometricarbone décrits dans la littérature.⁹⁰

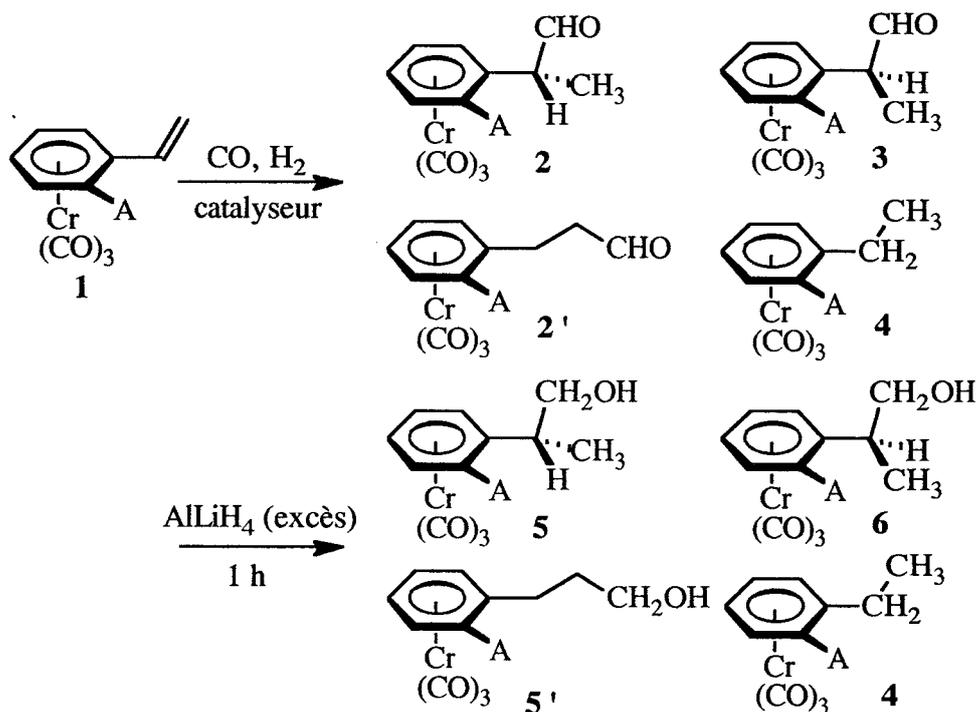
La réaction d'hydroformylation de ces complexes suivie de la réduction des aldéhydes sont décrites dans le schéma 18 :

⁸⁹ Brocard, J.; Péliniski, L.; Maciejewski, L.; Naili, S.; Bricoux, H.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, C1

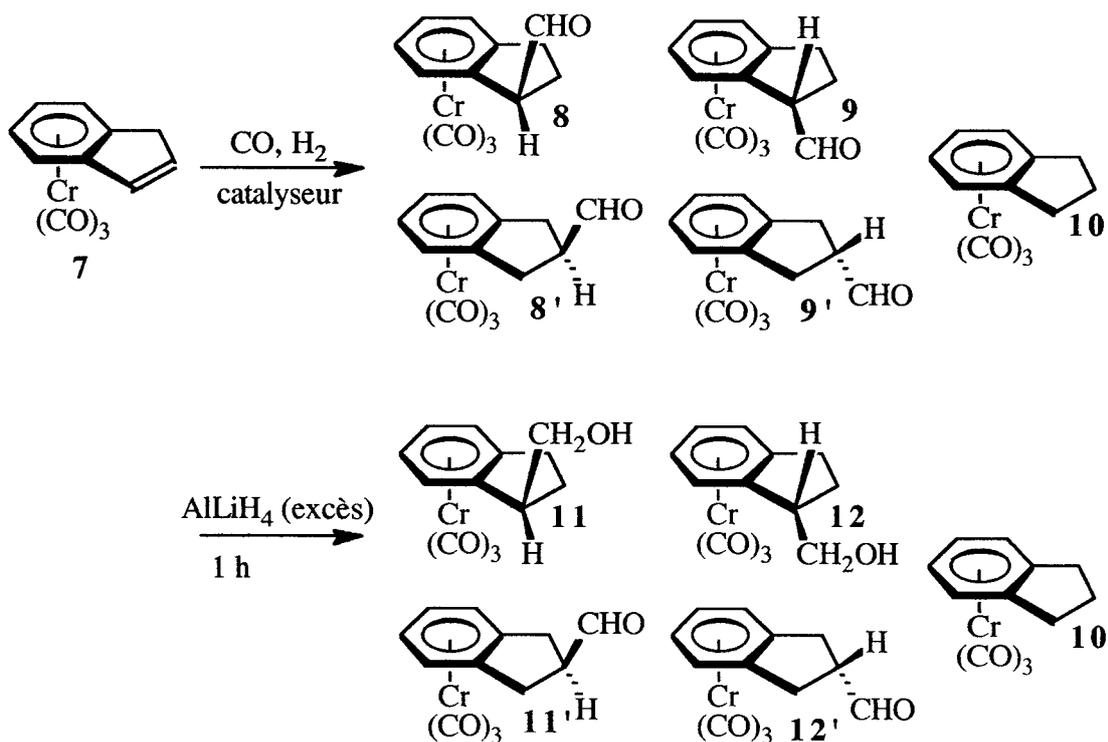
⁹⁰ Lebib, J.; Pelinski, L.; Maciejewski, L.; Brocard, J. *Tetrahedron* **1990**, 46, 6011

Schéma 18 : Produits d'hydroformylation de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃

> Complexes orthodisubstitués-(η^6 -styrène)Cr(CO)₃, série ouverte.



> (η^6 -indène)Cr(CO)₃, série fermée.



II.3. Résultats de catalyse - Discussion

Nous avons regroupé dans le Tableau 23 les résultats d'hydroformylation de tous les complexes en série ouverte et fermée. Nous y avons également consigné le rapport des diastéréoisomères (5 / 6 - 11 / 12) afin de déterminer les excès diastéréoisomériques (e.d.) :

Tableau 23 : Résultats d'hydroformylation^a de complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃

Substrats	Sélectivités (%) (config.)			Sélect. alcool (%)	5 / 6	e.d. (%)
	4	5	6			
A = CH ₃	20	69 (RR-SS)	8 (RS-SR)	79	90 / 10	80 (RR-SS)
OCH ₃	16	72 (SR-RS)	8 (SS-RR)	83	90 / 10	80 (SR-RS)
OCH(CH ₃) ₃	19	56 (SR-RS)	8 (SS-RR)	77	88 / 12	76 (SR-RS)
	10	11	12		11 / 12	
7	20	34	20	73	63 / 37	26

^a Conditions d'hydroformylation : Catalyseur HRh(CO)(PPh₃)₃ = 1 % (mol) ; CO / H₂ = 14 / 14 atm ; Toluène = 20 ml ; Temp. = 50 °C ; Temps = 72 h

La première remarque à la vue de ces résultats est que la régiosélectivité en aldéhyde branché est totale. En effet, dans aucun des cas l'aldéhyde linéaire n'a été détecté (par HPLC). Même lorsque le substituant (A) est un groupe isopropyloxy, dont la gêne stérique au niveau du carbone α de l'oléfine est importante, celui-ci ne suffit pas pour orienter le catalyseur vers le carbone β et produire le composé linéaire.

En second lieu, il apparaît que la chimiosélectivité en aldéhyde décroît en présence du greffon Cr(CO)₃, puisqu'elle est de 79 et 83 % dans les cas de CH₃ et OCH₃ respectivement, alors qu'elle atteint 99 et 98 % lorsque le groupe Cr(CO)₃ est absent.⁹¹

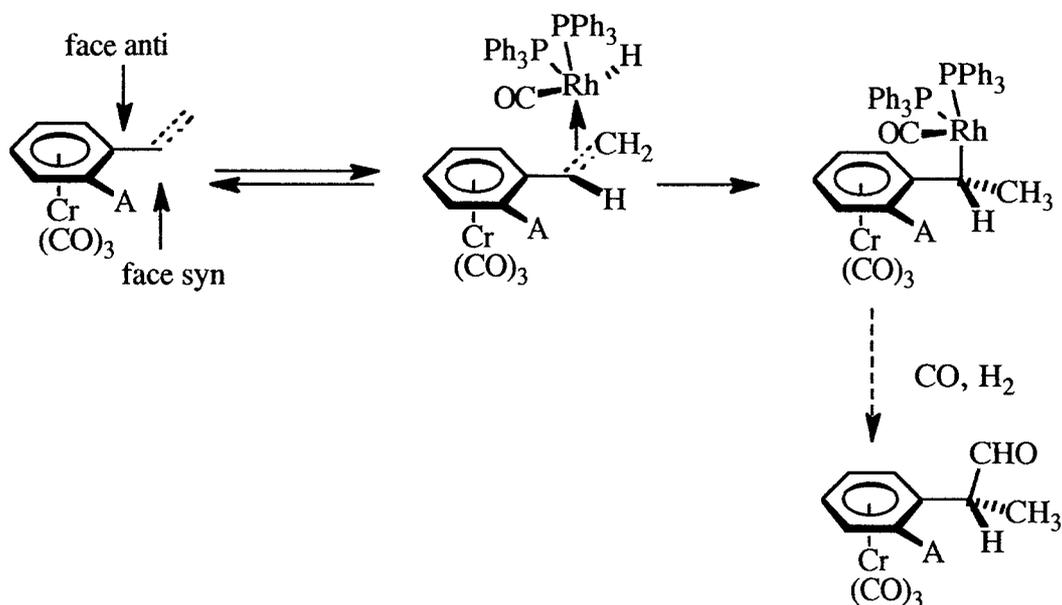
Les excès diastéréoisomériques (e.d.) relevés représentent de bonnes valeurs attribuables au seul groupe Cr(CO)₃ capable d'induire une asymétrie aux produits de la réaction, puisque le catalyseur utilisé en est dépourvu.

Cependant cette bonne induction n'est observée qu'avec la série ouverte le complexe (η^6 -indène)Cr(CO)₃ conduisant pour sa part à un excès de 26 %.

⁹¹ Lai, R.; Ucciani, E. *J. Mol. Catal.* **1978**, *4*, 401

Les bons résultats observés en série ouverte peuvent être attribués à un mécanisme par lequel la complexation de l'oléfine (et a posteriori la formation de l'intermédiaire alkyl-rhodium) s'effectuerait préférentiellement par la face anti du complexe $(\eta^6\text{-styrène})\text{Cr}(\text{CO})_3$. Elle forcerait ainsi le groupe méthylène à s'éloigner du substituant (A), suite à des interactions stériques possibles entre ces deux groupes. Le schéma 19 retrace les différentes étapes du processus catalytique asymétrique des complexes de cette série.

Schéma 19 : Mécanisme d'hydroformylation de complexes orthodisubstitués- $(\eta^6\text{-styrène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ par $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$



Afin de poursuivre cette étude, nous avons réalisé, dans le chapitre suivant, la synthèse de ligands possédant une chiralité métallocénique. De cette façon cette chiralité sera portée par le catalyseur et non plus par le substrat comme précédemment.

III. Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes associés à des ligands issus de l'(η^6 -indanol)Cr(CO)₃

1. Choix du précurseur
2. Synthèse des différents stéréoisomères de l'(η^6 -indanol)Cr(CO)₃ - Les ligands.
3. Synthèse de complexes platine / (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃
4. Hydroformylation du styrène par des complexes platine / (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃ et rhodium / (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃

IV Essai de synthèse de ligands bidentates à chiralité métallocénique - Perspectives

1. A partir du (*S*)-2-hydroxyméthylindoline
2. Perspectives de synthèses de ligands à partir de l'acide (*S*)-2-indolinecarboxylique

III. Hydroformylation du styrène catalysée par des complexes associés à des ligands issus de l'(η^6 -indanol)Cr(CO)₃

1. Choix du précurseur

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la chiralité métallocénique portée par le catalyseur et non plus par le substrat, cas que nous avons étudié dans le chapitre précédent.

Pour cette étude il est nécessaire d'obtenir des ligands optiquement purs et la formation des complexes (η^6 -arène)Cr(CO)₃ génère plusieurs isomères qu'il est nécessaire de séparer. Pour cette séparation plusieurs possibilités s'offrent à nous. En effet, lors de la formation du complexe il peut se former soit des énantiomères, en partant d'un composé non asymétrique, soit des diastéréoisomères en partant d'un composé possédant déjà une chiralité.

Lorsque le composé de départ est achiral, la séparation n'est pas toujours aisée et peut demander de nombreuses étapes ; le schéma 19 résume une méthode utilisée dans ce cas :

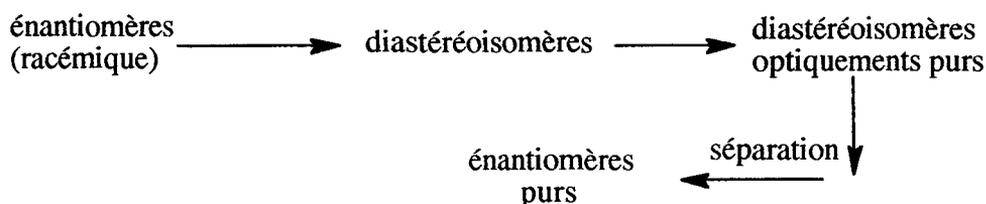
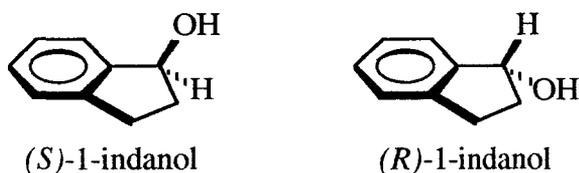


Schéma 19 : Synthèse de composés chiraux

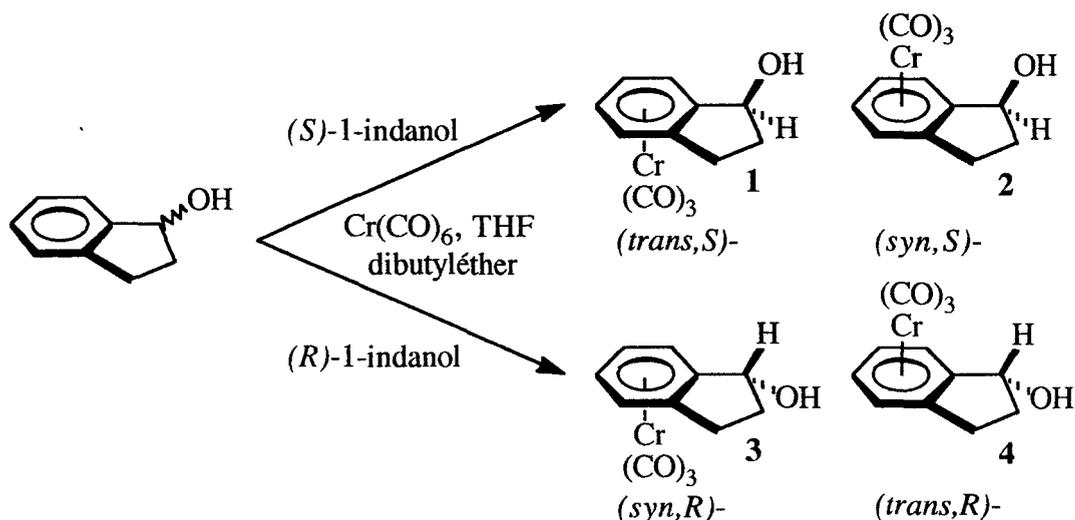
A partir d'un composé chiral les choses se simplifient. Quand celui-ci est utilisé optiquement pur, il donnera après complexation, deux diastéréoisomères optiquement purs dont la séparation est plus facile que dans le cas précédent.

Il nous a donc fallu trouver un composé chiral, possédant un cycle aromatique ortho- ou métadisubstitué dont la complexation fournit une chiralité métallocénique. Le premier exemple simple est celui du (*S*)- ou (*R*)-1-indanol, dont la structure des deux isomères est représentée ci-dessous :



2. Synthèse des différents stéréoisomères de l'(η^6 -indanol)Cr(CO)₃ - Les ligands.

Le (*S*)- ou (*R*)-1-indanol est complexé directement par Cr(CO)₆ en présence de THF et dans le dibutyléther selon la réaction suivante⁹² :



Un des deux isomères de l'indanol fournit par complexation un mélange de deux diastéréoisomères (1 / 2 & 3 / 4) dépourvus de leurs antipodes optiques. Ainsi, on peut séparer ces diastéréoisomères par élution sur une colonne de silice⁹³, pour obtenir des alcools optiquement purs et prêts à l'emploi. La pureté des diastéréoisomères est facilement vérifiable par chromatographie sur couche mince, mais surtout par RMN où l'on distingue l'isomère *syn* du *trans*.

Après séparation, les isomères peuvent faire l'objet d'une phosphinylation en vue d'obtenir le ligand phosphinite correspondant. Cette synthèse est réalisée de façon classique, par action de PPh₂Cl sur l'alcool en présence de triéthylamine et dans l'éther, les sous produits étant éliminés par passage sur une colonne de silice. Le schéma 20 présente un exemple de synthèse pour ce type de ligand.

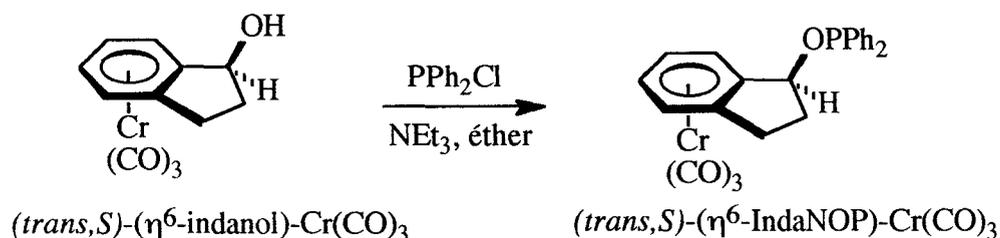


Schéma 20 : Phosphinylation des complexes (η^6 -indanol)Cr(CO)₃

Le Tableau 24 donne les caractéristiques de RMN ³¹P des différents ligands synthétisés :

⁹² Lebib, J. Thèse 1986, Lille

⁹³ cf partie expérimentale

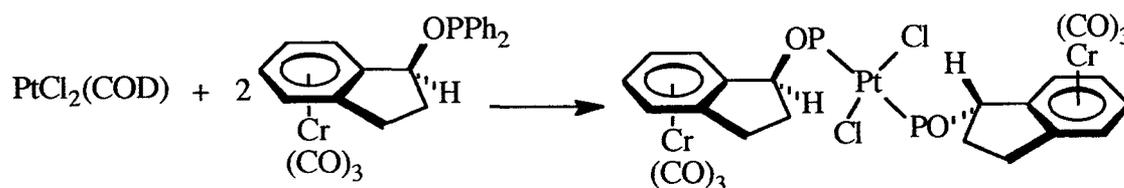
Tableau 24 : Ligands issus de l'indanol

Ligands	Sélectivités ^a (%)	δ OP (ppm)
(<i>R</i>)- ou (<i>S</i>)-IndanOP	91 ^b	110,1
(<i>trans,S</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃	30	119,4
(<i>syn,S</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃	70	118,1
(<i>trans,R</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃	30	119,4
(<i>syn,R</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃	70	118,1

^a Sélectivités de la complexation par Cr(CO)₆ ; ^b Rdt

3. Synthèse de complexes platine / (η⁶-IndanOP)Cr(CO)₃

Les complexes du platine sont obtenus par substitution du cyclooctadiène (COD) par deux molécules de ligands phosphinites, pour fournir un catalyseur du type PtCl₂L₂* dont la pureté est vérifiée par RMN ³¹P. La réaction de phosphinylation est la suivante :



La liste des complexes bimétalliques est dressée dans le tableau 25 , où figurent également les caractéristiques RMN ³¹P.

Tableau 25 : RMN ³¹P des complexes Pt / (η⁶-IndanOP)Cr(CO)₃

Catalyseur	δ OP (ppm)	J(Pt-OP) (Hz)
PtCl ₂ [(<i>R</i>)- ou (<i>S</i>)-IndanOP]	77,9	4180
PtCl ₂ [(<i>R</i>)- ou (<i>S</i>)-IndanOP] ₂ / SnCl ₂ , 2H ₂ O	73,1	4066 ^a
PtCl ₂ [(<i>trans,S</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃] ₂	80,8	3970
PtCl ₂ [(<i>syn,S</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃] ₂	79,9	3980
PtCl ₂ [(<i>trans,R</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃] ₂	80,8	3970
PtCl ₂ [(<i>syn,R</i>)-(η ⁶ -IndanOP)Cr(CO) ₃] ₂	79,9	3980

Solvant = CD₂Cl₂ ; Référence externe = H₃PO₄ 85 %

^a Après addition du chlorure d'étain, il n'y a pas apparition d'un second couplage P-Pt, par conséquent les deux molécules de ligands sont en position trans.

Ces complexes ont fait l'objet d'une étude spectroscopique par RMN ³¹P, ¹³C et ¹H afin d'en connaître les caractéristiques mais aussi pour en vérifier la pureté chimique et diastéréoisomérique.

Les complexes (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃ / rhodium sont préparés directement dans le réacteur. La synthèse in-situ est réalisée dans la proportion 2 ligands pour 1 rhodium (à partir de Rh₄(CO)₁₂).

4. Hydroformylation du styrène par des complexes platine / (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃ et rhodium / (η^6 -IndanOP)Cr(CO)₃

Les catalyseurs présentés ont été testés en hydroformylation du styrène dont les résultats sont regroupés dans le Tableau 26 :

Tableau 26 : Hydroformylation du styrène par les systèmes Platine^a et rhodium^b

essai	Catalyseurs	TTG (%)	Temps (h)	S ald. (%)	b / n	S Etbz (%)
1	PtCl ₂ [(<i>R</i>)-IndanOP]	69	189	95	66 / 34	5
2	PtCl ₂ [(<i>S</i>)-IndanOP]	72	211	97	66 / 34	3
3	PtCl ₂ [(<i>trans,S</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃]	36	240	89	76 / 24	11
5	PtCl ₂ [(<i>syn,S</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃]	55	187	96	64 / 36	4
6	PtCl ₂ [(<i>trans,R</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃]	29	200	87	73 / 27	13
7	PtCl ₂ [(<i>syn,R</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃]	57	233	97	63 / 37	3
8	(<i>R</i>)-IndanOP / Rh ₄ (CO) ₁₂	90	10	98	91 / 9	2
9	(<i>S</i>)-IndanOP / Rh ₄ (CO) ₁₂	85	9	98	92 / 8	2
10	(<i>trans,S</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃ / Rh ₄ (CO) ₁₂	75	8	97	91 / 9	3
11 ^c	(<i>syn,S</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃ / Rh ₄ (CO) ₁₂	81	7	> 99	93 / 7	< 1
12	(<i>trans,R</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃ / Rh ₄ (CO) ₁₂	92	10	99	92 / 8	1
13	(<i>syn,R</i>)-(η^6 -IndanOP)Cr(CO) ₃ / Rh ₄ (CO) ₁₂	83	8	97	94 / 6	3

^a CO / H₂ = 35 / 35 atm. ; T = 50 °C ; ^b CO / H₂ = 15 / 15 atm. ; T = 50 °C

^c S.ald. = 100 % & b / n = 100 / 0 jusqu'à 40 % de TTG

Les excès énantiomériques sont proches de zéro dans tous les essais. Les résultats en sélectivité sont dans l'ensemble corrects. Mais on constate également que le greffon Cr(CO)₃ n'apporte aucune amélioration ni à l'activité, ni à la sélectivité. Les ligands

utilisés ici sont des monodentates et nous laissent la possibilité d'obtenir de meilleurs résultats à l'aide de chélates, dont un essai de synthèse est présenté au chapitre suivant.

IV Essai de synthèse de ligands bidentates à chiralité métallo-cénique - Perspectives

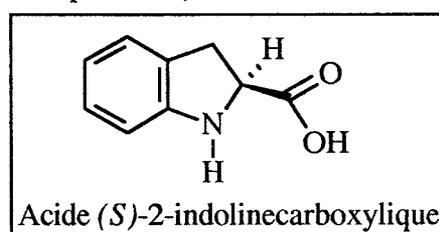
Introduction

Après avoir étudié un ligand monodentate à chiralité métallo-cénique dont les influences sont limitées par le fait de sa monocoordination, il a été nécessaire de trouver un précurseur offrant la possibilité de former un chélate, reconnu pour être plus efficace en catalyse asymétrique.

Comme précédemment, plusieurs critères ont dû être respectés, à savoir :

- La molécule doit posséder un groupe aminophosphine et un groupe phosphinite afin que l'on puisse effectuer une étude comparative avec les résultats obtenus pour les ligands AM(')PP et AM(')PCP, étudiés au début de ce travail.
- Le précurseur doit bien évidemment posséder dans sa structure, un groupe phényle orthodisubstitué (substituants différents) capable de fournir par complexation avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$ un centre chiral métallo-cénique.
- Enfin, il est préférable que ce précurseur soit pourvu d'une asymétrie (optiquement pur), de telle façon que les diastéréoisomères, issus de la complexation, ne soient produits que sous une seule forme optique (facilité de séparation).

Notre choix s'est porté sur une molécule répondant à tous ces critères et de plus, disponible dans le commerce (Aldrich), sa structure est présentée ci-contre :



IV.1. A partir du (*S*)-2-hydroxyméthylindoline

1.1. Schéma de synthèse

La stratégie de synthèse retenue est la suivante :

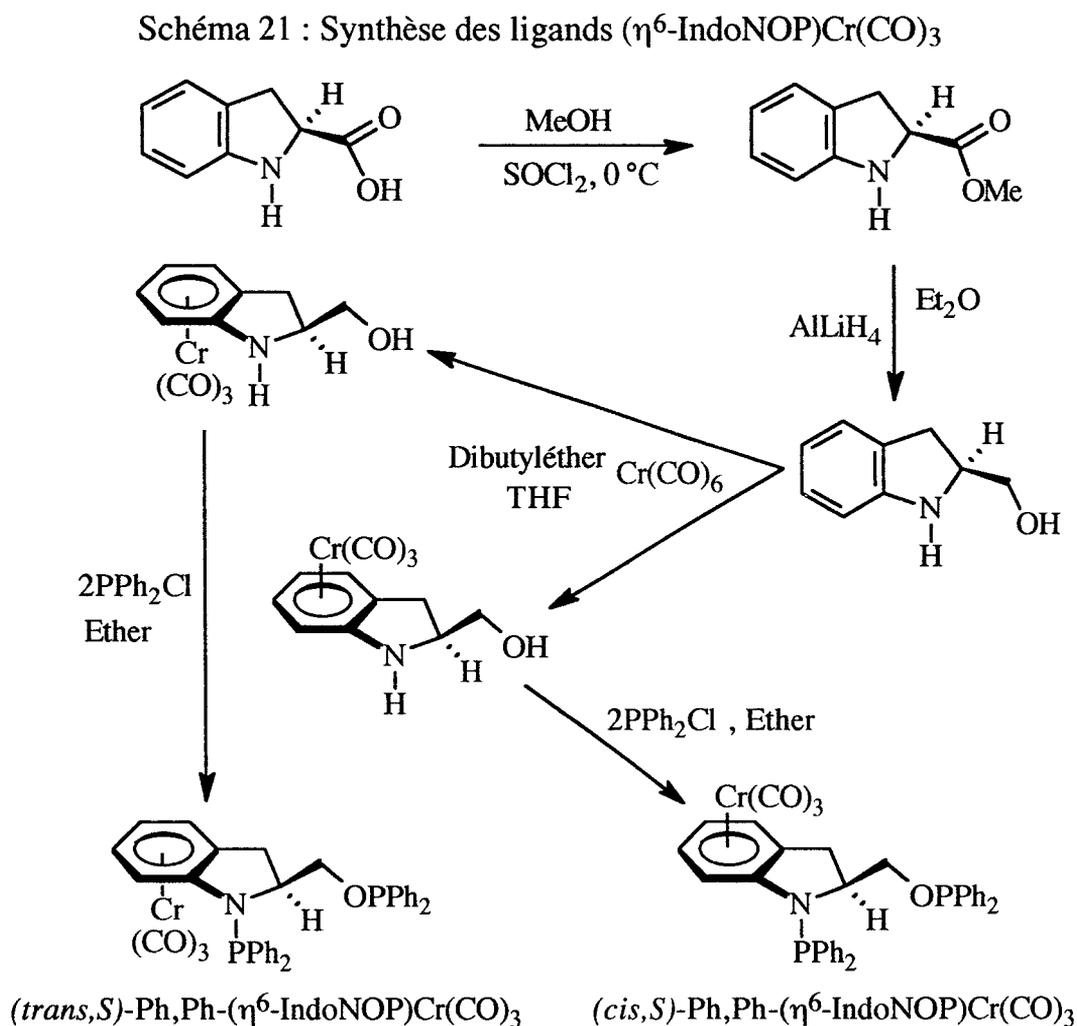
La (*S*)-2-hydroxyméthylindoline est obtenue par réduction⁹⁴ de l'ester méthylique de l'acide retenu pour cette étude.

⁹⁴ Corey, E.J., McCaully, R.J.; Sachdev, H.S. J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2476

La synthèse de l'ester est réalisée en une étape par action du chlorure de thionyle (SOCl_2) sur une solution méthylique de l'acide. Ensuite, l'ester éthylique obtenu est réduit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium pour conduire à l'alcool recherché.

C'est à partir de cet alcool que la complexation par $\text{Cr}(\text{CO})_6$, dans les conditions standards, peut être réalisée pour fournir deux composés organométalliques diastéréoisomères. Ces deux isomères, une fois séparés par chromatographie sur colonne, sont prêts à subir une phosphinylation par la chlorodiphénylphosphine.

Toutes ces différentes étapes sont retracées par le schéma 21 ci-après :



Cette suite de réactions peut donc produire, théoriquement, deux ligands bidentates optiquement purs possédant une chiralité métallocénique et, capables de former un métallocycle à sept chaîons.

1.2. Résultats des synthèses

Les résultats des différentes étapes de cette synthèse sont résumés dans le tableau 27

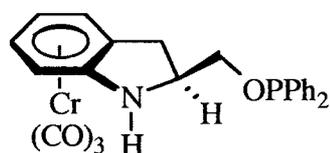
Tableau 27 : Résultats de synthèses des ligands $(\eta^6\text{-IndoNOP})\text{Cr}(\text{CO})_3$

Etapes	Rendements (%)	RMN (ppm)	
Estérification	100	169,7 ($\text{C}=\text{O}$)	
Réduction	60	61,3 ($-\text{CH}-\text{N}$)	
Complexation	cis	~80 ^b	234,23 (CO)
	trans	~20 ^b	234,75 (CO)
Phosphinylation (cis)	0 (-O-PPh ₂ 100)	117,76 (OP) ^a	
Phosphinylation (trans)	0 (-O-PPh ₂ 100)	117,15 (OP) ^a	

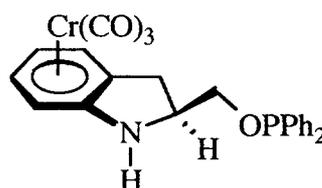
^a Pour comparaison : RMN ^{31}P de (*S*)-Ph,Ph-IndoNOP δ (ppm) 43,42 (NP); 115,21 (OP), ^b Rendement non isolé

Les rendements isolés de chaque réaction sont en général satisfaisants. Cependant, la phosphinylation des complexes du chrome n'a pas produit de chélate. La RMN ^{31}P nous a indiqué, par l'apparition d'un seul pic dans la région des groupes -OPPh₂, que seule la fonction alcool a réagit avec la chlorodiphénylphosphine.

Nous avons donc obtenu de cette dernière étape des ligands monodentate du type OP-NH, présentés ci-après :

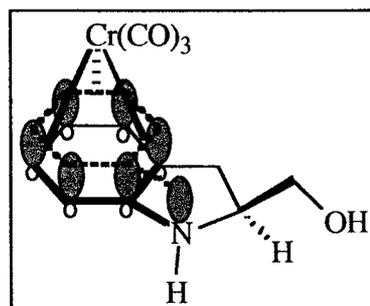


(*trans,S*)-Ph-(η^6 -IndoOPNH)Cr(CO)₃



(*cis,S*)-Ph-(η^6 -IndoOPNH)Cr(CO)₃

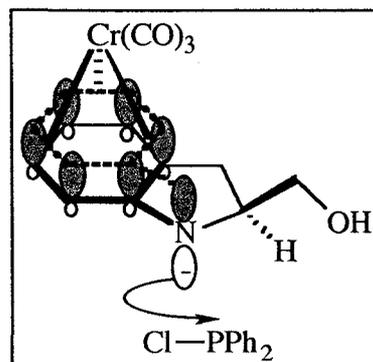
La non réactivité du groupe >NH face à la chlorodiphénylphosphine, peut s'expliquer par le fait que le doublet libre de l'azote est conjugué avec le phényle voisin, dont l'effet est accentué par la présence du groupe Cr(CO)₃, qui délocalise fortement ces électrons. Ainsi, l'attaque nucléophile de l'azote de l'indoline sur le phosphore de la chlorodiphénylphosphine est rendue inefficace.



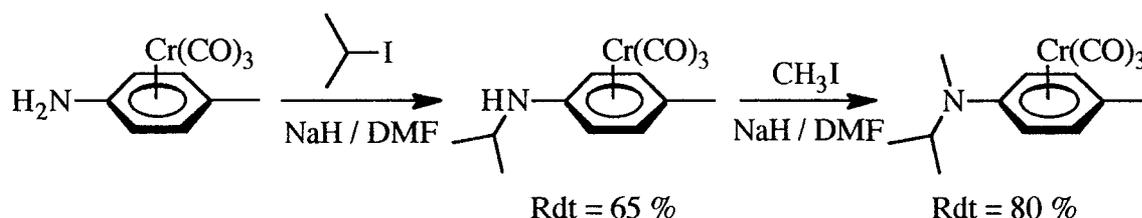
1.3. Perspectives de synthèses et d'utilisation en catalyse

Le problème de cette synthèse réside dans la substitution de l'hydrogène de l'amine par un groupe diphénylphosphine. Etant donné que le doublet libre de l'azote est fortement attiré par le groupe phényle, il serait peut-être bon de créer un autre doublet électronique par arrachement du proton.

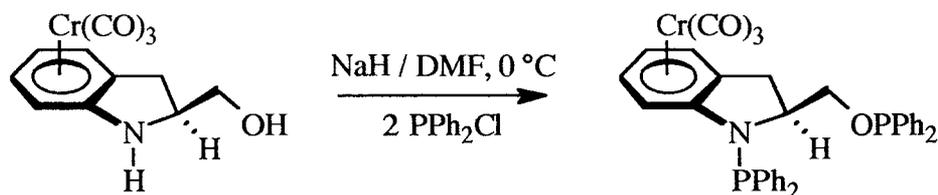
Ainsi, ce doublet non conjugué à l'aromatique, serait plus apte à une attaque nucléophile sur la chlorodiphénylphosphine et conduirait alors au ligand $(\eta^6\text{-AMPP})\text{Cr}(\text{CO})_3$.



Ce procédé a déjà été utilisé pour de nombreuses synthèses, l'une d'entre elles est décrite dans le schéma suivant :



En appliquant cette technique aux amino-alcools- $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ synthétisés précédemment, il est probable que l'on obtienne les ligands recherchés, selon la réaction qui suit :



La même réaction pourrait être effectuée sur l'autre isomère, à savoir le complexe $(trans,S)$. Ces nouveaux ligands bidentates, ainsi que les monodentates (ligands NH), seraient utilisables en hydroformylation associé au platine ou encore au rhodium. Etant donné l'originalité de ces ligands, dans le sens où ils font partie de la famille des aminophosphine-phosphinite mais avec, en plus, une chiralité métallocénique, il serait intéressant de connaître leurs capacités à activer d'autres réactions telles que l'hydrogénation (Rh), l'hydrosilylation et la dimérisation (Ni).

IV.2. Perspectives de synthèses de ligands à partir de l'acide (*S*)-2-indolinecarboxylique

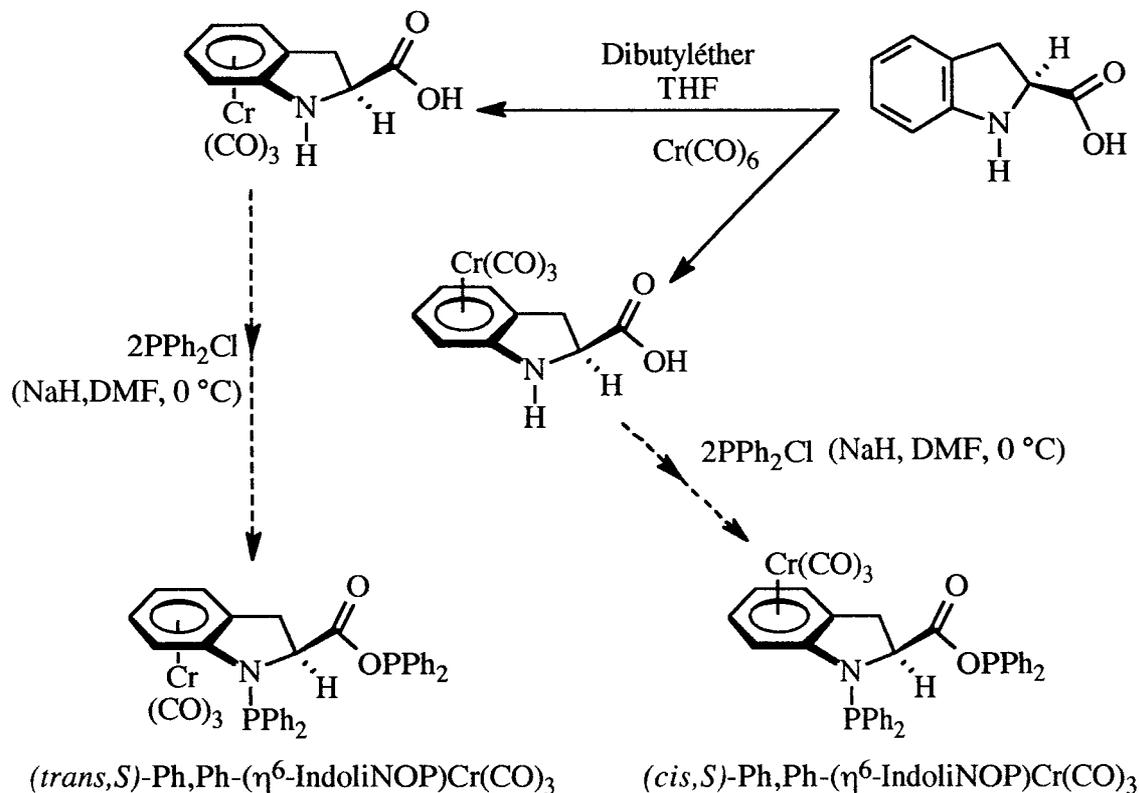
L'idée de réaliser la synthèse d'un ligand portant une chiralité métallocénique et constitué d'un groupe aminophosphine et d'un groupe carboxyphosphinite, vient de la réunion des résultats et des réflexions de l'étude sur les ligands AM(¹)PCP et de l'étude sur le greffon Cr(CO)₃.

Ainsi, après avoir observé l'action bénéfique du groupe carboxyphosphinite, dans le cas des ligands AM(¹)PCP, sur la régiosélectivité en aldéhyde branché, on peut s'attendre à des résultats comparables avec les chélates ici proposés.

Les schémas 22 et 22' qui suivent présentent les voies de synthèses envisageables pour obtenir soit le ligands libre (*trans,S*- ou *syn,S*-Ph,Ph-(η^6 -IndoliNOP)Cr(CO)₃, soit directement le complexe associé au platine :

Schéma 22 : synthèse de ligands (η^6 -AMPCP)Cr(CO)₃

- Les ligands issus de l'acide (*S*)-2-indolinecarboxylique :



- Les complexes du platine seraient synthétisables soit par la méthode classique utilisée jusqu'à présent, soit par transfert du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur le complexe $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-IndoliNOP})$. Cette seconde méthode est d'ailleurs aussi envisageable pour le complexe $\text{PtCl}_2((S)\text{-Ph,Ph-IndoliNOP})$:

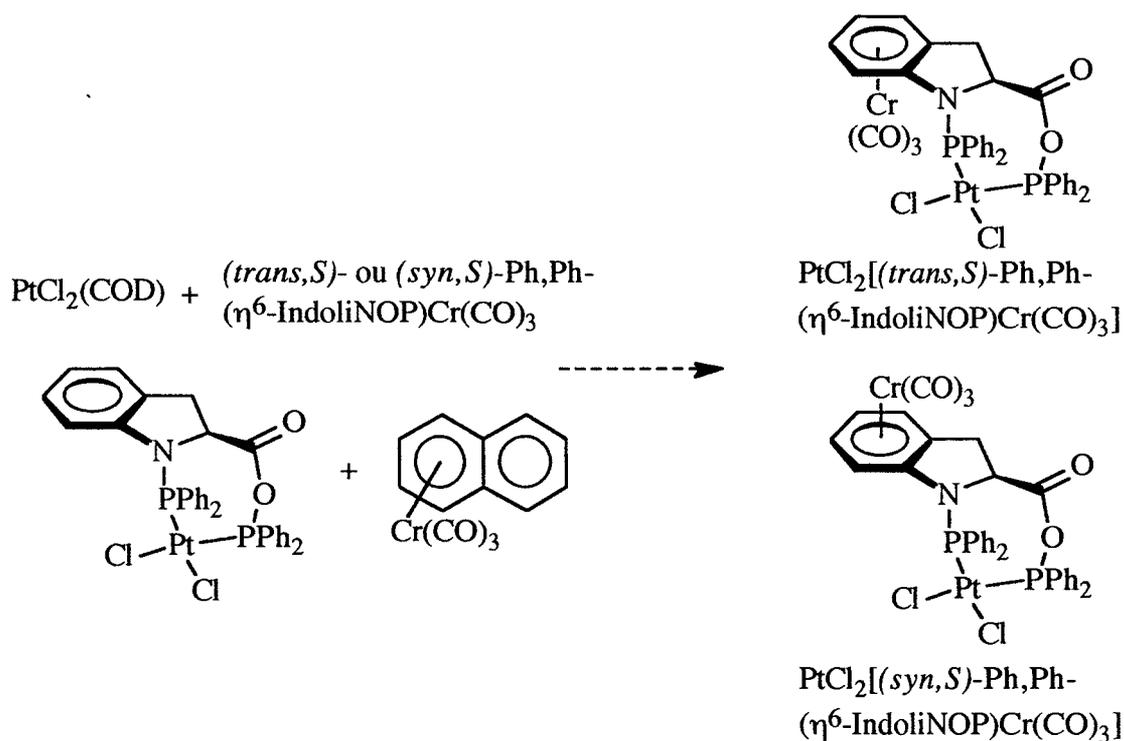


Schéma 22' : Perspectives de synthèse des complexes $\text{PtCl}_2[(\eta^6\text{-AMPCP})\text{Cr}(\text{CO})_3]$

Ces chélates obtenus à partir d'amino alcools ou d'amino acides, représentent un espoir d'obtenir de meilleurs résultats, puisque les monodentates ($(\eta^6\text{-IndanOP})\text{Cr}(\text{CO})_3$) étudiés précédemment n'ont présenté aucune amélioration en hydroformylation du styrène. Cependant, les ligands bidentates possèdent souvent des propriétés très différentes du fait de la création d'un métallocycle et de leur aspect dissymétrique.

CONCLUSION GENERALE

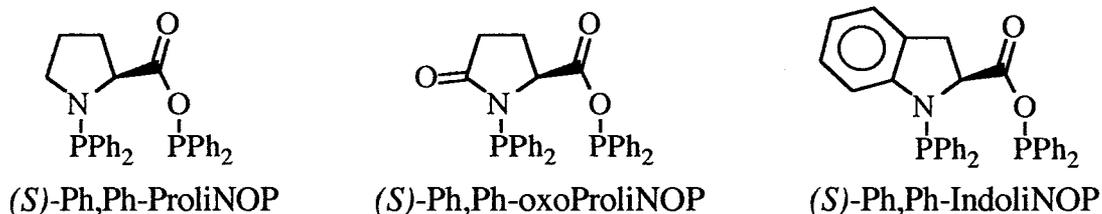
Conclusion Générale

Un des objectifs de ce travail a été d'explorer les propriétés catalytiques de complexes platinés chélatés par une série de ligands aminophosphine-phosphinite et amidophosphine-phosphinite.

L'étude de ces ligands associés au platine a permis d'obtenir un excès énantiomérique de 58 % dans le cas de l'hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par le complexe $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Ph-oxoProNOP}]$. Ce même complexe a fourni un système plus actif.

Néanmoins, tous les complexes présentés dans ce mémoire restent très modestes quant à leur capacité à activer la réaction d'hydroformylation. Cette première étude a consisté également à aborder la question du rôle respectif des deux groupes phosphorés du ligand.

Par suite, nous avons étendu cette étude par la synthèse de nouveaux ligands, en une étape, issus directement d'amino acides :



Malheureusement, les catalyseurs associés à ces ligands fournissent des systèmes encore moins actifs que précédemment et de ce fait, ne permettent pas l'étude de l'énantiosélectivité en synthèse "oxo". Cependant, la sélectivité a été nettement améliorée pour atteindre un rapport b / n de 79 / 21 avec le complexe $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Ph-ProliNOP}]$, dans le cas du styrène.

L'utilisation de la phosphine DBP (dibenzophosphole, cf. étude bibliographique) a fourni dans de nombreux cas un système plus énantiosélectif. Il serait intéressant d'en étudier les effets sur les amino alcools et les amino acides utilisés dans ce travail.

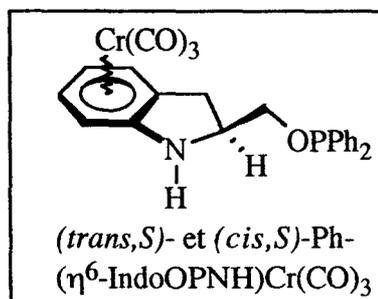
Cette étude s'achève par la proposition d'un cycle catalytique asymétrique qui fait intervenir une coordination trans de l'oléfine par rapport au groupe phosphoré porté par l'azote.

Parallèlement, nous nous sommes intéressés à l'influence de la chiralité métallocénique, portée successivement par le substrat (composés orthodisubstitués) puis par le catalyseur, sur la réaction d'hydroformylation.

L'hydroformylation, de complexes $(\eta^6\text{-styrène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ orthodisubstitués, par un hydrure de rhodium ne produit que l'aldéhyde branché avec une diastéréosélectivité de 80 % dans le cas groupes méthyle et méthoxy. En série fermée, les résultats ne sont que de 26 % avec l' $(\eta^6\text{-indène})\text{Cr}(\text{CO})_3$.

La synthèse de ligands monodentates, issus des différents isomères de l' $(\eta^6\text{-indanol})\text{Cr}(\text{CO})_3$, a été réalisée avec de bons rendements. Ces ligands n'ont présenté aucune performance particulière en hydroformylation du styrène avec les systèmes au platine ou au rhodium, comparativement aux ligands dépourvus de greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Par la suite nous avons cherché à obtenir les ligands trans et syn du $(S)\text{-}(\eta^6\text{-Ph,Ph-IndoNOP})\text{Cr}(\text{CO})_3$, qui par leur pouvoir chélatant fourniraient des complexes à 7 chaînons avec le platine ou le rhodium. Cette synthèse n'a donné que le ligand OPNH, du fait de la délocalisation du doublet de l'azote, l'aminophosphine n'a pu être formée.



Les deux isomères trans et syn du ligand bidentate sont en cours d'obtention au laboratoire et, représentent la possibilité d'étudier des chélates à chiralité métallocénique.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Hydroformylation catalytique du styrène
2. Analyse et produits
3. Synthèses organique et organométallique
4. Caractéristiques Spectroscopiques

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Hydroformylation catalytique du styrène

1.1. Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation

Les tests sont effectués en général dans un autoclave de 50 cm³ muni d'un godet en Téflon et une circulation de fluide caloporteur dans une double enveloppe.

Lorsque le catalyseur est stable à l'air, celui-ci est directement pesé dans le godet en Téflon avec le cocatalyseur (SnCl₂, 2H₂O). Dans le cas d'un catalyseur sensible à l'air, la pesée est opérée en tube de Schlenk sous atmosphère inerte.

Le solvant et l'oléfine sont introduits dans un tube de Schlenk dégazé (avec le cocatalyseur et le catalyseur s'il est instable) puis transférés (par canule) dans le réacteur (préalablement dégazé) muni du godet et d'une agitation magnétique.

Après fermeture, le réacteur est chargé en mélange CO / H₂ de composition molaire déterminée, à la pression et à la température de travail. Lorsque la température est stabilisée à la valeur souhaitée, l'agitation est mise en route. Le test est arrêté quand le temps de réaction fixé est atteint ou, lorsque le prélèvement analysé par chromatographie nous indique que le taux de transformation est suffisant.

1.2. Conditions d'un test type

Voici les conditions dans lesquelles ont été réalisées les tests catalytiques d'hydroformylation d'oléfines. Le schéma 23 est la représentation d'un réacteur utilisé couramment en catalyse sous pression. Ne pas oublier de suivre toutes les consignes de sécurité car : pression + CO + H₂ = DANGER

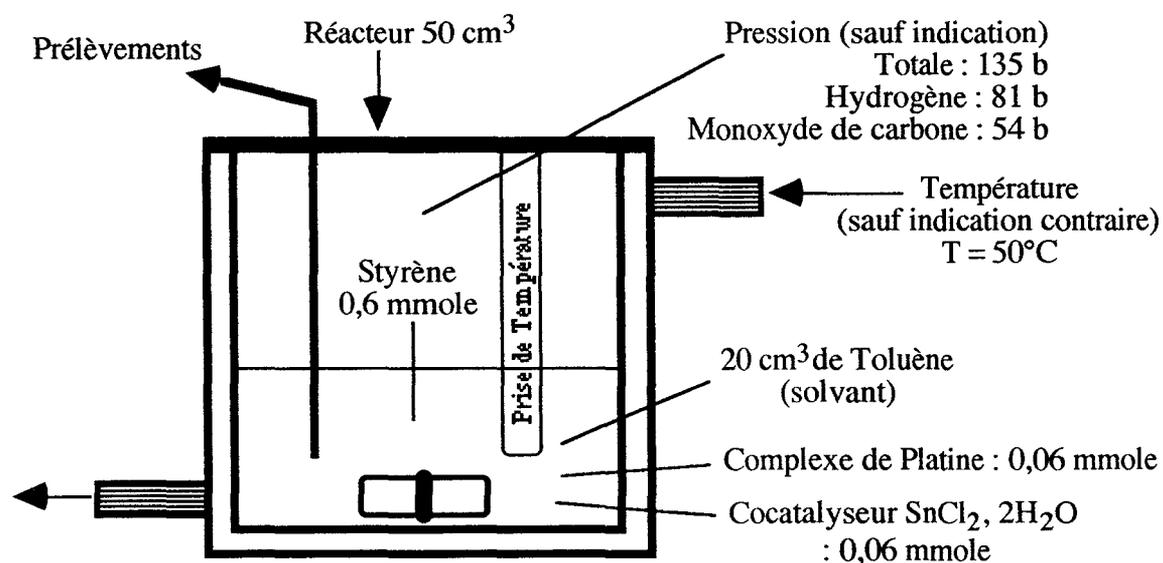
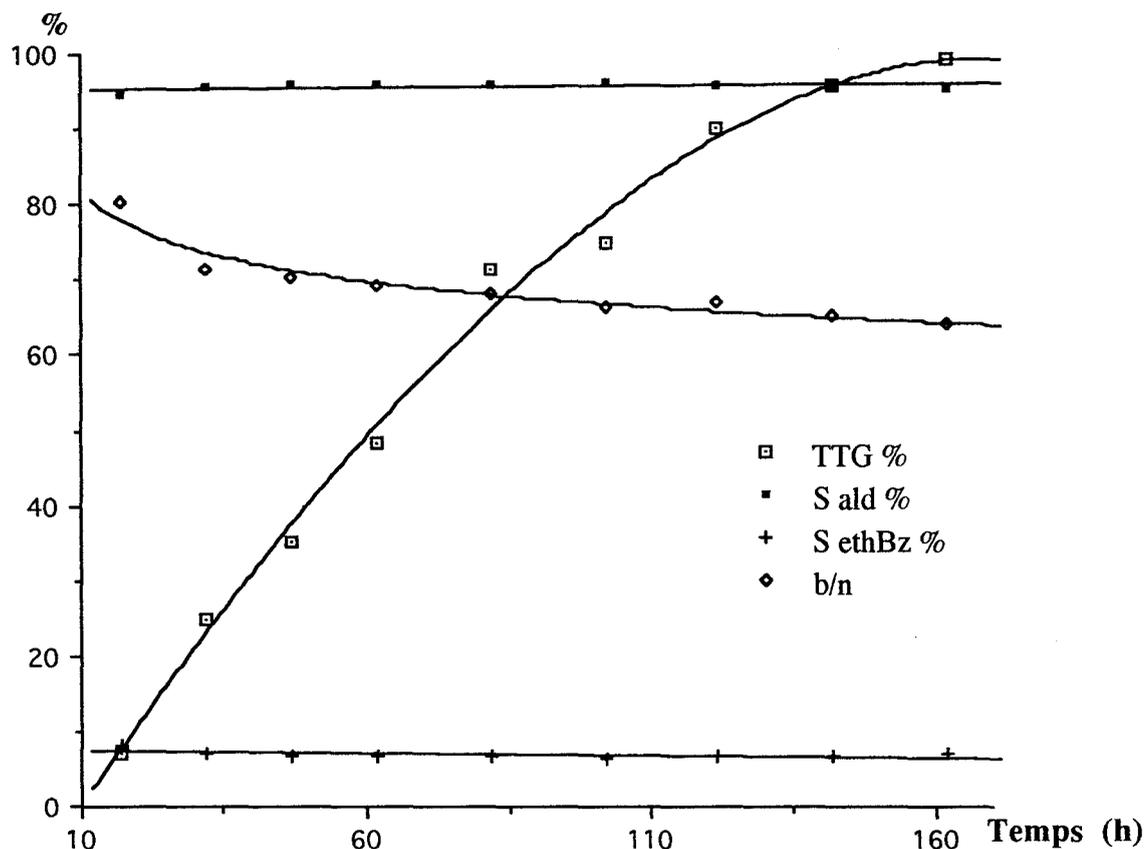


Schéma 23 : Autoclave de catalyse sous pression

1.3. Profil type d'une réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène

Le graphique 1 représente l'évolution du TTG, de la régiosélectivité et du rapport b / n au cours du temps, ceci lors de l'hydroformylation du styrène dans les conditions citées précédemment.

Ces résultats ont été obtenus avec le catalyseur $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Ph-ProNOP}]$



Graphique 1 : Hydroformylation du styrène dans les conditions standards

2. Analyses et Produits

- Tous les solvants utilisés pour les tests catalytiques et les synthèses sont fraîchement distillés. Au préalable, le THF, l'éther et le toluène sont séchés pendant plusieurs jours sur un agent adéquat. Puis, avant d'être distillés sur du sodium ou un mélange sodium/potassium avec de la benzophénone, ces solvants sont passés sur alumine basique Wœlm superactivée afin de les déperoxyder.
- La triéthylamine est distillée sur hydruure de calcium.
- La silice, Merck, est séchée à 100 °C à l'étuve.
- Le tétrachloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4), Aldrich, est utilisé sans traitement.

- Les gaz : l'azote de qualité U, l'hydrogène C, le monoxyde de carbone et le mélange CO / H₂ (1 / 1) proviennent de l'Air Liquide.
 - Les mélanges CO / H₂ de composition molaire différente de 1 sont préparés directement à partir de CO et d'H₂ purs.
 - Les chromatographies en phase vapeur sont obtenues avec une colonne Cp Sil 5. La détection est à ionisation de flamme, la programmation du four est effectuée de 100 à 200 °C à 15 °C/min.
 - Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ des échantillons de 2-phénylpropanal est mesuré, après distillation des aldéhydes, en solution dans le benzène. Le polarimètre est du type Perkin Elmer 141 avec une cuve de 1dm de longueur, réglée à 25 °C et traversée par un rayon lumineux de longueur d'onde 589,998 nm (raie D du sodium) .
- Le pouvoir rotatoire permet de calculer la pureté optique (PO) ou excès énantiomérique (ee) et de déterminer la proportion de chaque isomère .

$$ee \% = \frac{\text{isomère majoritaire} - \text{isomère minoritaire}}{\text{isomère majoritaire} + \text{isomère minoritaire}} \times 100$$

ou

$$ee \% = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_0} \times 100$$

$[\alpha]_D$ représente le pouvoir rotatoire de l'échantillon
 $[\alpha]_0$ représente le pouvoir rotatoire de l'isomère d et l pur

$$[\alpha]_D = \frac{\text{déviation du polarimètre}}{\text{concentration (g/ml) x longueur de cuve (dm)}} = \frac{D}{C \times L}$$

La concentration en aldéhyde branché est déterminée par CPV ou par RMN ¹H. La détermination de l'excès énantiomérique par la relation ci-dessus suppose la linéarité de $[\alpha]_D$ en fonction de la concentration en hydratropaldéhyde. Malheureusement cette linéarité n'est pas vérifiée en milieu benzénique (solution non idéale), la relation est donc remplacée par :

$$ee \% = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_0^c} \times 100$$

$[\alpha]_0^c$ est la valeur corrigée de $[\alpha]_D$ déterminée par la courbe $[\alpha]_0^c = f(c)$ décrite par Pittman et coll⁹⁵ ((S)-2-phénylpropanal optiquement pur à 100%, $[\alpha]_D = +315,8^\circ$; c = 1,5 g / 100 ml de benzène).

⁹⁵ Consiglio, G.; Pino, P.; Flowers, L.I.; Pittman, C. *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1983**, 612

3. Synthèses organiques et organométalliques

3.1. Synthèse des précurseurs

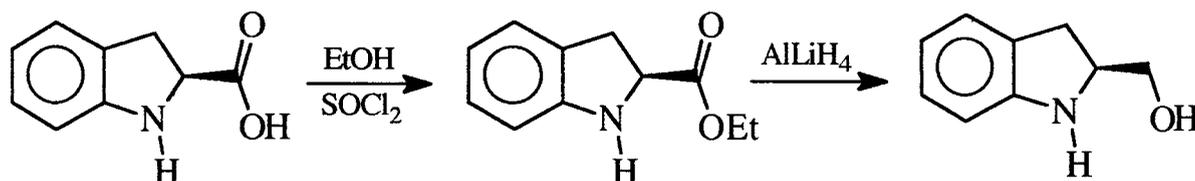
☛ Chlorophosphines (PR₂Cl)

La chlorodiphénylphosphine (PPh₂Cl) et la chlorodicyclohexylphosphine (PCy₂Cl, pureté > 99%) sont commerciales. Seule la chlorodiphénylphosphine est distillée sous pression réduite et sous atmosphère d'azote. Les autres chlorophosphines ont été synthétisées au laboratoire par A.Roucoux⁹⁶. Toutes les chlorophosphines sont conservées en tube de Schlenk, sous azote.

☛ Amino et amido alcools

La (*S*)-2-hydroxyméthylpyrrolidine (prolinol, liquide sous CNPT) et la (*S*)-2-hydroxyméthyl-5-pyrrolidone (ou oxo-5-prolinol, solide) sont des produits commerciaux. Le prolinol est distillé sous pression réduite et conservé sous azote.

La (*S*)-2-hydroxyméthylindoline est synthétisée selon la méthode décrite par E.J. Corey⁹⁷ et par M. Vincent⁹⁸. Celle-ci se décompose en deux étapes, synthèse de l'ester à partir de l'acide optiquement pur (Aldrich) puis réduction de cet ester en alcool :



> (*S*)-2-indoline carboxylate d'éthyle

Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, équipé d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, est introduit 1,63 g (0,01 mole) d'acide-2 indoline carboxylique et 60 cm³ d'éthanol. La solution est refroidie dans la glace. A l'aide de l'ampoule à brome, une solution de 0,9 cm³ (0,012 mole) de SOCl₂ dilué dans 10 cm³ d'éther, est additionnée goutte à goutte.

L'addition terminée, le mélange est maintenu à 0 °C pendant 1/2 heure, pour revenir ensuite à la température ambiante pendant 1 heure. La solution est portée à reflux pendant 1 heure. L'ester est obtenu par évaporation à sec (rotavapor).

Rendement = 100 %.

⁹⁶ Roucoux, A. Thèse, 1992, Lille, 895

⁹⁷ Corey, E.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2476

⁹⁸ Vincent, M.; Rémond, G. *Tetrahedron* 1982, 1677,

➤ *(S)*-2-hydroxyméthylindoline

Le *(S)*-2-indoline carboxylate d'éthyle (1,91 g; 0,01 mole) est dissout dans 100 cm³ d'éther distillée. L'hydrure d'aluminium et de lithium (0,759 g; 0,02 mole) est ajouté, avec précaution, par petites portions, à l'ester maintenu sous une bonne agitation. Une fois l'addition faite (3/4 heure), le mélange est porté à reflux pendant 14 heures.

Après avoir refroidi la solution, l'excès d'hydrure est neutralisé par ajout (goutte à goutte) de 3 cm³ d'eau puis, durant 1 heure, la solution est portée à reflux. Le précipité est ensuite retenu sur fritté et lavé avec 4 x 20 cm³ d'éther. Les différentes fractions d'éther sont séchées sur sulfate de magnésium; pour obtenir finalement par évaporation du solvant, une huile brune. Lorsque 5 cm³ d'éther puis 10 cm³ d'hexane sont ajoutés à cette huile, la *(S)*-2-hydroxyméthylindoline est obtenue sous forme de cristaux incolores.

Rendement = 60 %.

☛ Amino acides

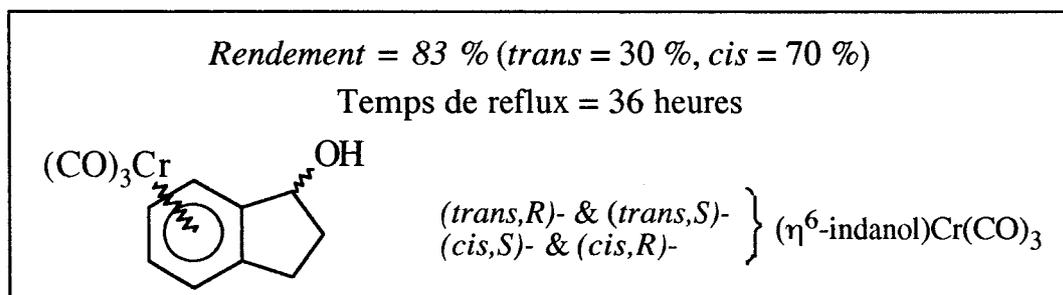
Tous les amino acides utilisés sont commerciaux.

☛ Complexes (η^6 -arène)chrometricarbonyl⁹⁹

Tous les complexes sont obtenus à partir du même mode opératoire.

La complexation est réalisée dans tube surmonté d'un réfrigérant. Un mélange de 0,01 mole de composé aromatique, de 0,013 mole (2,86 g) de Cr(CO)₆, de 20 ml de dibutyléther dégazé et de 4 ml de THF distillé est chauffé à reflux, (T = 130 °C), sous azote.

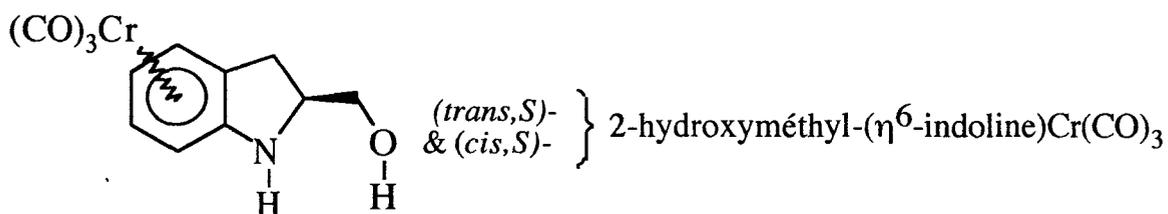
La solution jaune obtenue est éluée sur une colonne de silice pour purification. L'éluant est constitué d'heptane et d'éther (50 / 50) au départ, puis de plus en plus riche en éther, pour enfin terminer à l'éther pur. Seule la fraction colorée en jaune est recueillie, dont le solvant est évaporé pour obtenir un solide ou une huile jaune (orangé) selon le complexe.



⁹⁹ Lebibi, J. Thèse 1992, Lille

Rendement = 100 % (*trans* = 20 %, *cis* = 80 %)

Temps de reflux = 4 heures



➤ Séparation des diastéréoisomères de l' (η^6 -indanol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Le complexe (1 g ; 3,7 mmol) est dissout dans le minimum d'éther. La solution est déposée sur une colonne de silice qui aura été préalablement imprégnée par l'éluant (heptane / éther, 50 / 50). L'éluion débute avec un mélange 50 / 50 (en volume) d'heptane et d'éther puis, progressivement, la proportion des solvants est modifiée (au fur et à mesure que les diastéréoisomères se séparent) jusqu'à un rapport 20 / 80 (hept / Et_2O).

La solution recueillie est fractionnée et, à l'aide d'une chromatographie sur couche mince de chaque fraction (éluant : hexane / éther ; 20 / 80), le regroupement des solutions identiques est possible. Pour terminer, il suffit d'évaporer le solvant pour obtenir un solide jaune. L'isomère *cis* est le moins retenu par la silice.

Toutes les synthèses et le stockage des composés (η^6 -arènes)chrometricarbone se font à l'abri de la lumière.

3.2. Synthèse des ligands

☛ A partir d'amino-alcools ou d'alcools

➤ *Amino(amido)phosphine-phosphinite (AMPP)*

L'amino-alcool (3 mmoles) est pesé sous azote, dans un tube de Schlenk, auquel 30 ml d'éther fraîchement distillés et 1,6 ml de triéthylamine distillée sont ajoutés. Dans un autre tube de Schlenk, 7,2 mmoles (1,6 g ; pesées sous azote) de chlorophosphine sont diluées dans 10 ml d'éther. Lors de l'addition, goutte à goutte, par tube de transfert, de la chlorophosphine à l'amino-alcool une bonne agitation doit être maintenue.

L'évolution de la réaction est suivie par RMN du phosphore. Lorsque le spectre montre que le ligand est formé, la solution est transférée, sous azote, sur une colonne de silice pour éliminer le sel d'amine et l'excès de chlorophosphine.

L'élution est effectuée avec 3 x 20 ml d'éther. Le ligand est enfin isolé en chassant le solvant sous pression réduite.

Lorsque le précurseur est l'indanol (*R* ou *S*) le mode opératoire reste le même, seule la quantité de chlorophosphine est divisée par deux.

(<i>S</i>)-Ph,Ph-ProNOP	Rendement = 92 %
(<i>S</i>)-Ph,Ph-oxo-5-ProNOP	Rendement = 82 %
(<i>S</i>)-Cy,Cy-ProNOP	Rendement = 87 %
(<i>S</i>)-Cy,Cy-oxo-5-ProNOP	Rendement = 78 %
(<i>R</i>)- ou (<i>S</i>)-Ph,Ph-IndaNOP	Rendement = 93 %

➤ *Amino(amido)phosphine-phosphinite mixte (AM'PP)*

Cette synthèse s'effectue en deux étapes. Goutte à goutte, la 1^{ère} chlorophosphine (PR₂Cl ; 3 mmoles dans 10 ml d'éther) est transférée sur 3 mmoles de précurseur dissout dans 30 ml d'éther avec 1,6 ml de triéthylamine.

La RMN ³¹P donnera le départ (lorsqu'un seul pic est observé) pour l'ajout de la 2^{nde} chlorophosphine (PR'₂Cl ; 3 mmoles dans 10 ml d'éther) et c'est toujours par RMN que la fin de la réaction est déterminée. Le traitement de la solution est identique au précédent mode opératoire.

(<i>S</i>)-Ph,Cy-ProNOP	Rendement = 72 %
(<i>S</i>)-Cy,Ph-ProNOP	Rendement = 76 %

☛ **A partir d'amino acides**

➤ *Aminophosphine-carboxyphosphinite (AMPCP)*

Dans un tube de Schlenk, 5 mmoles (1,1 g) de chlorodiphénylphosphine sont pesées, et diluées dans 15 ml d'éther. L'acide aminé (2,5 mmoles) est disposé dans un autre tube de Schlenk sous azote, avec 40 ml d'éther et 1,5 ml de NEt₃ distillée.

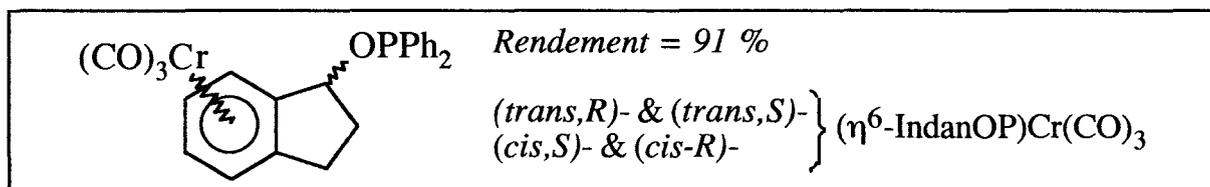
La chlorophosphine est ajoutée goutte à goutte à l'acide aminé où une bonne agitation est maintenue. Lorsque la chlorophosphine a disparu (RMN ³¹P), **la solution est filtrée sur fritté**. Le ligand est obtenu par évaporation du solvant, sous pression réduite puis conservé sous azote à -18 °C.

(<i>S</i>)-Ph,Ph-ProliNOP	Rendement = 96 %
(<i>S</i>)-Ph,Ph-oxo-5-ProliNOP	Rendement = 91 %
(<i>S</i>)-Ph,Ph-IndoliNOP	Rendement = 93 %

☛ A partir d' (η^6 -indanol)Cr(CO)₃

La synthèse s'effectue en tube de Schlenk, sous azote et à l'abri de la lumière. Un diastéréoisomère (270 mg ; 1 mmole) de l' (η^6 -indanol)Cr(CO)₃ optiquement pur est dissous dans 25 ml d'éther et 1,5 ml de NEt₃. La phosphinylation est réalisée avec 264 mg (1,2 mmole) de PPh₂Cl (dans 10 ml d'éther) qui sont ajoutés goutte à goutte à la solution agitée magnétiquement.

Deux heures après l'addition, la solution est passée sur une colonne de silice, où le complexe est élué avec de l'éther jusqu'à disparition de la coloration jaune de la silice. L'éther est alors évaporé sous pression réduite, pour laisser dans le tube un solide jaune.



3.3. Synthèse des complexes

☛ Dichloro(1,5-cyclooctadiène)platine(II)

A 5 g (12 mmoles) de tétrachloroplatinate de potassium dans 80 ml d'eau distillée, sont additionnés 55 ml de n-propanol, 10 ml de 1,5-cyclooctadiène et 0,075 g (0,4 mmole) de chlorure stanneux anhydre. Le mélange est agité pendant 48 heures. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séché sous vide.



☛ Catalyseur PtCl₂L₂*

Le ligand (1 mmole) est pesé dans un tube de Schlenk sous N₂ et dissout dans 5 ml d'acétone distillé. Dans un autre tube, 374 mg (1 mmole) de complexe Pt(COD)Cl₂ sont solubilisés dans 15 ml d'acétone. L'addition du ligand sur le platine s'effectue goutte à goutte. La solution est agitée pendant 1 heure (dans certain cas le catalyseur précipite). Avant évaporation du solvant, la structure du catalyseur est vérifiée par RMN du phosphore. Le complexe est ensuite séché sous vide (0,1 mmHg) pendant 1 heure puis, conservé sous azote.



NB : L'acétone ne peut-être utilisé comme solvant, dans le cas des ligands AMPCP qui sont détruits par celle-ci. Pour ces ligands, l'acétone est remplacé par le dichlorométhane.

VI.4. Caractéristiques spectroscopiques

4.1. Analyses, conditions opératoires

La spectrométrie de masse a été réalisée sur un appareil Nermag R1010B avec un courant d'ionisation de 70 eV couplé à une CPV (colonne OB1).

Des appareils Bruker WP60, WP80 et AM400 ont permis la réalisation des spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P .

En RMN du proton et du carbone la référence interne est le TMS, pour le phosphore c'est H_3PO_4 (85 %) externe.

Les données spectroscopiques sont présentées sous la forme suivante:

δ (**m**, Noyau, **nb de Noyau**, **J**) avec :

δ : Glissement chimique en ppm / référence

m : multiplicité ; s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; quint : quintuplet

J : constante de couplage en hertz (Hz)

4.2. Données spectroscopiques

☛ Les ligands AMPP & AM'PP

➤ A partir du (*S*)-prolinol

- (*S*)-Ph,Ph-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 M Hz) δ 46,4 (P_N); 114,4 (P_O)

- (*S*)-Cy,Cy-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 53,9 (P_N); 146,5 (P_O)

- (*S*)-Ph,Cy-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 46,6 (P_N); 147,7 (P_O)

- (*S*)-Cy,Ph-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 53,9 (P_N); 113,4 (P_O)

➤ A partir du (*S*)-2-hydroxyméthyl-pyroglytamique (oxo-5 prolinol)

- (*S*)-Ph,Ph-oxo-5-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 37,65 (P_N); 117,64 (P_O)

- (*S*)-Cy,Cy-oxo-5-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 58,8 (P_N); 151,0 (P_O)

- (*S*)-Cp,Cp-oxo-5-ProNOP

RMN ^{31}P { ^1H } (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 59,7 (P_N); 146,1 (P_O)

> A partir du (*S*)-2-hydroxyméthylindoline

- (*S*)-Ph,Ph-IndoNOP

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 43,42 (P_N); 115,21 (P_O)

☛ Les ligands AMPCP

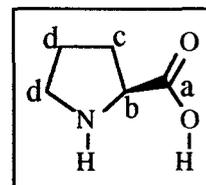
➔ Amino acides

(*S*)-Proline

RMN ^{13}C (D_2O ; 20 Mhz) δ 24,07 (d); 29,28 (c); 46,36 (b); 174,67 (a)

- (*S*)-Ph,Ph-ProliNOP

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 51,55 (P_N); 102,95 (P_O)



- (*S*)-Cy,Cy-ProliNOP

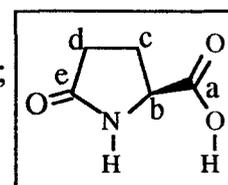
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 63,20 (P_N); 137,18 (P_O)

Acide (*S*)-pyroglutamique (oxo-5 proline)

RMN ^{13}C (D_2O ; 20,15 Mhz) δ 24,73 (d) ; 29,52 (c) ; 56,18 (b) ; 176,43 (a) ; 181,88 (e)

- (*S*)-Ph,Ph-oxo-5-ProliNOP

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 35,56 (P_N); 106,05 (P_O)



- (*S*)-Ph,Ph-IndoliNOP

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 43,54 (P_N); 102,34 (P_O)

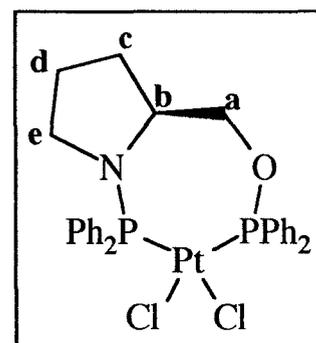
☛ Les complexes $\text{PtCl}_2(\text{AMPP})$ & $\text{PtCl}_2(\text{AM'PP})$

- $\text{PtCl}_2[(\text{S})\text{-Ph,Ph-ProNOP}]$

RMN ^1H (CD_2Cl_2 ; 400,1 Mhz) δ 1,31 (m; 1H); 1,66 (quint; 1H; J: 6,4 Hz); 1,81 (quint; 1H; J: 7,0 Hz); 1,97 (qd; 1H; J_q : 7,9 Hz; J_d : 12,8 Hz); 2,57 (qd; 1H; J_q : 6,7 Hz; J_d : 3,7 Hz); 2,97 (m; 1H); 3,32 (td; 1H; J_t : 3,4 Hz; J_d : 11,5 Hz); 3,63 (td; 1H; J_t : 11,5 Hz; J_d : 24,7 Hz); 4,75 (m; 1H); 7,10-7,83 (m; 20H; Ph)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100,6 Mhz) δ 27,00 (d; d; $^3\text{J}_\text{CP}$: 4,7 Hz); 28,62 (d; c; $^3\text{J}_\text{CP}$: 6,7); 50,40 (s; e); 60,34 (d; b; J: 5,5 Hz); 70,81 (d; a; J: 4,3 Hz); 128,3-135,5 (m; Ph)

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz) δ 51,94 (d; $2/3\text{P}_\text{N}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 13,8 Hz); 51,94 (dd; $1/3\text{P}_\text{N}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 13,8 Hz; $\text{J}(\text{Pt-PN})$: 4026 Hz); 81,50 (d; $2/3\text{P}_\text{O}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 13,8 Hz); 81,50 (dd; $1/3\text{P}_\text{O}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 13,8 Hz; $\text{J}(\text{PO-Pt})$: 3957 Hz)



Anal. calculé pour $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NOP}_2\text{Pt}$; C 47,35 ; H 3,97 ; N 1,90 ; Trouvé : C 47,48 ; H 4,00 ; N 1,91

- PtCl₂[(S)-Cy,Cy-ProNOP]

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz) δ 77,1 (d; 2/3P_N); ²J(P-P): 7,0 Hz; 77,1 (dd; 1/3P_N; J(P_N-Pt): 4060 Hz; ²J(P-P): 7,0 Hz); 125,5 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 7,0 Hz); 125,5 (dd; 1/3P_O; J(Pt-P_O): 3928 Hz; ²J(P-P): 7,9 Hz)

- PtCl₂[(S)-Ph,Cy-ProNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz) δ 1,1-3,1 (m); 3,55 (m); 3,80 (s); 4,06 (m); 5,47 (s+d; J(H-Pt): nd); 7,43 (m; NPPH₂); 7,75 (m; NPPH₂)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 25,45-31,23 (m); 40,52; 51,20 (s; e); 59,69 (s; b); 68,58 (d; a; J: 4,8 Hz); 100,92 (s+d; J(C-Pt): nd); 127,92-135,13 (m; NPPH₂)

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz) δ 50,94 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 7,9 Hz; 50,94 (dd; 1/3P_N; J(P_N-Pt): 4137 Hz; ²J(P-P): 7,9 Hz); 124,92 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 7,9 Hz); 124,92 (dd; 1/3P_O; J(Pt-P_O): 3931 Hz; ²J(P-P): 7,9 Hz)

- PtCl₂[(S)-Cy,Ph-ProNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz), δ 0,98-2,08 (m large); 2,60 (m; 1H); 3,11 (m; 3H); 3,45 (m; 1H); 3,54 (dt; 1H; J_(d): 25,5 Hz; J_(t): 11,7 Hz); 4,44 (m; 1H); 7,12-7,46 (m; OPPH₂); 7,80 (m; OPPH₂); 8,02 (m; OPPH₂)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz), δ 25,00-31,24 (m); 36,73 (d; J: 45 Hz); 41,17 (d; J: 37 Hz); 46,64 (d; J: 2 Hz); 58,78 (d; J: 4 Hz); 67,23 (d; J: 6 Hz); 128,13-134,86 (m; OPPH₂)

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 74,18 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 7,9 Hz); 74,18 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 7,9 Hz; J(P_N-Pt): 3989 Hz); 77,61 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 7,9 Hz); 77,61 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 7,9 Hz; J(P_O-Pt): 4140 Hz)

Anal. calculé pour C₂₉H₄₁Cl₂NOP₂Pt ; C 46,59 ; H 5,53 ; N 1,88 ; Trouvé : C 46,38 ; H 5,56 ; N 1,98

- PtCl₂[(S)-Np,Np-ProNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz), δ 1,44 (m); 1,80 (m); 2,11 (m); 2,58 (m); 2,84-3,45 (m); 3,81 (m); 4,05 (dd; J: 11,7 Hz; J: 14,8 Hz); 4,47 (dd; J: 6,8 Hz; J: 14,9 Hz); 4,64 (dd; J: 5,5 Hz; J: 16,3 Hz); 5,47 (s); 5,47 (d; J(H-Pt): 67 Hz); 7,20-8,12 (m; naphthyl)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz), δ 26,91 (d; J: 5 Hz); 28,8 (s); 34,88 (s); 48,47 (s); 60,04 (s); 71,34 (d; J: 7 Hz); 101,29 (s); 101,29 (d; J(C-Pt): 152 Hz); 123,45-134,83 (m; naphthyl)

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 59,8 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 8,1 Hz); 59,8 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 8,1 Hz; J(P_N-Pt): 4069 Hz); 99,06 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 8,1 Hz); 99,06 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 8,1 Hz; J(P_O-Pt): 3984 Hz)

- PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-oxo-5-ProNOP]

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 50,46 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 13,8 Hz); 50,46 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 13,8 Hz; J(P_N-Pt): 4108 Hz); 80,77 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 13,8 Hz); 80,77 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 13,8 Hz; J(P_O-Pt): 3814 Hz)

- PtCl[(*S*)-Ph,Ph-oxo-5-ProNOP][SnCl₃, 2H₂O]

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 59,56 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 15,8 Hz); 59,56 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 15,8 Hz; J(P_N-Pt): 3301 Hz); 89,05 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 15,8 Hz); 89,05 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 15,8 Hz; J(P_O-Pt): 3784 Hz)

Après catalyse, ce complexe présente toujours les mêmes caractéristiques RMN ³¹P. Aucune valeur n'a été modifiée.

- PtCl₂[(*S*)-Cp,Cp-oxo-5-ProNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz), δ 1,51-2,45 (m; 36H); 2,69(m;1H); 2,88 (quint; d; 1H; J(d): 2,3 Hz; J(quiNT): 9,5 Hz); 3,02 (dd; 1H; J: 4,9 Hz; J: 7,3 Hz); 3,33 (sext.; 1H; J: 8,9 Hz); 3,72 (m; 1H); 4,18 (m; 1H); 4,36 (m; 1H)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz), δ 25,50-32,65 (m); 39,74-42,92 (m); 46,77 (s); 59,13 (s); 69,44 (d; J: 5,6 Hz); 179,27 (s; C=O)

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 72,28 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 4,1 Hz); 72,28 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 4,1 Hz; J(P_N-Pt): 4030 Hz); 121,01 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 4,1 Hz); 121,01 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 4,1 Hz; J(P-P): 3943 Hz)

- PtCl₂[(*S*)-Cy,Cy-oxo-5-ProNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz), δ 1,10-1,87 (m); 2,27 (m); 2,47 (m); 2,76 (m); 3,30 (td; 1H; J(d): 2,1 Hz; J(t): 11,8 Hz); 3,39 (qd; 1H; J(d): 2,8 Hz; J(q): 11,8 Hz); 3,74 (m; 1H); 4,22 (m; 1H); 4,53 (m; 1H)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz), δ 26,39-32,40 (m); 35,46 (d; J: 35 Hz); 40,83-42,91 (m); 58,90 (s); 69,79 (d; J: 7,5 Hz); 178,64 (d; J: 4,4 Hz)

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 83,93 (d; 2/3P_N; ²J(P-P): 6,9 Hz); 83,93 (dd; 1/3P_N; ²J(P-P): 6,9 Hz; J(P_N-Pt): 4104 Hz); 112,36 (d; 2/3P_O; ²J(P-P): 6,9 Hz); 112,36 (dd; 1/3P_O; ²J(P-P): 6,9 Hz; J(P_O-Pt): 3785 Hz)

- PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-IndoNOP]

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400,1 Mhz), δ 2,26 (s); 2,42 (s); 2,58 (m); 3,28 (td; J_d: 11,6 Hz; J_t: 3 Hz); 3,47 (dd; J: 10 Hz; J: 16,5 Hz); 6,6-7,9 (m)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz), δ 28,8 (s); 31,9 (d; J: 4,5 Hz); 69,7 (s); 101,3 (s); 115,4 (s); 122,2 (s); 126,4 (s); 127,7 (s); 128,5-135,4 (m)

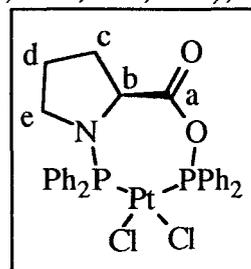
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 46,87 (d; $2/3\text{P}_\text{N}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 14,8 Hz); 46,87 (dd; $1/3\text{P}_\text{N}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 14,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{N-Pt})$: 4087 Hz); 79,43 (d; $2/3\text{P}_\text{O}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 14,8 Hz); 79,43 (dd; $1/3\text{P}_\text{O}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 14,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{O-Pt})$: 3871 Hz)

☛ *Les complexes PtCl₂(AMPCP)*

- PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-ProliNOP]

RMN ^1H (CD_2Cl_2 ; 400,1 Mhz), δ 2,31-2,75 (m; 6H); 5,61 (dd; 1H; J: 5,5 Hz; J: 7,5 Hz); 7,17-7,90 (m; Ph)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100,6 Mhz), δ 27,08 (d; d; J: 4,4 Hz); 28,09 (d; c; J: 5,8 Hz); 49,83 (s; e); 64,77 (m; b); 127,80-134,91 (m; Ar); 165,95 (d; a; J: 6,0 Hz)



RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 53,00 (d; P_N ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz); 53,00 (dd; P_N ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{N-Pt})$: 3871 Hz); 91,42 (d; P_O ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz); 91,42 (dd; P_O ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{O-Pt})$: 4014 Hz)

Anal. calculé pour $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$; C 46,5; H 3,63; N 1,87; Trouvé: C 45,9; H 3,90; N 1,73

- PtCl₂[(*S*)-Cy,Cy-ProliNOP]

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 74,9 (P_N ; $2/3\text{P}$); 74,9 (d; P_N ; $1/3\text{P}$; $\text{J}(\text{P}_\text{N-Pt})$: 3990 Hz); 124,1 (P_O ; $2/3\text{P}$); 124,1 (d; P_O ; $1/3\text{P}$; $\text{J}(\text{P}_\text{O-Pt})$: 3976 Hz)

- PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-oxo-5-ProliNOP]

RMN ^1H (CD_2Cl_2 ; 400 Mhz), δ 1,96-2,74 (m; 4H); 5,60 (dd; 1H; J: 5,6 Hz; J: 7,5 Hz); 7,00-7,89 (m; Ar)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100,6 Mhz), δ 23,08 (d; J: 5 Hz); 32,29 (s); 64,72 (m); 164,44 (d; O=C-OP; J: 5 Hz); 176,11 (d; O=C-NP; J: 3 Hz)

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 50,70 (d; P_N ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz); 50,70 (dd; P_N ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{N-Pt})$: 3938 Hz); 92,88 (d; P_O ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz); 92,88 (dd; P_O ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 11,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{O-Pt})$: 3883 Hz)

Anal. calculé pour $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pt}$; C 45,6; H 3,30; N 1,83; Trouvé: C 45,2; H 3,30; N 1,74

- PtCl₂[(*S*)-Ph,Ph-IndoliNOP]

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 49,67 (d; P_N ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 12,8 Hz); 49,67 (dd; P_N ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 12,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{N-Pt})$: 3918 Hz); 91,91 (d; P_O ; $2/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 12,8 Hz); 91,91 (dd; P_O ; $1/3\text{P}$; $^2\text{J}(\text{P-P})$: 12,8 Hz; $\text{J}(\text{P}_\text{O-Pt})$: 3933 Hz)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100 Mhz), δ 31,5 (d; J: 35 Hz); 46,7 (s); 123,4-135,0 ; 164,9 (s, CO)

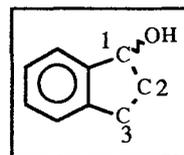
⇨ Complexes et ligands issus du 1-indanol

☞ Les précurseurs des ligands

- (*R*)- & (*S*)-1-indanol

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 20 Mhz) δ 30,2 (C_2); 36,4 (C_3); 76,7 ($\text{C}_1\text{-OH}$); 124,5; 125,2; 126,9; 128,6; 143,8; 145,2

RMN ^1H (CDCl_3 ; 80 Mhz) δ 1,9-3,0 (m; 4H); 5,2 (m; 1H); 7,2-7,4 (m; 4H)



- (*Cis,R*)- & (*Cis,S*)-(η^6 -indanol)- $\text{Cr}(\text{CO})_3$

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100,6 Mhz) δ 28,9 (C_2); 35,4 (C_3); 74,8 ($\text{C}_1\text{-OH}$); 88,7; 90,1; 91,7; 96,0; 116,5; 117,6; 234,2 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$)

RMN ^1H (CD_2Cl_2 ; 400 Mhz) δ 1,68 (m; 1H); 1,78 (d; 1H; J: 9,7 Hz); 2,04 (s; 1H); 2,39 (m; 1H); 2,62 (m; 2H); 4,96 (q; J: 7,8 Hz); 5,10 (t; J: 6,2 Hz); 5,23 (m); 5,40 (t; J: 6,2 Hz); 5,62 (d; J: 6,3 Hz)

S, Masse z/e 270 (M^+ ; 10%); 252 ($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$; 1,3%); 242 ($\text{M}^+\text{-CO}$; 0,1%); 214 ($\text{M}^+\text{-2CO}$; 1,5%); 186 ($\text{M}^+\text{-3CO}$; 15,5%); 168 (12%); 133 (69%); 115 (38%); 104 (21%); 52 (Cr^+ ; 100%)

- (*Trans,R*)- & (*Trans,S*)-(η^6 -indanol)- $\text{Cr}(\text{CO})_3$

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100,6 Mhz) δ 30,2 (C_2); 34,5 (C_3); 75,9 ($\text{C}_1\text{-OH}$); 90,5; 91,9; 92,6; 94,9; 112,7; 116,4 (Ar); 233,8 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$)

RMN ^1H (CD_2Cl_2 ; 400 Mhz) δ 1,89 (m); 2,03 (s); 2,25 (m); 2,58 (m); 3,02 (m); 4,87 (s); 5,16 (m); 5,23 (s); 5,38 (dd; J: 5,8 Hz; J: 17,2 Hz); 5,60 (d; J: 5,6 Hz)

S, Masse z/e 252 ($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$; 9%); 196 ($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}\text{-2CO}$; 6%); 168 ($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}\text{-3CO}$; 22%); 115 (10%); 52 (Cr^+ ; 100%)

☛ Les ligands issus de l'indanol

- (*R*)- & (*S*)-Ph,Ph-IndanOP

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 32,442 Mhz), δ 110,1 (P_O)

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 20 Mhz) δ 29,8 (s); 34,2 (d; J_{CP} : 8,5 Hz); 8,0 (d; J_{CP} : .. Hz); 124,5-130,5 (Ar)

- (*cis,R*)- ou (*cis,S*)-Ph,Ph-(η^6 -IndanOP)-Cr(CO)₃]

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 118,1 (P_O)

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 29,0 (C₂); 33,8 (C₃); 82,25 (d; C₁; ²J_{CP}: 23 Hz); Ar(CO)₃: 88,6; 90,0; 91,0; 95,1; 115,1; 115,4 (³J: 7,7 Hz); 129,1-136,2 (-PPh₂); 234,0 (Cr(CO)₃)

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400 Mhz) δ 1,86 (m); 2,27 (m); 2,58 (m); 5,00 (t; ArCr(CO)₃; J: 6,5 Hz); 5,22 (m; ArCr(CO)₃); 5,31 (m; ArCr(CO)₃); 7,16-7,59 (-PPh₂)

- (*Trans,R*)- ou (*Trans,S*)-Ph,Ph-(η^6 -IndaNOP)-Cr(CO)₃

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 119,4 (P_O)

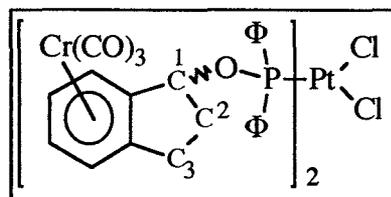
☛ Complexes du Platine

- PtCl₂[(*R*)- ou (*S*)-Ph,Ph-IndanOP]₂

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 77,9 (s; P_O; 2/3P); 77,9 (d; P_O; 1/3P; ¹J(P_O-Pt): 4180 Hz)

- PtCl₂[(*cis,R*)- ou (*cis,S*)-Ph,Ph-(η^6 -IndaNOP)-Cr(CO)₃]₂

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 79,9 (s; P_O; 2/3P); 79,9 (d; P_O; 1/3P; ¹J(P_O-Pt): 3980 Hz)



RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 28,8 (C₂); 33,9 (C₃); 83,3 (C₁); ArCr(CO)₃: 88,7; 90,1; 91,6; 95,5; 113,5; 115,6; 128,2-137,3 (PPh₂); 234,0 (Cr(CO)₃)

RMN ¹H (CD₂Cl₂; 400 Mhz) δ 2,26 (s; 3H); 2,62-2,96 (m; 2H); ArCr(CO)₃ (4H): 5,07 (t; J: 6,0 Hz); 5,22 (m); 5,28 (d; J: 6,2 Hz); 5,39 (t; J: 6,0 Hz); 5,47 (s); 5,59 (d; J: 6,3 Hz); 6,92-7,77 (m; PPh₂; 10H)

- PtCl₂[(*Trans,R*)- ou (*Trans,S*)-Ph,Ph-(η^6 -IndanOP)-Cr(CO)₃]₂

RMN ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂; 32,442 Mhz), δ 80,8 (s; P_O; 2/3P); 80,8 (d; P_O; 1/3P; ¹J(P_O-Pt): 3970 Hz)

⇔ Composés issus de l'acide (*S*)-2-indoline carboxylique

- (*S*)-acide-2-indoline carboxylique

RMN ¹³C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 171,0 (O=C-OH),

RMN ¹H (DMSO; 60 Mhz) δ 3,21 (m; 2H); 4,29 (dd; J: 7,4 Hz; J: 9,1 Hz; 1H); 6,3-7,1 (m; Ar; 4H)

- (*S*)-2-Indoline-carboxylate de méthyle

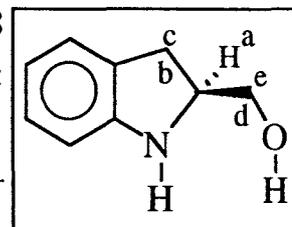
RMN 1H (CD₂Cl₂; 400 Mhz) δ 3,25 (dd; c; 1H); 3,58 (dd; b; 1H); 5,04 (dd; a; 1H); (J_{ab}: 9,4 Hz; J_{ac}: 5,2 Hz; J_{bc}: 16,4 Hz); 3,70 (s; COOMe; 3H); 7,17-7,33 (m; Ar; 3H); 7,64 (d; Ar; 1H; J: 7,8 Hz)

RMN ^{13}C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 34,0 (Ar-CH₂); 54,4 (-COOMe); 60,5 (CH-N); 121,3; 126,3; 129,5; 130,5; 133,8; 136,3; 169,7 (O=C-O)

S, Masse z/e 177 (M⁺; 100%); 117 (M⁺-HCO₂Me; 95%); 91 (80%)

- (S)-2-hydroxyméthylindoline

RMN 1H (CD₂Cl₂; 400 Mhz) δ 2,63 (dd; b; 1H; J_{ba}: 7,8 Hz; J_{bc}: 15,7 Hz); 2,94 (dd; c; 1H; J_{ca}: 9,2 Hz; J_{cb}: 15,8 Hz); 3,39 (dd; d; 1H; J_{da}: 6,8 Hz; J_{de}: 10,7 Hz); 3,52 (dd; e; 1H; J_{ea}: 3,7 Hz; J_{ed}: 10,8 Hz); 3,84 (m; a; 1H); 6,48 (d; Ar; J: 7,8 Hz); 6,57 (t; Ar; J: 7,3 Hz); 6,87 (t; Ar; J: 7,6 Hz); 6,94 (d; Ar; J: 7,5 Hz)

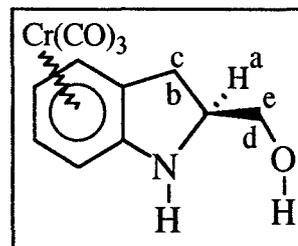


RMN ^{13}C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 32,7 (Ph-CH₂-); 61,3 (>CH-N<); 66,0 (-CH₂-OH); 110,5; 119,6; 125,5; 128,0; 129,6; 151,4

S, Masse z/e 149 (M⁺; 44%); 118 (M⁺-CH₂OH; 100%); 117 (M⁺-CH₃OH; 59%); 91 (61%)

- (trans+Cis)-(S)-2-Hydroxyméthyl-(η^6 -indoline)-Cr(CO)₃

RMN 1H (CD₂Cl₂; 400 Mhz) δ 1,74 (1H); 2,70 (m; 2H); 3,46 (dd; 1H; J: 5,3 Hz; J: 11,1 Hz); 3,67 (dd; 1H; J: 2,2 Hz; J: 11,0 Hz); 3,87 (m; 1H); 4,02 (s; 1H); 4,75 (t; ArCr(CO)₃; 1H; J: 6,2 Hz); 4,89 (d; ArCr(CO)₃; 1H; J: 6,6 Hz); 5,30 (t; ArCr(CO)₃; 1H; J: 6,3 Hz); 5,54 (d; ArCr(CO)₃; 1H; J: 6,4 Hz)



S, Masse z/e 285 (M⁺; 51%); 257 (M⁺-CO; 1%); 229 (M⁺-2CO; 25%); 202 (39%); 201 (M⁺-3CO; 100%); 184 (20%); 183 (M⁺-3CO-H₂O; 73%); 149 (M⁺-Cr(CO)₃; 39%); 130 (97%); 118 (99%); 117 (M⁺-Cr(CO)₃-CH₂OH; 95%); 91 (99%)

- (cis,S)-2-Hydroxyméthyl-(η^6 -indoline)-Cr(CO)₃

RMN ^{13}C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 29,86; 60,00; 63,34; 73,25 (Ph-Cr(CO)₃); 83,71 (Ph-Cr(CO)₃); 92,92 (Ph-Cr(CO)₃); 94,49 (Ph-Cr(CO)₃); 97,92 (Ph-Cr(CO)₃); 133,31 (PhCr(CO)₃); 234,23 (Cr(CO)₃)

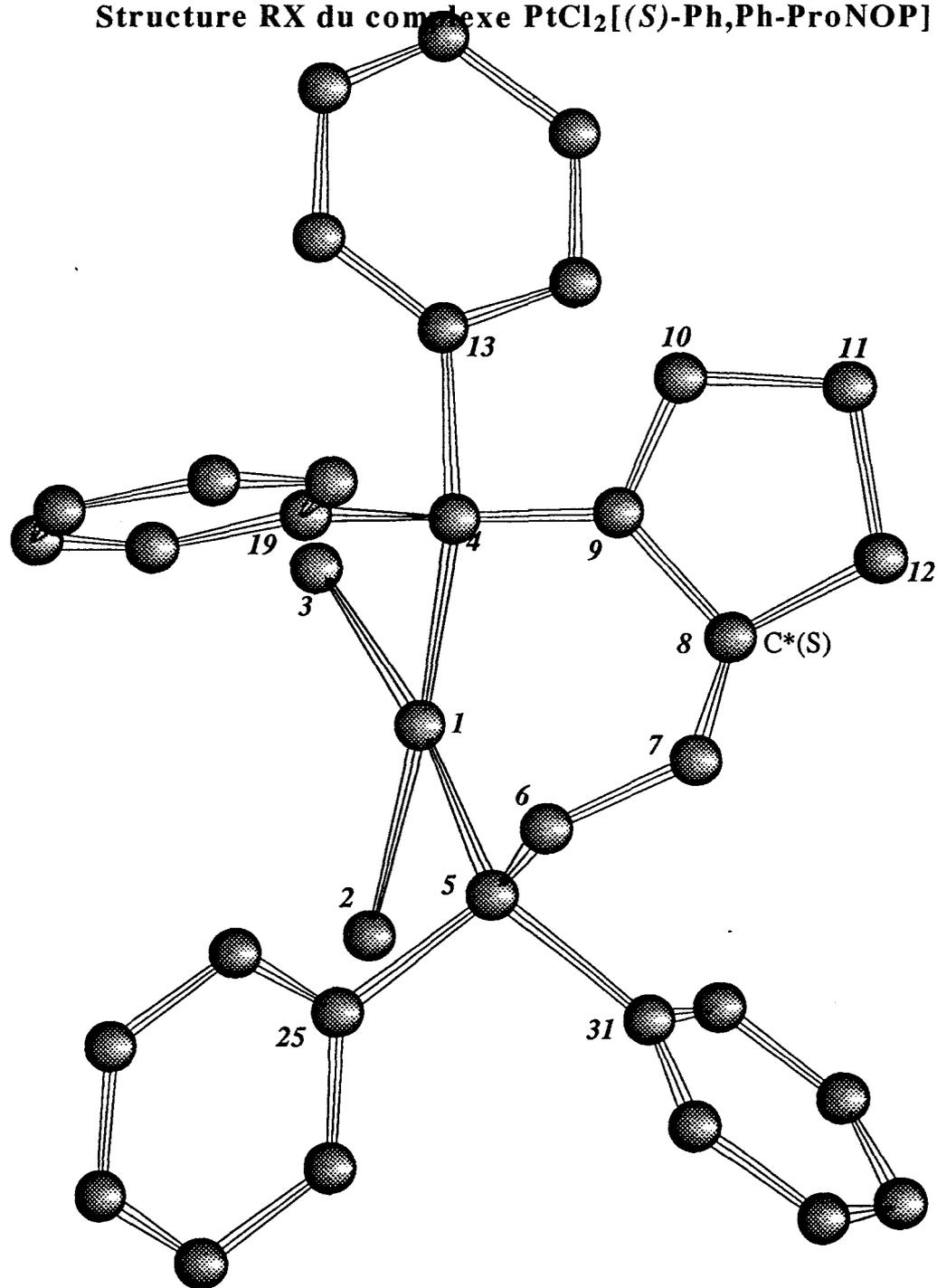
- (trans,S)-2-Hydroxyméthyl-(η^6 -indoline)-Cr(CO)₃

RMN ^{13}C (CD₂Cl₂; 100,6 Mhz) δ 29,86; 58,05; 62,75; 73,36 (Ph-Cr(CO)₃); 83,49 (Ph-Cr(CO)₃); 93,62 (Ph-Cr(CO)₃); 94,55 (Ph-Cr(CO)₃); 96,40 (Ph-Cr(CO)₃); 133,38 (Ph-Cr(CO)₃); 234,75 (Cr(CO)₃)

ANNEXES

- **Structure RX du complexe $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Ph-ProNOP}]$**
- **Structure RX du complexe $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Cy-ProNOP}]$**

Structure RX du complexe $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Ph-ProNOP}]$



Les principales distances interatomiques, les angles de liaisons et les coordonnées atomiques sont présentés dans le chapitre Publication.

Structure RX du complexe PtCl₂[(*S*)-Ph,Cy-ProNOP]

Données cristallographiques:

C₂₉H₄₁Cl₂NOP₂Pt ; M = 745,57 ; a = 15,633 ; b = 19,920 ; c = 9,672 Å ; V = 2974 Å³
 F(000) = 1440 ; μ (Mo-Kα) = 50,33 cm⁻¹ ; 5940 réflexions ; R = 0,036 ; Rw = 0,042

Table 1 : Principales distances interatomiques (Å)

Pt-Cl1	2,372(3)
Pt-Cl2	2,347(3)
Pt-P1	2,232(3)
Pt-P2	2,215(2)
P1-N1	1,685(10)
C1-N1	1,432(21)
C4-N1	1,471(14)
C5-O1	1,431(15)
P2-O1	1,614(8)

Table 2 : Angles de liaisons (°)

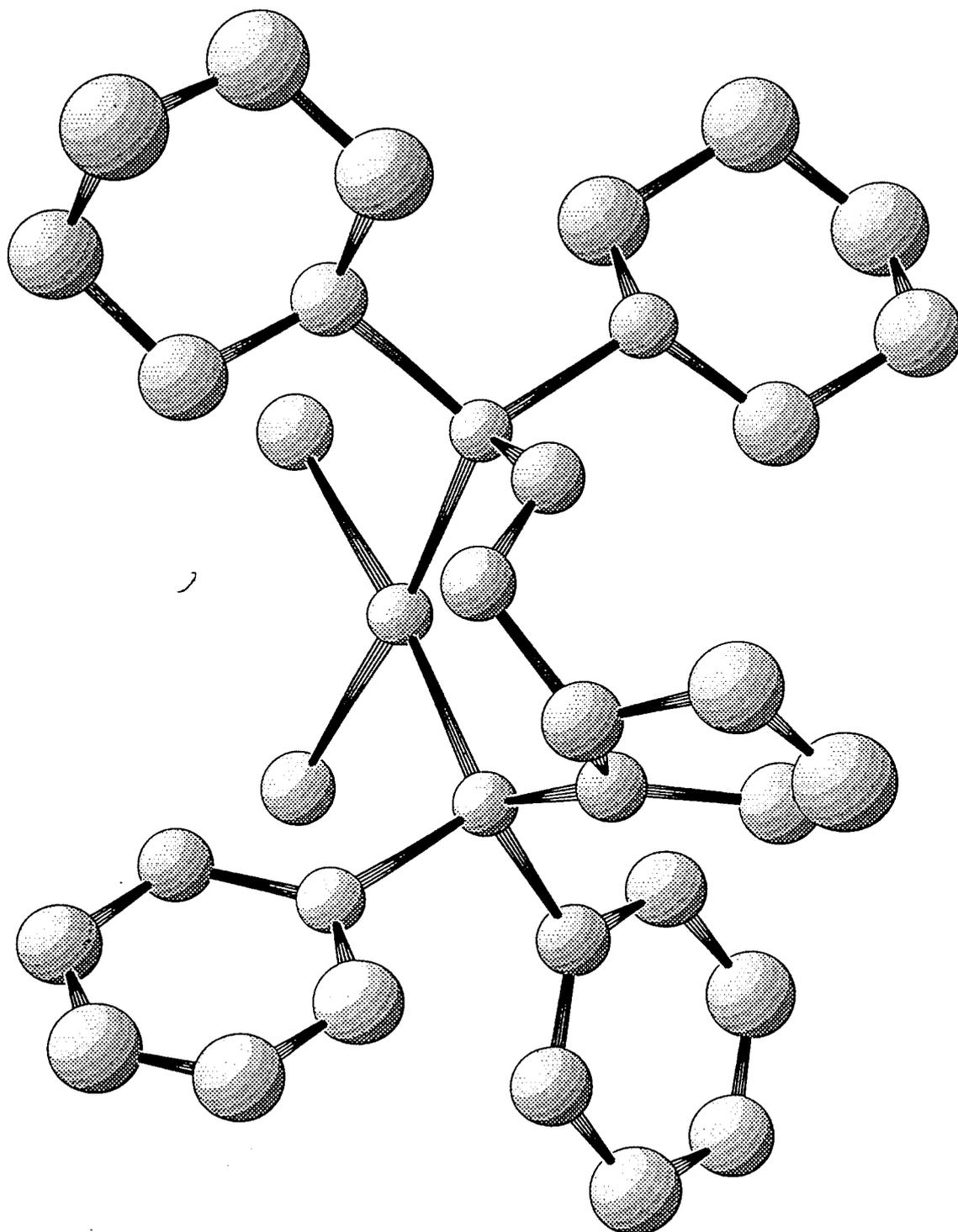
Cl2-Pt-Cl1	88,0(1)
P1-Pt-Cl1	174,9(1)
P1-Pt-Cl2	88,7
P2-Pt-Cl1	84,3(1)
P2-Pt-Cl2	171,4(1)
P1-Pt-P2	99,2(0,1)
N1- P1-Pt	121,5(4)
C1-N1-P1	123,4(9)
C4-N1-P1	123,1(8)
C4-N1-C1	111,4(10)
C5-P2-O1	117,5(7)
Pt-P2-O1	118,5(3)

Table 3 : Coordonnées atomiques

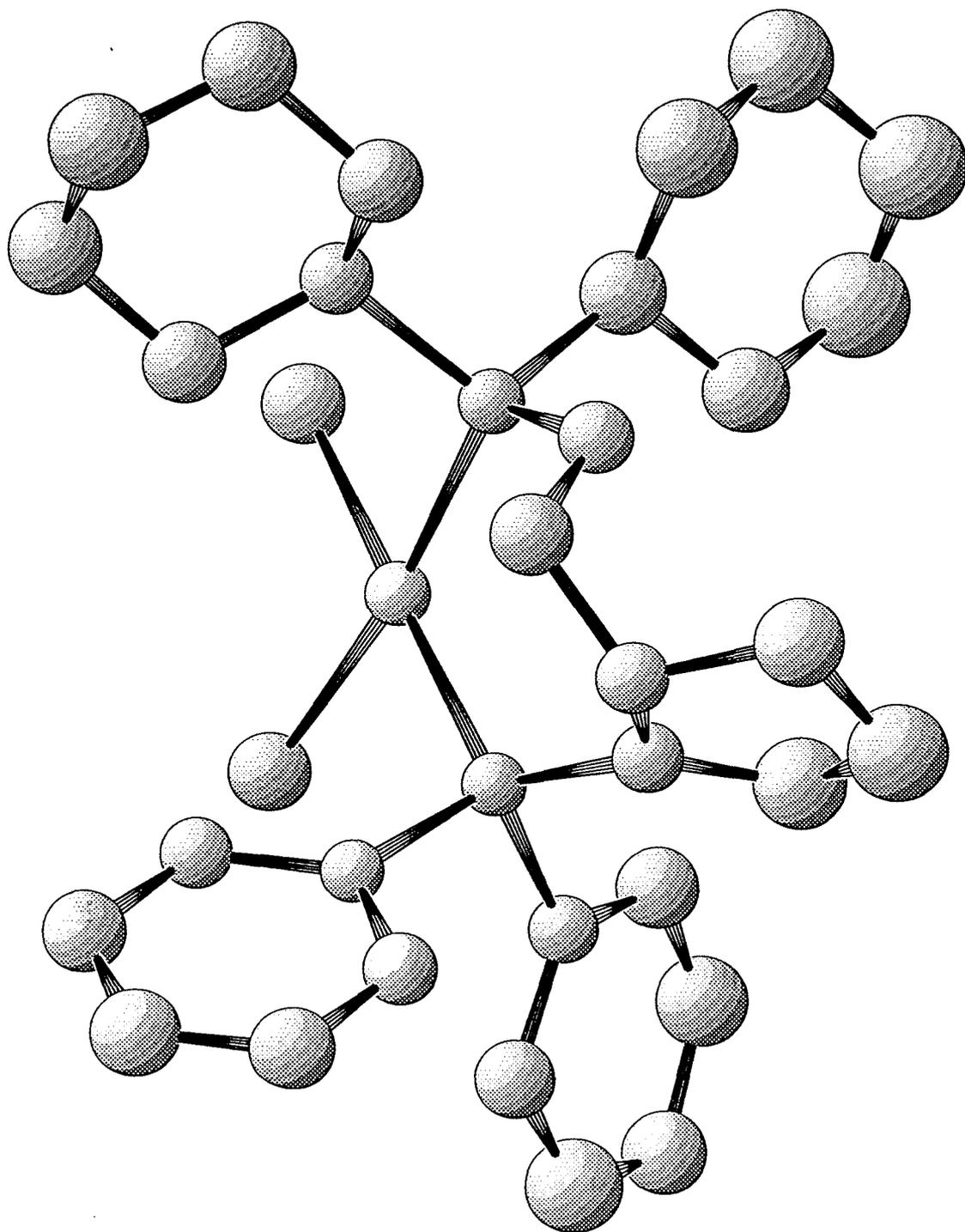
atome	x / a	y / b	z / c
Pt	0,8423	0,5000	0,8871
Cl(1)	0,8809	0,5173	0,6624
Cl(2)	0,2989	0,0336	0,2067
P(1)	0,7960	0,4784	0,0892
N(1)	0,1463	0,9299	0,7869
C(1)	0,8444	0,3585	0,2191
C(2)	0,9028	0,3405	0,3566
C(3)	0,9756	0,3914	0,3650
C(4)	0,9339	0,4526	0,3013
C(5)	0,9819	0,4928	0,2204
O(1)	0,9852	0,9527	0,8910
P(2)	0,9817	0,4776	0,9507

atome	x / a	y / b	z / c
C(7)	0,6869	0,3793	0,9662
C(8)	0,6084	0,3451	0,9342
C(9)	0,4636	0,8665	0,0092
C(10)	0,5429	0,4222	0,0793
C(11)	0,6214	0,4564	0,1113
C(6)	0,3066	0,9349	0,9453
C(13)	0,1399	0,6484	0,0095
C(14)	0,8056	0,1078	0,0328
C(15)	0,1555	0,6737	0,9767
C(16)	0,0604	0,6738	0,8999
C(17)	0,0043	0,6168	0,9383
C(12)	0,0488	0,5500	0,9227
C(19)	0,7658	0,6152	0,1176
C(20)	0,2561	0,1714	0,8094
C(21)	0,7324	0,6653	0,3301
C(22)	0,6428	0,6030	0,3967
C(23)	0,7647	0,5468	0,3236
C(18)	0,7762	0,5529	0,1841
C(24)	0,0147	0,4098	0,8520
C(25)	0,9574	0,3483	0,8655
C(26)	0,9773	0,2915	0,7723
C(27)	0,0667	0,2752	0,7833
C(28)	0,1215	0,3335	0,7682
C(29)	0,8904	0,8906	0,1323

Structure du complexe : $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Cy-ProNOP}]$, molécule 1



Structure du complexe : $\text{PtCl}_2[(S)\text{-Ph,Cy-ProNOP}]$, molécule 2



PUBLICATIONS

Platinum(II) Aminophosphine- and Amidophosphine-Phosphinite Complexes: Synthesis, Structure, and Use in Catalytic Asymmetric Hydroformylation of Styrene. Crystal Structure of [(S)-1-(Diphenylphosphino)-2-(((diphenylphosphino)oxy)methyl)pyrrolidine]dichloroplatinum(II)

Saïd Naïli, Jean-François Carpentier, Francine Agbossou, and André Mortreux*

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Groupe de Chimie Organique Appliquée, URA CNRS 402, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Guy Nowogrocki and Jean-Pierre Wignacourt

Laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie du Solide, URA CNRS 452, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received July 19, 1994[®]

The optically active complexes [PtCl₂(AMPP)] (2a-g; AMPP = aminophosphine- and amidophosphine-phosphinite chelates derived from (S)-2-(hydroxymethyl)pyrrolidine and (S)-2-(hydroxymethyl)-5-pyrrolidinone) have been prepared in high yields from the corresponding ligands (1a-g) and Pt(COD)Cl₂ (COD = 1,5-cyclooctadiene). The structure of [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] ([{(S)-1-(diphenylphosphino)-2-(((diphenylphosphino)oxy)methyl)pyrrolidine]dichloroplatinum(II), (2a)) has been determined. The compound crystallizes in the orthorhombic space group P2₁2₁2₁ with *a* = 10.933(6) Å, *b* = 15.646(10) Å, *c* = 16.512(4) Å, and *Z* = 4. The platinum atom has a *cis* square-planar coordination, with angular distortions due to steric factors. ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR spectra of the complexes are also reported. Complexes 2a-g in combination with SnCl₂·2H₂O catalyze the asymmetric hydroformylation of styrene into (S)-2-phenylpropanal with quite slow catalytic rates (100 turnovers in 15–200 h). Various branched/normal (*b/n*) ratios (0.4–0.8) and enantiomeric excess (*ee*) values (40–56%) were obtained. The results suggest that the catalytic activity of the [PtCl₂(AMPP)] complexes is mainly affected by the aminophosphine moiety of the ligand (highest catalytic activities observed with *N*-diphenylphosphino substituents), whereas the enantioselectivity depends on the nature of the phosphinite part (best optical yields observed with (dicyclohexylphosphino)oxy substituents).

Introduction

Catalytic asymmetric hydroformylation of olefins is a process of great interest for the preparation of enantiomerically pure aldehydes, useful as building blocks for the synthesis of many biologically active compounds.¹ Platinum-tin and rhodium catalysts modified by chiral phosphines and diphosphines have been mostly used as the catalysts.^{1,2} In spite of relatively high enantioselectivities, platinum-tin based catalysts exhibit several disadvantages, mainly low reaction rates and poor

branched to normal regioselectivities for the desired chiral products. In contrast, until recently, rhodium based systems showed good catalytic activities and regioselectivities but suffered from relatively poor enantioselectivities. This last point has been greatly improved by the use of new chiral phosphine-phosphite³ and binucleating tetraphosphine ligands.⁴

We have extensively studied the synthesis and the catalytic applications of easily accessible ligands, the aminophosphine-phosphinites (abbreviated AMPP). Their high efficiency in transition metal complex catalyzed asymmetric processes such as hydrogenation of dehydroamino acids⁵ and activated keto compounds⁶ over rhodium- and ruthenium-based catalysts, and the

* Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, XXXXXXXX YY, ZZZZ.

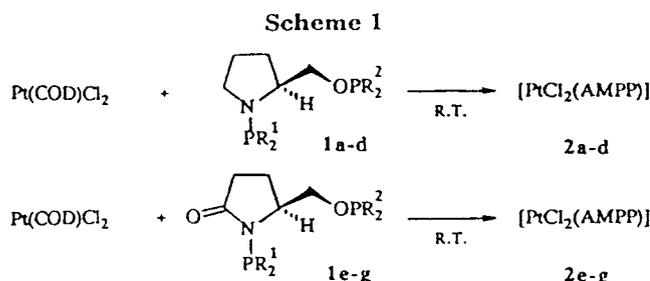
(1) For recent reviews, see: (a) Botteghi, C.; Paganelli, S.; Schionato, A.; Marchetti, M. *Chirality* 1991, 355. (b) Stille, J. K. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Semmelhack, M. F., Eds.; Pergamon Press: Oxford, England, 1991; p 927. (c) Consiglio, G. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ojima, I., Ed.; VCH: New York, 1993; p 273. (d) Noyori, R. In *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1994; p 162.

(2) (a) Consiglio, G.; Pino, P. *Top. Curr. Chem.* 1982, 105, 77. (b) Parrinello, G.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7122. (c) Gladioli, S.; Pinna, L. *Tetrahedron: Asymmetry* 1990, 1, 693. (d) Stille, J. K.; Su, H.; Brecht, P.; Parrinello, G.; Hegedus, L. S. *Organometallics* 1991, 10, 1183. (e) Consiglio, G.; Nefkens, S. C. A.; Borer, A. *Organometallics* 1991, 10, 2046. (f) Toth, I.; Guo, I.; Hanson, B. E. *Organometallics* 1993, 12, 848. (g) Kollar, L.; Kegl, T.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* 1993, 453, 155.

(3) (a) Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1993. (b) Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 395. (c) Higashizima, T.; Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 2023.

(4) Stanley, G. G. Abstracts of Papers Presented at the 15th Conference on Catalysis of Organic Reactions, Phoenix, AZ, May 2–5, 1994.

(5) (a) Cesarotti, E.; Chiesa, A.; Ciani, G.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* 1983, 251, 79. (b) Pracejus, G.; Pracejus, H. *J. Mol. Catal.* 1984, 24, 227. (c) Karim, A.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Organomet. Chem.* 1986, 312, 375. (d) Pavlov, V. A.; Klabunovskii, E. I.; Struchkov, Y. T.; Voloboev, A. A.; Yanovsky, A. I. *J. Mol. Catal.* 1988, 44, 217.



1 - 2	R ¹	R ²
a	Phenyl	Phenyl
b	Cyclohexyl	Phenyl
c	Phenyl	Cyclohexyl
d	Cyclohexyl	Cyclohexyl
e	Phenyl	Phenyl
f	Cyclohexyl	Cyclohexyl
g	Cyclopentyl	Cyclopentyl

formation of carbon-carbon bonds during nickel-⁷ and palladium-catalyzed⁸ coupling reactions has been reported. These ligands have also proven their ability for the asymmetric hydroformylation of styrene on rhodium and platinum-tin catalytic systems.⁹ Thus, we sought to extend our studies to other AMPP ligands. Here, we wish to report the synthesis and the characterization of platinum(II) complexes chelated by aminophosphine- and amidophosphine-phosphinite ligands derived from (*S*)-proline and (*S*)-pyroglutamic acid. The catalytic properties of these compounds have been evaluated in the asymmetric hydroformylation of styrene.

Results and Discussion

Synthesis and Characterization. The complexes [PtCl₂(AMPP)] (2a-g; AMPP = aminophosphine- and amidophosphine-phosphinites derived from (*S*)-2-(hydroxymethyl)pyrrolidine and (*S*)-2-(hydroxymethyl)-5-pyrrolidinone) were prepared through reaction of Pt(COD)Cl₂ and the corresponding ligand (1a-g) (Scheme 1).

All the reactions proceeded very readily at room temperature and were almost quantitative. When acetone was used as solvent, a white precipitate of complexes 2a-g was gradually formed, whereas in dichloromethane, the solution usually remained homogeneous. In both solvents, no side products were detected by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy of the crude reaction mixture (see below). In contrast to the free ligands, which are quite air sensitive,¹⁰ complexes 2a-g are stable off-white solids and can be stored in air over long periods of time. Moreover, in solution, with care-

fully degassed mixtures, we observed only a slow decomposition of the complexes due to the formation of phosphine oxides, thus indicating a strong coordination of the ligands to the platinum moiety.

The new complexes 2a-g have been characterized by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy (Table 1). A typical spectrum of [PtCl₂(*S*)-Ph,Ph-ProNOP] (2a) is illustrated in Figure 1. The ³¹P{¹H} NMR spectrum of the free ligand (*S*)-Ph,Ph-ProNOP (1a) consists of two singlets at δ 46.1 and 113.7 ppm, assigned to the diphenylphosphino groups coordinated to nitrogen and oxygen, respectively.¹¹ In the platinum complex 2a (Figure 1), the -NPPH₂ and -OPPH₂ resonances consist of two sets of doublets of similar intensity due to coupling between the two phosphorus atoms (²J(P,P) = 13.8 Hz) and two doublets of doublets constituting the ¹⁹⁵Pt satellites (*J*(Pt,P(N)) = 4026 Hz, *J*(Pt,P(O)) = 3956 Hz). The -NPPH₂ resonance is only 5.8 ppm upfield (δ 51.9 ppm) from that of the free ligand, whereas the -OPPH₂ signal shifted 32.2 ppm downfield (δ 81.5 ppm). Such chemical shift trends are observed for all the complexes. Nevertheless, this behavior is more pronounced with basic ligands, especially those where the phosphorus atom of the P(N) residue is substituted by cyclohexyl groups and, to a lesser extent, by cyclopentyl groups (compare ligands and complexes b, d, f, and g).

The 400 MHz ¹H NMR spectrum of 2a (see Experimental Section) is complex due to the presence of enantiotopic protons and of strongly coupled spin systems (¹H, ³¹P, ¹⁹⁵Pt). Nevertheless, the absence of overlapping multiplets allows an assignment of individual proton resonances on the basis of the literature,¹¹ and this reveals significant shifts of 2-H and 3-H of the coordinated ligand relative to free (*S*)-Ph,Ph-ProNOP.¹¹

Crystal Structure of 2a. Slow recrystallization from dichloromethane of the crude complex 2a afforded colorless crystals which proved to be suitable for X-ray investigation. Data were collected on a crystal of 2a, as summarized in Table 4. A view of the molecule is depicted in Figure 2, together with the numbering scheme adopted. Table 2 lists fractional atomic coordinates and Table 3 selected bond lengths, bond angles, and deviations from the mean plane Pt-Cl-Cl-P(N)-P(O). The coordination geometry of the platinum atom is close to square planar. The metal-phosphorus bonds (Pt-P(O) = 2.214(2) Å; Pt-P(N) = 2.238(2) Å) are similar to those found in the previously reported complexes containing the (*S*)-Ph,Ph-ProNOP moiety,^{5ad,8,12} except that the Pt-P(O) bond is somewhat shortened (2.214 Å in this complex vs. 2.242-2.303 Å in the literature). Both chlorine atoms are located at the same distances from Pt (Pt-Cl = 2.342(2) and 2.343(2) Å) with similar Cl-Pt-P angles (Cl-Pt-P(O) = 86.0(2)°; Cl-Pt-P(N) = 90.0(1)°), thus indicating that the two diphenylphosphino moieties induce almost the same hindrance on the square plane. Nevertheless, the orientation of the phenyl rings are different. Those bonded to P(O) are almost symmetrically disposed from each side of the mean square plane (out-of-plane dis-

(6) (a) Hatat, C.; Kokel, N.; Mortreux, A.; Petit, F. *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 4139. (b) Roucoux, A.; Agbossou, F.; Mortreux, A.; Petit, F. *Tetrahedron: Asymmetry* 1993, 4, 2279. (c) Hapiot, F.; Agbossou, F.; Mortreux, A. *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, 5, 515.

(7) (a) Buono, G.; Siv, C.; Peiffer, G.; Triantaphylides, C.; Denis, P.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1782. (b) Suisse, I.; Bricout, H.; Mortreux, A. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 413.

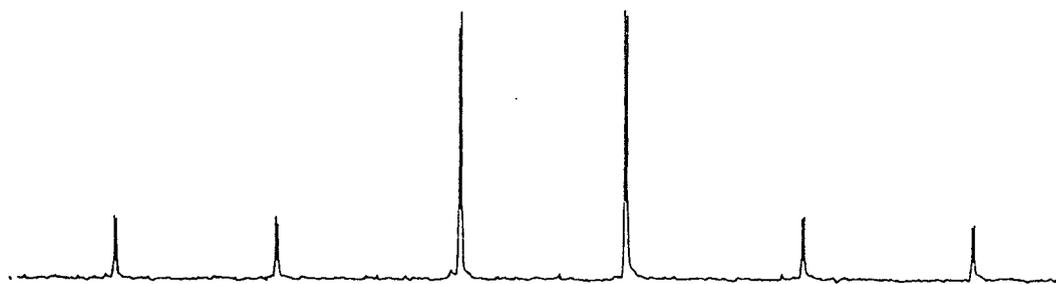
(8) Cesarotti, E.; Grassi, M.; Prati, L.; Demartin, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 2073.

(9) (a) Mutez, S.; Mortreux, A.; Petit, F. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 1911. (b) Pottier, Y.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Organomet. Chem.* 1989, 370, 333.

(10) All the ligands described are air-sensitive. Nevertheless, compounds 1a and 1e degrade slower than fully or partially alkylated ligands.

(11) Cesarotti, E.; Grassi, M.; Prati, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 161.

(12) (a) Cesarotti, E.; Prati, L.; Sironi, A.; Ciani, G.; White, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987, 1149. (b) Cesarotti, E.; Grassi, M.; Prati, L.; Demartin, F. *J. Organomet. Chem.* 1989, 370, 407. (c) Baldovino, C.; Cesarotti, E.; Prati, L.; Demartin, F. *Gazz. Chim. Ital.* 1992, 122, 475.

Figure 1. ³¹P{¹H} NMR spectrum of [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] (2a) (CD₂Cl₂, 32.4 MHz).Table 1. ³¹P{¹H} NMR Data (32.44 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) for Ligands 1a-g and Complexes 2a-g

ligand	δ(P(N)) (ppm)	δ(P(O)) (ppm)	complex	δ(P(N)) (ppm)	δ(P(O)) (ppm)	J(P-P) (Hz)	J(Pt-P(N)) (Hz)	J(Pt-P(O)) (Hz)
1a	46.1	113.7	2a	51.9	81.5	13.8	4026	3956
1b	53.9	113.4	2b	77.6	74.2	7.9	4140	3989
1c	46.6	147.7	2c	50.9	124.9	7.9	4137	3931
1d	53.9	146.5	2d	77.1	125.5	7.0	4060	3928
1e	37.7	117.6	2e	50.5	80.8	13.8	4108	3814
1f	58.8	151.0	2f	83.9	112.4	6.9	4104	3785
1g	59.7	146.1	2g	72.3	121.0	4.1	4030	3943

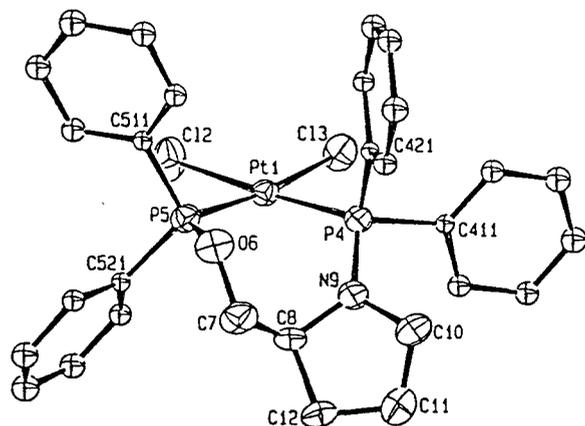


Figure 2. ORTEP drawing for complex 2a (50% probability ellipsoids).

placements -1.275 and 1.620 Å, respectively), whereas the phenyl rings bound to P(N) are unsymmetrically displaced (out-of-plane displacements -0.374 and 1.673 Å, respectively). An important widening of the P(N)–Pt–P(O) bond angle ($95.3(1)^\circ$) is observed, inducing by a common “reverse scissoring effect” the decrease of the trans Cl–Pt–Cl bond angle ($88.4(1)^\circ$). The increased P(N)–Pt–P(O) bond angle is ascribed to the rigidity of the seven-membered metallacycle fused with the proline cycle. This metallacycle is in a boat-type conformation, with the oxygen atom in the mean plane as usually observed in (S)-Ph,Ph-ProNOP complexes.^{5a,d,8,12}

Enantioselective Hydroformylation of Styrene. The aminophosphine–phosphinite complexes of platinum(II) 2a–g were used along with SnCl₂·2H₂O as a cocatalyst in the asymmetric hydroformylation of styrene. Reactions were carried out under classical reaction conditions (Table 5) to give a mixture of the branched (2-phenylpropanal) and the normal (3-phenylpropanal) regioisomers (Scheme 2). The branched to normal ratios (*b/n*) were generally low, the best result being obtained with complex 2e (0.8). As usually observed, ethylbenzene was formed along with the hydroformylation products during the course of the reaction. Nevertheless, this side reaction remained marginal, except with [PtCl₂((S)-Cp,Cp-oxoProNOP)] (2g), which gave 30% of ethylbenzene.¹³

Table 2. Atomic Coordinates for [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] (2a)

atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ²
Pt(1)	0.21195(2)	0.06481(2)	0.09579(2)	0.0278(1)
Cl(2)	0.0252(2)	0.1062(2)	0.1534(2)	0.0541(7)
Cl(3)	0.3109(2)	0.1570(1)	0.1864(1)	0.0449(5)
P(4)	0.3935(2)	0.0223(1)	0.0477(1)	0.0313(5)
P(5)	0.1034(2)	-0.0276(1)	0.0241(1)	0.0336(5)
O(6)	0.1783(6)	-0.0897(3)	-0.0357(4)	0.043(2)
C(7)	0.2241(9)	-0.0592(6)	-0.1137(5)	0.045(2)
C(8)	0.2945(8)	0.0224(5)	-0.1065(4)	0.037(2)
N(9)	0.3999(5)	0.0147(5)	-0.0514(4)	0.041(1)
C(10)	0.5139(9)	0.0039(8)	-0.988(7)	0.056(3)
C(11)	0.4871(9)	0.0571(9)	-0.1750(7)	0.068(3)
C(12)	0.3511(9)	0.0493(8)	-0.1909(5)	0.051(3)
C(411)	0.5261(8)	0.0896(5)	0.0712(5)	0.038(2)
C(412)	0.5408(9)	0.1613(7)	0.0225(7)	0.055(3)
C(413)	0.647(1)	0.2138(7)	0.0366(7)	0.062(3)
C(414)	0.729(1)	0.1921(8)	0.0963(8)	0.070(4)
C(415)	0.711(1)	0.1208(8)	0.1432(8)	0.077(4)
C(416)	0.6076(9)	0.0681(7)	0.1308(7)	0.059(2)
C(421)	0.4312(7)	-0.0797(4)	0.0925(5)	0.037(2)
C(422)	0.479(1)	-0.1460(7)	0.0502(7)	0.062(3)
C(423)	0.509(1)	-0.2225(8)	0.0871(8)	0.071(4)
C(424)	0.491(1)	-0.2350(8)	0.1680(7)	0.060(3)
C(425)	0.441(1)	0.1668(8)	0.2136(8)	0.070(3)
C(426)	0.4115(9)	0.0900(6)	0.1761(6)	0.050(3)
C(511)	-0.0158(8)	0.0414(5)	-0.0412(5)	0.042(2)
C(512)	-0.0366(9)	0.1012(7)	-0.0470(7)	0.056(3)
C(513)	-0.122(1)	0.1335(8)	-0.1002(8)	0.068(3)
C(514)	-0.185(1)	0.0781(9)	0.1511(9)	0.091(5)
C(515)	-0.167(1)	0.0077(9)	-0.1448(8)	0.075(4)
C(516)	-0.0812(9)	0.0398(6)	-0.0874(7)	0.054(3)
C(521)	0.0350(8)	-0.1083(5)	0.0878(6)	0.044(2)
C(522)	-0.092(1)	-0.1050(7)	0.1016(8)	0.064(3)
C(523)	-0.145(1)	-0.1688(8)	0.1541(8)	0.073(4)
C(524)	-0.074(1)	-0.2330(9)	0.1845(9)	0.073(4)
C(525)	0.055(1)	0.2355(8)	0.1700(8)	0.071(4)
C(526)	0.106(1)	-0.1737(7)	0.1191(7)	0.061(3)

The activity of the catalytic system involving these aminophosphine–phosphinite ligands was unusually low (0.05 – 6.7 h⁻¹). Nevertheless, the catalytic rate was strongly dependent on the nature of the ligand. Thus, in the case of (S)-2-(hydroxymethyl)pyrrolidine-derived complexes (2a–d), higher reaction rates were obtained from complexes bearing *N*-diphenylphosphino-substituted ligands, *i.e.* 2a (2.8 h⁻¹) and 2c (2.6 h⁻¹). These

(13) Similar hydroformylation catalyzed by 2g at 80 °C for 12 h resulted in 96% conversion of styrene with a decrease of the selectivity into ethylbenzene down to 24%; normal and branched aldehydes were obtained in 52% and 24% selectivity (56% ee), respectively.

Table 3. Selected Bond Distances (Å), Bond Angles (deg), and Deviations from the Pt(1)–Cl(2)–Cl(3)–P(4)–P(5) Mean Plane (Å)^a

(a) Bond Distances			
Pt(1)–Cl(2)	2.342(2)	Pt(1)–Cl(3)	2.343(2)
Pt(1)–P(4)	2.238(2)	Pt(1)–P(5)	2.214(2)
P(4)–N(9)	1.643(7)	P(5)–O(6)	1.609(6)
P(4)–C(411)	1.832(9)	P(5)–C(511)	1.813(9)
P(4)–C(421)	1.807(7)	P(5)–C(521)	1.807(9)
N(9)–C(10)	1.482(12)	O(6)–C(7)	1.462(10)
C(10)–C(11)	1.537(17)	C(7)–C(8)	1.495(12)
C(11)–C(12)	1.515(14)	C(8)–N(9)	1.473(10)
C(12)–C(8)	1.582(12)		
(b) Bond Angles			
Cl(2)–Pt(1)–Cl(3)	88.4(1)	P(4)–Pt(1)–P(5)	95.3(1)
Cl(3)–Pt(1)–P(4)	90.0(1)	P(5)–Pt(1)–Cl(2)	86.0(2)
Pt(1)–P(4)–N(9)	114.4(5)	Pt(1)–P(5)–O(6)	116.8(5)
Pt(1)–P(4)–C(411)	117.1(6)	Pt(1)–P(5)–C(511)	117.9(6)
Pt(1)–P(4)–C(421)	108.6(5)	Pt(1)–P(5)–C(521)	111.5(6)
C(411)–P(4)–C(421)	103.9(7)	C(511)–P(5)–C(521)	107.5(9)
C(411)–P(4)–N(9)	102.6(8)	C(511)–P(5)–O(6)	102.6(7)
C(421)–P(4)–N(9)	109.5(8)	C(521)–P(5)–O(6)	98.4(7)
P(4)–N(9)–C(10)	124.8(1.3)	C(11)–C(12)–C(8)	104.7(1.2)
P(4)–N(9)–C(8)	125.2(1.1)	C(12)–C(8)–C(7)	111.0(1.3)
C(10)–N(9)–C(8)	110.0(1.2)	C(12)–C(8)–N(9)	105.0(1.0)
N(9)–C(10)–C(11)	102.1(1.3)	C(8)–C(7)–O(6)	112.7(1.2)
C(10)–C(11)–C(12)	106.6(1.4)	C(7)–O(6)–P(5)	121.1(1.0)
(c) Deviations from the Mean Plane			
Pt(1)	–0.067	C(8)	–1.874(8)
Cl(2)	–0.008(3)	C(7)	–1.110(9)
Cl(3)	0.041(2)	C(411)	–0.374(9)
P(4)	–0.007(2)	C(421)	1.673(8)
P(5)	0.040(2)	C(511)	–1.275(9)
O(6)	0.096(6)	C(521)	1.620(9)
N(9)	–1.066(8)	–1.066(8)	

$$^a 0.07355x - 0.70831y + 0.70206z - 0.62881 = 0.$$

Table 4. Crystallographic Data for [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] (2a)

Crystal Data	
formula	C ₂₉ H ₂₉ Cl ₂ NOP ₂ Pt
mol wt	735.49
color and habit	colorless prism
space group	P2 ₁ 2 ₁
cryst syst	orthorhombic
a, Å	10.933(6)
b, Å	15.646(10)
c, Å	16.512(4)
V, Å ³	2824
θ range for acc cell, deg	6–20
Z	4
d _{calcd} , g cm ^{–3}	1.730
F(000)	1439
μ(Mo Kα), cm ^{–1}	53.00
Data Collection and Refinement	
temp, K	298
θ range, deg	2–30
scan type	ω/2θ
cryst size, mm	0.120 × 0.180 × 0.240
no. of data collected	6752
no. of unique data	5726
hkl range	–14, 14; 0, 20; 0, 21
R _{merge}	0.0255
std reflns	(205); (332); (125)
observability criterion n, I > nσ(I)	3
no. of data in refinement	5452
no. of refined params	205
final R	0.037
R _w	0.041

complexes led to almost identical activities, indicating a rather low influence of the phosphinite moiety as long as the nitrogen is substituted by a diphenylphosphino group. The introduction of cyclohexyl substituents at P(N) resulted in a considerable decrease of the catalytic activity (runs 2 and 4): thus, the lowest activity was

observed in the case of complex 2d (0.05 h^{–1}), in which both phosphorus atoms are substituted by cyclohexyl groups. A similar trend was observed for the complexes chelated by ligands derived from (S)-2-(hydroxymethyl)-5-pyrrolidinone, i.e. 2e (6.7 h^{–1}) and 2f (0.44 h^{–1}). Furthermore, the introduction of a 5-oxo function in the pyrrolidine cycle has a beneficial effect on the catalytic activity of the platinum complexes, since, for instance, the time required for total conversion of styrene is halved between [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] (2a) and [PtCl₂((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)] (2e) (run 1 vs run 5 and run 4 vs run 6). It is noteworthy that some black platinum deposit was usually observed at the end of the reaction with ProNOP-derived complexes (2a–d). This deposit was not observed for 5-oxoProNOP-derived complexes (2e–g). Moreover, in the case of 2e, ³¹P NMR spectra of the catalytic system (2e + SnCl₂) recorded before and after catalysis were unchanged. These results show that the catalytic activity of [PtCl₂(AMPP)] complexes is mainly controlled by the aminophosphine moiety of the ligand and suggest that the reaction rate increases with the reduction of the electron density on the P(N) atom. This detrimental effect of basic ligands on both rhodium- and platinum-catalyzed hydroformylation has already been reported.¹⁴

The regioselectivity of hydroformylation was only slightly affected by the nature of the ligand. Although all the (S)-2-(hydroxymethyl)pyrrolidine-derived ligands gave almost similar selectivities into the branched aldehyde (37–40%), these are only slightly higher than those obtained from oxo derivatives (29–33%). In each case, the prevailing enantiomer had the S configuration. Complexes 2a and 2b, both bearing –OPPh₂ functions, afforded 2-phenylpropanal in 40–42% ee, whereas the presence of cyclohexyl substituents at the phosphinite function (complex 2c) resulted in an increased enantiomeric excess of up to 55%. This indicates that the phosphinite moiety of the ligand has a stronger influence than the aminophosphine residue toward enantioselectivity of [PtCl₂(AMPP)] complexes. This possibility is supported by the fact that both [PtCl₂((S)-Ph,Ph-ProNOP)] (2a) and [PtCl₂((S)-Ph,Ph-oxoProNOP)] (2e) gave nearly the same enantiomeric excesses (42 and 40%, respectively). Similarly, complexes 2c and 2f, in which both P(O) moieties are substituted by cyclohexyl groups, led to almost identical enantiomeric excesses (55 and 56%, respectively). The results obtained with cyclopentyl substituents are intermediate between those with phenyl and cyclohexyl groups (runs 5–7).

Conclusion

The formation of the platinum(II) aminophosphine–phosphinite complexes described in this study can be readily and cleanly achieved. These compounds, which are very stable under ordinary conditions, catalyze the asymmetric hydroformylation of styrene. Unfortunately, the catalytic activities are very low and the enantioselectivities are only moderate compared to the latest results reported.^{3,4} Nevertheless, our results confirm that the aminophosphine and the phosphinite moieties may have different influences on the catalytic properties of the complexes, as already observed during asymmetric hydrogenation processes.⁶ Future develop-

Catalytic Asymmetric Hydroformylations. All catalytic reactions were conducted in a magnetically stirred and double-walled 50 mL stainless steel reactor. In a typical experiment, a solution of the cocatalyst $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) and of the platinum complex (0.1 mmol) in toluene (10 mL) was introduced in the reactor under dinitrogen. Then, styrene (10 mmol) and the internal standard (*n*-decane) were introduced. The reactor was sealed, pressurized to 130 atm with CO/H_2 (2/3), and heated to 50 °C. The reaction was monitored by GLC analysis of aliquots of the reaction mixture. After total consumption of styrene, the reactor was cooled to room temperature and depressurized. The pale yellow solution was analyzed by GLC to determine the selectivities of hydroformylated (branched and normal) products and ethylbenzene. Pentane was added to the crude reaction mixture to precipitate the catalyst. The resulting solid was filtered off, and the remaining solution was then fractionally distilled under vacuum. The optical purity of 2-phenylpropanal was determined by polarimetry on the basis of $[\alpha]_D^{21} = +315.8^\circ$ (c 1.5, benzene) for (*S*)-2-phenylpropanal.¹⁸ The enantiomeric excess

values reported in Table 5 are based on at least three reproducible runs. The estimated accuracy of the enantiomeric excess values is $\pm 3\%$.

Acknowledgment. This study was supported by the CNRS and SIPSY Co. We thank Dr. B. Mouchel and Dr. G. Ricart for NMR and mass spectrometry assistance. We are indebted to Prof. A. Welch for helpful discussions and for assistance in preparing the manuscript.

Supplementary Material Available: Tables of non-phenyl carbon atom anisotropic thermal parameters, phenyl carbon atom isotropic thermal parameters, and all bond distances and angles for **2a** (35 pages). Ordering information is given on any current masthead page.

OM9405706

(18) Consiglio, G.; Pino, P.; Flowers, L. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 93.



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 483 (1994) C1–C5

Journal
of Organo
metallic
Chemistry

Preliminary communication

Highly regio- and stereo-controlled hydroformylation
of *ortho*-substituted (η^6 -styrene)chromium complexesJacques Brocard *, Lydie Péliniski, Lucien Maciejewski, Saïd Naïli, Hervé Bricout,
André Mortreux, Francis PetitLaboratoire de Chimie Organique Appliquée, associé au CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B.P. 108-59652 Villeneuve d'Ascq, France

Received 21 March 1994

Abstract

The rhodium-catalyzed hydroformylation of *ortho*-substituted tricarbonyl(η^6 -styrene)-chromium occur with high regio- and diastereo-selectivities; a similar regioselectivity is also observed with tricarbonyl (η^6 -indene)chromium, but with a lower diastereoselectivity.

Keywords: Chromium; Hydroformylation; Regioselectivity; Stereoselectivity; Arene complexes

Since the development of homogeneous catalytic asymmetric synthesis, olefin hydroformylation has been the subject of numerous studies [1–4]. Much work has been devoted to the use of optically active phosphorus ligands as chiral modifiers to induce enantioselectivity. However, the use of the tricarbonyl(η^6 -styrene)chromium for this reaction is possible at a rather low temperature, avoiding the decomplexation of the arene. The first example was published recently, and showed that the complexation of styrene derivatives with the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ moiety has a beneficial influence on the regioselectivity of the branched product [5].

We now report that *ortho*-substituted styrenes, when complexed to tricarbonylchromium, can be hydroformylated with a rhodium complex with asymmetric induction, leading to a diastereoselectivity in the aldehyde products (Scheme 1). In a typical experiment, **1a** was submitted to the catalytic hydroformylation using $[\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3]$ [5] under 28 bar CO/H_2 (1:1) at 50°C for 72 h. After cooling, the reaction mixture was immediately reduced with an excess of $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. The results obtained with three different *ortho*-substituted complexes are summarized in Table 1.

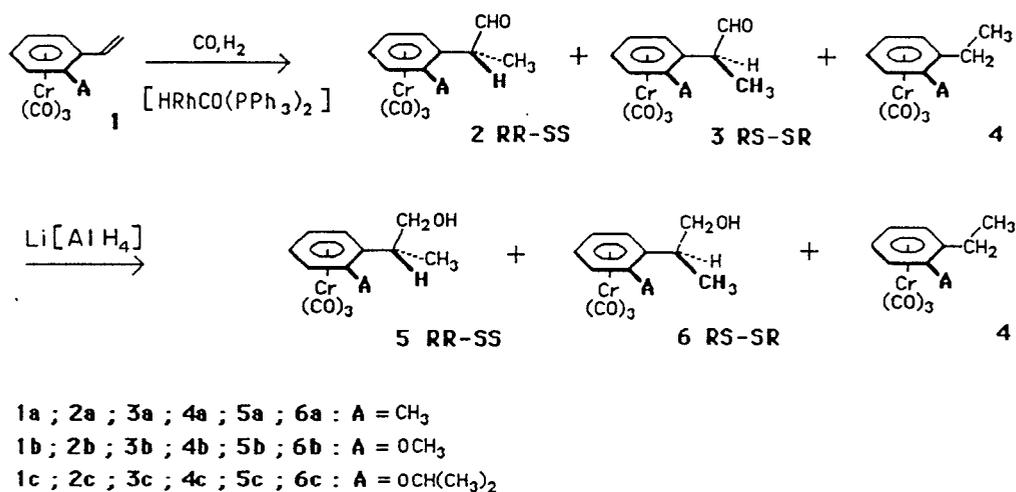
Table 1 shows that complexation by $\text{Cr}(\text{CO})_3$ de-

creases the chemoselectivity, as the direct hydrogenation of the double bond occurs to a larger extent than with the uncomplexed olefin (chemoselectivity 79% versus 99% for **1a** and 83% versus 98% for **1b** [7]). In contrast, regioselectivity favouring the branched aldehyde is strongly enhanced, as no linear aldehyde was observed by HPLC under our experimental conditions although bulky substituents, such as the isopropoxy group, are present *ortho* to the vinyl bond.

Hydroformylation of complexes **1a**, **1b** and **1c** leads to mixtures of diastereoisomeric aldehyde complexes which are immediately reduced to the corresponding alcohols with $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. This procedure is essential, since the benzylic proton of the aldehyde might be the subject of a rapid epimerization, especially when labilized by complexation of the aromatic ring to the $\text{Cr}(\text{CO})_3$. A diastereoisomeric excess is observed in each case. The relative configuration of these products was determined by ^1H NMR, spectroscopy by comparison with the hydroxymethylation products of *ortho*-substituted tricarbonyl(η^6 -ethylbenzene) chromium, already described in the literature [8]. The relative configuration *RR-SS* has been attributed to the major products **5** and *RS-SR* to compounds **6**.

The observed diastereofacial control of this reaction is fully consistent with a mechanism in which olefin complexation occurs on the anti face of the chromium

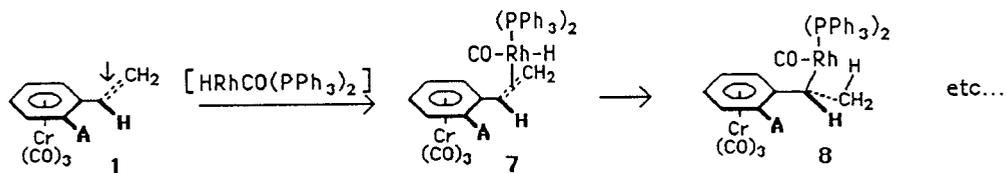
* Corresponding author.



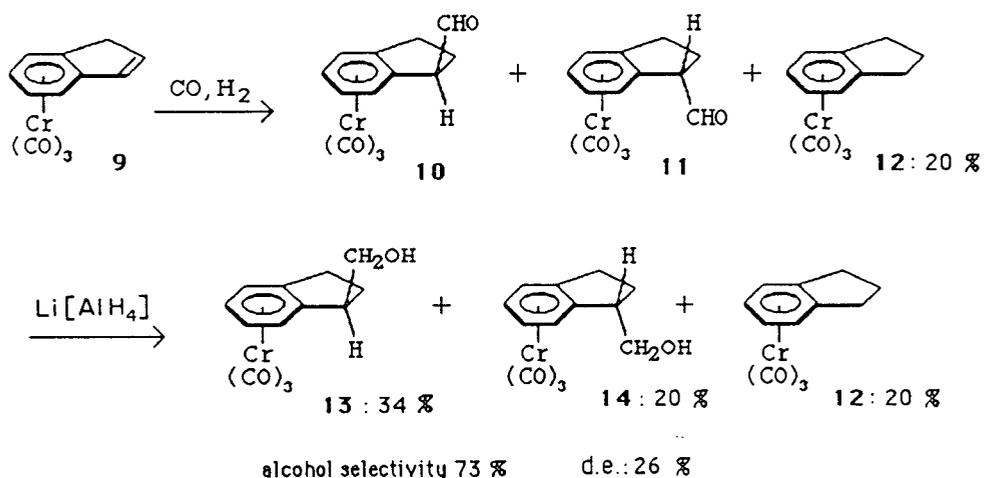
Scheme 1.

Table 1
 Hydroformylation of tricarbonyl (η^6 -ortho-substituted styrene)chromium complexes with [HRhCO(PPh₃)₃]

Substrate	5 RR-SS (mol%)	6 RS-SR (mol%)	4 (mol%)	Alcohol selectivity (%)	d.e. (5 - 6/5 + 6) 100
1a	69	8	20	79	80
1b	72	8	16	83	80
1c	56	8	19	77	75



Scheme 2.



Scheme 3.

styrene complex, in which, for steric reasons, the vinyl group is opposite to the *ortho*-substituent (Scheme 2). The olefin insertion then gives compounds **7** and **8**, which the CO insertion provide the aldehyde whose relative configuration *RR-SS* is the same as that of the rhodium-olefin intermediate. This is consistent with the diastereocontrol reported for tricarbonyl(η^4 -unsaturated ketone), where an adjacent chiral centre gave rise to a 100% d.e. [9].

Possible causes of the incomplete diastereoselectivity include a non-stereospecific rhodium chelation process and/or an equilibration process that occurs under reaction conditions before reduction. To find out whether racemization takes place during the asymmetric hydroformylation, the reaction has been carried out in triethyl *ortho*-formate. We expected the formation of acetals [10]. In contrast with results reported in reference [10], but consistent with those in reference [11], we could not detect any acetals. To obtain further proof for the racemization we added the aldehydes **2b** *RR-SS* and **3b** *RS-SR* of known diastereomeric excess (44%) to rhodium catalyst under reaction conditions. After 72 h, a diastereomeric excess of 22% was observed. Contrary to the findings in reference [11], the lower d.e. indicates that racemization takes place during hydroformylation. The tricarbonylchromium moiety is responsible for the increased acidity of benzylic hydrogen atoms in alkylarene complexes [12] and a plausible explanation, consistent with this effect, is that enolization and racemization are relatively easier than in an uncomplexed arene. From this result, it is obvious that the aldehydes formed are prone to racemization and the diastereoselectivity of the hydroformylation is more than 80%.

A similar reaction was carried out with tricarbonyl(η^6 -indene)chromium (**9**). The results are described in Scheme 3.

The observed d.e. is rather unexpected, since similar indane and indanone Cr(CO)₃ complexes revealed an exclusive *anti* regioselectivity during both electrophilic attack and nucleophilic attack followed by deprotonation [13]. In this case, more than one-third of the *syn* configuration **14** is obtained. The d.e. with the indene complex is lower than observed with the styrene derivatives, but can be related to that obtained by the free substrates with chiral ligands on platinum-based catalysts, where 1-formyl indane is formed with a 45% ee compared to 85% with styrene [4].

Induction with the styrene complexes is at least as efficient as that obtained with most conventional chiral catalysts [14] where sophisticated chelating phosphorus ligands generally are necessary. Together with the excellent regioselectivity of branched product, this asymmetric induction opens an alternative way for the synthesis of chiral synthons from substituted styrenes. The aldehydes formed are prone to racemization and the

diastereoselectivity of hydroformylation is higher than 80% before racemization.

1. Experimental section

¹H NMR spectra were measured in CDCl₃ solution on Bruker WP 60 and AM 300 spectrometers. Mass spectra were recorded on a Riber 10-10 spectrometer. Liquid chromatography analyses were run on Shimadzu LC-8A apparatus with an SPD-6A spectrophotometric detector.

THF was distilled from sodium benzophenone ketyl immediately before use. Dibutyl ether was dried over sodium and distilled. DMSO was distilled over CaH₂ and stored on to 4 Å molecular sieves. [Cr(CO)₆] was obtained from Strem Chemicals and used as received.

1.2. General procedure of hydroformylation and reduction

The complex (1.3 mmol) and the precursor [HrhcO(PPH₃)₃] (1 mol%) were dissolved in 20 ml of toluene and introduced into a stainless steel autoclave (100 ml). The mixture was stirred under 28 bars CO/H₂ (1:1) at 50°C. After 72 h the mixture was immediately reduced with an excess of Li[AlH₄] for 1 h at room temperature. Water was added dropwise and the aqueous mixture was extracted with ether (3 × 10 ml). The extract was dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure. The complexes were separated by column chromatography on silica gel (hexane, ether). The percentage of the diastereoisomers was determined by HPLC and verified with the isolated products.

Tricarbonyl(η^6 -2-methylstyrene)chromium (**1a**)

A mixture of 2-methylstyrene (1.18 g, 10 mmol) and chromium hexacarbonyl (2.4 g, 11 mmol) in dibutylether (25 ml) and THF (5 ml) was heated at 130°C for 24 h under nitrogen. After filtration the solution was evaporated. Column chromatography (hexane, ether as eluant) gave complex **1a** as yellow crystals (450 mg, 18%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.6 (1 H, =CH=, dd, *J* = 11 Hz, 17 Hz), 5.64–5.38 (2 H, =CH₂, 2d, *J* = 11 Hz, 12 Hz), 5.66–5.19 (2 H, ArH, 2d, *J* = 6 Hz), 5.37–5.23 (2 H, ArH, 2t, *J* = 6 Hz).

Tricarbonyl(η^6 -2-[1-formylethyl]toluene)chromium (**2a-3a**)

The reaction of hydroformylation on complex **1a** (330 mg, 1.3 mmol) according to the general procedure gave a mixture (386 mg) which could not be separated. Aldehyde **2a**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 9.72 (1 H, CHO, s), 5.47–5.15 (4 H, ArH, m), 3.62 (1 H, Ar-CH, q, *J* = 7 Hz), 2.15 (3 H, Ar-CH₃, s), 1.49 (3 H, C-CH₃, q, *J* = 7 Hz). Aldehyde **3a**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 9.74 (1

H, CHO, s), 5.47–5.15 (4 H, ArH, m), 3.5 (1 H, Ar-CH, q, $J = 7$ Hz), 2.23 (3 H, Ar-CH₃, s), 1.34 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7$ Hz). MS: m/z 284 (M^+) 228 ($M^+ - 2$ CO), 200 ($M^+ - 3$ CO).

(Tricarbonyl(η^6 -2-[1-hydroxyprop-2-yl]-toluene)chromium (5a-6a)

Reduction by LiAlH₄ and the separation on column chromatography gave complex **5a** (256 mg, 69%) and **6a** (29 mg, 8%). Alcohol **5a**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 5.44–5.12 (4 H, ArH, m), 3.71–3.62 (2 H, CH₂O, m), 2.98 (1 H, Ar-CH, s, $J = 6.5$ Hz), 2.24 (3 H, Ar-CH₃, s), 1.29 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7$ Hz). MS: m/z 286 (M^+), 230 ($M^+ - 2$ CO), 202 ($M^+ - 3$ CO). Alcohol **6a**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 5.58–5.12 (4 H, ArH, m), 3.89 (2 H, CH₂O, m), 2.8 (1 H, Ar-CH, s, $J = 6.5$ Hz), 2.22 (3 H, Ar-CH₃, s), 1.26 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7$ Hz). MS: m/z 286 (M^+), 202 ($M^+ - 3$ CO).

Tricarbonyl (η^6 -2,3-dihydrobenzofuran)chromium

A mixture of 2,3-dihydrobenzofuran (1.2 g, 10 mmol) and hexacarbonylchromium (2.4 g, 11 mmol) in dibutyl ether (20 ml) and THF (3 ml) was heated at 130°C for 54 h under nitrogen. The cooled solution was filtered through Celite and the solvent evaporated to give the crude complex. The residue was purified by silica gel chromatography with hexane/ether to produce the corresponding chromium complex (1.11 g, 43%). ¹H NMR (CDCl₃, 60 MHz): 5.74–4.35 (4 H, ArH, m), 3.19–2.94 (4 H, CH₂, m).

Tricarbonyl (η^6 -2-methoxystyrene)chromium (1b)

A mixture of tricarbonyl(2,3-dihydrobenzofuran)-chromium (375 mg, 1, 1 mmol) and KO^tBu (214 mg, 1.4 mmol) was dissolved in 4 ml of DMSO. Methyl iodide (0.145 ml, 2.3 mmol) was added and the solution was stirred for 1.7 h. Aqueous HCl (0.1 N, 10 ml) was added to quench the reaction. The resulting mixture was extracted with ether (3 × 15 ml) and the extract was washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (hexane, ether) to give 287 mg (73%) of chromium complex **1b**. ¹H NMR (CDCl₃, 60 MHz): 6.77 (1 H, Ar-CH=, dd, $J = 11.9$ Hz, 17.7 Hz), 5.9–4.86 (6 H, ArH + =CH₂, m), 3.8 (3 H, OCH₃, s).

Tricarbonyl(η^6 -2-[1-formylethyl]anisole)chromium (2b-3b)

The reaction of hydroformylation on complex **1b** (281 mg, 1 mmol) gave a mixture of the aldehyde **2b-3b** and the tricarbonyl(η^6 -2-methoxyethylbenzene)-chromium (**4b**) which could not be separated by column chromatography on silica gel. Aldehyde **2b**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 9.73 (1 H, CHO, s), 5.59–4.93 (2 H, ArH, 2 t, $J = 6$ Hz), 5.49–4.89 (2 H, ArH, 2 d, $J = 6$

Hz), 3.83–3.67 (1 H, Ar-CH, m), 3.73 (3 H, OCH₃, s), 1.44 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7.3$ Hz). Aldehyde **3b**: ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 9.73 (1 H, CHO, s), 5.59–4.85 (2 H, ArH, 2 t, $J = 6$ Hz), 5.29–4.89 (2 H, ArH, 2 d, $J = 6$ Hz), 3.83–3.67 (1 H, Ar-CH, m), 3.77 (3 H, OCH₃, s), 1.37 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7$ Hz). MS: m/z 300 (M^+).

Tricarbonyl(η^6 -2-[1-hydroxyprop-2-yl]anisole)chromium (5b-6b)

The reduction of the mixture of hydroformylation and the separation on column chromatography gave the alcohol **5b** (226 mg, 72%), **6b** (25 mg, 8%) and the tricarbonyl(η^6 -2-methoxyethylbenzene)-chromium (**4b**) (47 mg, 16%). These products were described in a previous publication (15).

Tricarbonyl(η^6 -2-isopropoxystyrene)chromium (1c)

A mixture of *o*-isopropoxystyrene (1 g, 6 mmol) and chromium hexacarbonyl (1.49 g, 6, 7 mmol) in dibutyl ether (20 ml) and THF (3 ml) was heated at 130°C for 24 h under nitrogen. After filtration, the solution was evaporated. Column chromatography (hexane, ether as eluant) gave complex **1c** (180 mg, 10%). ¹H NMR (CDCl₃, 60 MHz): 6.78 (1 H, -CH=, dd, $J = 10.7$ Hz, 19 Hz), 5.94–4.82 (6 H, ArH + CH₂, m), 4.43 (1 H, OCH, h, $J = 6.2$ Hz), 1.44–1.35 (6 H, CH₃, 2 d, $J = 6.2$ Hz). MS: m/z 298 (M^+).

Tricarbonyl(η^6 -1-isopropoxy-2-[1-formylethyl]benzene)-chromium (2c-3c)

The reaction of hydroformylation on the complex **1c** (169 mg) gave a mixture of aldehydes **2c-3c**. ¹H (CDCl₃, 60 MHz): 9.77 (1 H, CHO, s), 5.7–4.87 (4 H, ArH, m), 4.39 (1 H, O-CH, s, $J = 6$ Hz), 3.6 (1 H, Ar-CH, q, $J = 7$ Hz), 1.4 (3 H, C-CH₃, d, $J = 7$ Hz), 1.37–1.30 (6 H, O-C(CH₃)₂, 2d, $J = 6$ Hz). MS: m/z 328 (M^+), 272 ($M^+ - 2$ CO), 244 ($M^+ - 3$ CO).

Tricarbonyl(η^6 -1-isopropoxy-2-[1-hydroxypropy-2-yl]-benzene)chromium (5c-6c)

The reduction of the previous mixture by LiAlH₄ gave the alcohol **5c** (104 mg, 56%), **6c** (15, mg, 8%) and the tricarbonyl(η^6 -2-isopropoxyethylbenzene)-chromium **4c** (33 mg, 19%). Alcohol **5c**: ¹H (CDCl₃, 60 MHz): 5.63–4.77 (4 H, ArH, m), 4.37 (1 H, OCH, m), 3.68 (2 H, CH₂-O, d, $J = 4.7$ Hz), 3.27 (1 H, Ar-CH, m), 1.35–1.41 (6 H, O-C(CH₃)₂, 2 d, $J = 5.8$ Hz, 6.2 Hz), 1.2 (3 H, Ar-C-CH₃, d, $J = 7$ Hz). MS: m/z 300 (M^+), 246 ($M^+ - 3$ CO). Alcohol **6c**: ¹H (CDCl₃, 60 MHz): 6.2–4.6 (4 H, ArH, m), 4.38 (1 H, OCH, m), 3.8–3.69 (2 H, OCH₂, 2d, $J = 4.2$ Hz) 3.11 (1 H, ArCH, m), 1.41–1.35 (6H, OC(CH₃)₂, dd, $J = 4.2$ Hz, 4.9 Hz), 1.28 (3 H, Ar-C-CH₃, d, $J = 6.8$ Hz), MS: m/z 330 (M^+), 246 ($M^+ - 3$ CO).

Tricarbonyl(η^6 -indene)chromium (9)

A mixture of indene (1.16 g, 10 mmol) and chromium hexacarbonyl (2.4 g, 11 mmol) in dibutyl ether (25 ml) and THF (5 ml) was heated at 130°C for 24 h under dinitrogen. After filtration, the solution was evaporated. Column chromatography (hexane, ether as eluant) gave complex **9** (305 mg, 12%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 6.5 (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, s), 5.85–5.75 (2H, ArH, 2d, $J = 6$ Hz), 5.28–5.23 (2 H, ArH, 2t, $J = 6$ Hz), 3.6 (2H, CH_2 , d, $J = 2$ Hz).

Tricarbonyl-(η^6 -1-formylindane)chromium (10–11)

The reaction of hydroformylation on tricarbonyl(η^6 -indene)chromium (**9**) 427 mg, 1.7 mmol) according to the general procedure led to a mixture (463 mg) of aldehydes **10**, **11** and tricarbonyl(η^6 -indane)chromium (**12**). Aldehydes **10**, **11**: ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 9.74–9.5 (1 H, CHO, 2s), 6–4.6 (4 H, ArH, m), 3.76–3.63 (1 H, Ar-CH, m), 3.1–2.04 (4 H, CH_2-CH_2 , m).

Tricarbonyl(η^6 -1-hydroxymethylindane)chromium (13–14)

The mixture was reduced by $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. After separation on column chromatography (hexane, ether), we obtained the alcohol **13** (164 mg, 34%), **14** (96 mg, 20%) and the tricarbonyl(η^6 -indane)chromium (**12**) (86 mg, 20%). Alcohol **13**: ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5.66–5.18 (4 H, ArH, m), 3.66 (2 H, O- CH_2 , d, $J = 6$ Hz), 3.0 (1 H, Ar-CH, m), 2.8–1.74 (4 H, CH_2-CH_2 , m). MS: m/z 284 (M^+), 288 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$), 200 ($\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$). Alcohol **14**: ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5.98–4.92 (4 H, ArH, m), 3.9 (2 H, O- CH_2 , d, $J = 6.2$ Hz), 3.28 (1 H, Ar-CH, m), 2.8–1.58 (4 H, CH_2-CH_2 , m): MS: m/z 284 (M^+), 200 ($\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$). Tricarbonyl(η^6 -

indane)chromium **12**: ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5.5–5.18 (4 H, ArH, m), 2.75–2.03 (6 H, CH_2 , m).

References and notes

- [1] G. Consiglio and P. Pino, *Topics Curr. Chem.*, 105 (1982), 4967.
- [2] L. Ojima and K. Hirai, J.D. Morisson (ed), in *Asymmetric Synthesis*, Vol 5, Academic Press, New York, 1985, p. 126.
- [3] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato and M. Marchetti, *Chirality* 3 (1991) 355.
- [4] G. Consiglio and S.C.A. Nefkens, *Tetrahedron Asymmetry*, 1 (1990) 417.
- [5] M. Doyle, W. Jackson and P. Perlmutter, *Tetrahedron Lett.*, (1989) 5357.
- [6] $\text{Hr}(\text{CO}(\text{PPh}_3)_3)$ was preferred to the classical $\text{RhCl}(\text{CO}(\text{PPh}_3)_2)$ catalytic precursor, as this latter produces HCl during the catalyst formation, which could be responsible for an epimerization process at the benzylic carbon atom (see Y. Pottier, A. Mortreux and F. Petit, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989, 333).
- [7] R. Lai and E. Ucciani, *J. Mol. Catal.* 4 (1978) 401.
- [8] J. Lebib, L. Pelinski, L. Maciejewski and J. Brocard, *Tetrahedron* 46 (1990) 6011.
- [9] M. Mahmoudi, J. Lamiot, F. Baert, L. Maciejewski and J. Brocard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1051.
- [10] G. Parinello and J. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7122.
- [11] G. Buisman, P. Kamer and P. Van Leeuwen, *Tetrahedron Asymmetry*, 4 (1993) 1625.
- [12] M. Semmelhack, G. Clark, J. Garcia, J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff and A. Yamashita, *Tetrahedron*, 37 (1981) 3957.
- [13] (a) J. Lebib, J. Brocard and D. Couturier, *Bull. Soc. Chim. Fr., II* (1982) 357; (b) A Meyer and G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 787; (c) G. Jaouen and A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4667.
- [14] N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7033.
- [15] (a) J. Brocard and J. Lebib, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) C 63; (b) J. Brocard, J. Lebib, L. Pelinski and M. Mamoudi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 6326.

RESUME

L'hydroformylation asymétrique du styrène a été réalisé à l'aide de catalyseurs au platine associés à des chélates amino(ou amido)phosphine phosphinites mixtes ou non.

Cette étude a permis de déterminer le rôle respectif des groupes phosphorés portés par l'azote et par l'oxygène lors du cycle catalytique. Le mécanisme proposé fait apparaître un contrôle prépondérant de l'énantiosélectivité par le groupe phosphinite. Un excès énantiomérique de 56 % a été obtenu.

La synthèse de nouveaux ligands AMPCP, amino(do)phosphine carboxyphosphinites a été effectuée, donnant avec le platine une sélectivité voisine de 80 % en 2-phénylpropanal.

Des complexes orthodisubstitués-(η^6 -styrène)Cr(CO)₃, en série ouverte et fermée, ont été hydroformylés régiosélectivement par RhH(CO)(PPh₃)₃ avec une diastéréosélectivité de 80 %.

Enfin, des complexes associés à des ligands monodentates issus de l'(η^6 -indanol)Cr(CO)₃, possédant une chiralité métallocénique, ont été également étudiés en hydroformylation du styrène. Ce travail a conduit à la possibilité de synthèse de ligands bidentates à chiralité métallocénique à partir du (*S*)-2-hydroxyméthylindoline.

MOTS - CLES

Aminophosphine phosphinite

Aminophosphine carboxyphosphinite

Catalyse homogène

Chrometricarbonyle

Hydroformylation

Oléfine

Platine

Synthèse asymétrique