

ORSAY
N° d'ordre **8182**

UNIVERSITE DE PARIS-SUD XI
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Par

Sédami MEDEGAN FAGLA

**ETUDE DE REACTIONS ORGANIQUES INDUITES PAR DES
SYSTEMES QUI ASSOCIENT DES COMPLEXES DE
METAUX DE TRANSITION ET DES LANTHANIDES**

Soutenue le **mardi 13 décembre 2005** devant la commission d'examen :

Mr. Mouâd ALAMI

Rapporteur

Mr. Jean-Marie BEAU

Mr Michel EPHRITIKHINE

Mme Florence HELION

Mr. Jean-Louis NAMY

Mr. Jan SZYMONIAK

Rapporteur

ORSAY
N° d'ordre **8182**

UNIVERSITE DE PARIS-SUD XI
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Par

Sédami MEDEGAN FAGLA

**ETUDE DE REACTIONS ORGANIQUES INDUITES PAR DES
SYSTEMES QUI ASSOCIENT DES COMPLEXES DE
METAUX DE TRANSITION ET DES LANTHANIDES**

Soutenue le **mardi 13 décembre 2005** devant la commission d'examen :

Mr. Mouâd ALAMI

Rapporteur

Mr. Jean-Marie BEAU

Mr Michel EPHRITIKHINE

Mme Florence HELION

Mr. Jean-Louis NAMY

Mr. Jan SZYMONIAK

Rapporteur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse moléculaire de l'université Paris XI à Orsay, sous la direction du Professeur Jean-Louis Namy.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Jean-Louis Namy, pour sa confiance et ses encouragements sans limites, pour m'avoir tant appris, pour ces conseils précieux, pour m'avoir fait partager son expérience de la chimie des lanthanides et son grand enthousiasme pour la recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement, Madame le Docteur Florence Héliot, Maître de Conférences, pour sa gentillesse, ses encouragements et ses conseils au cours de ces trois années.

Je tiens à remercier respectueusement le Professeur Jean-Claude Fiaud, Directeur du Laboratoire de Catalyse moléculaire, pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire ainsi que le Professeur Henri B. Kagan pour son intérêt pour mes travaux et l'Afrique.

Je remercie sincèrement les membres de la commission d'examen :

- Mr. Jean-Marie Beau, Professeur à l'Université de Paris XI, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.
- Mr Jan Szymoniak, Professeur à l'Université de Reims ainsi que Mr. Mouâd Alami, Professeur à l'Université de Chatenay-Malabry, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.
- Mr. le Professeur Michel EPHRITIKHINE du Commissariat à l'Energie Atomique pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à : Madame le Docteur Emmanuelle Schulz, Madame le Docteur Jacqueline Collin ainsi que Mr. le Docteur Mohammed Mellah, pour avoir bien voulu partagé avec moi, leur passion pour le sport.

Je remercie également les personnes du Laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de travailler (Emilie la technicienne, Jean-Pierre de la RMN, Catherine de la masse, et surtout, ma stagiaire Emilie). Je remercie également toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui ont contribué à rendre agréable ces années passées au laboratoire : Saoussen, Mohammed,

Martine, Aurore, David, Guillaume, Olivier, Irena... . Merci à Mensoura de veiller sur « les enfants ».

Enfin, je tiens à remercier affectueusement : Mon papa, ma maman, Ekagnon, Ouani, Bani (mes frères), Arnaud, Marie, Didier, Marjorie, (mon compagnon et ses parents) pour leurs soutiens permanents et pour tous les moments que nous avons partagés ensemble et pour tous les moments à venir. ***Je leur dédie ce travail.***

Résumé

L'utilisation des lanthanides et dérivés, en chimie organique s'est considérablement développée. L'utilisation en catalyse des dérivés de métaux de transition pour effectuer des transformations très sélectives aussi. Nous avons montré sur quelques cas que nous pouvons mettre en synergie les lanthanides (métaux et dérivés) et des complexes des métaux de transition.

L'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique en présence du mischmétal en tant que co-réducteur dans le système mischmétal/ SmI_2 / $\text{Pd}(0)$ nous a permis de réaliser des réactions d'allylation de composés carbonylés à l'aide d'esters variés. Ainsi, une catalyse dite « gigogne » a été mise en œuvre. Des interprétations mécanistiques ont permis d'expliquer les réactions ainsi réalisées.

Avec les systèmes associant SmI_2 ou des métaux des lanthanides avec des trichlorures de métaux de transition (Rh, Ru, Ir), nous avons réalisé des isomérisations de liaisons doubles terminaux $\text{C}=\text{C}$ dans des conditions douces. Cette isomérisation tolère la présence de groupes fonctionnels variés (hydroxy, carbonyl, ...).

A partir du dichloro dicyclopentadienyl zirconium que nous avons traité par les métaux des lanthanides légers (Ce, La, mischmétal), nous avons pu accéder à un réactif présentant beaucoup d'analogies avec le réactif de Negishi. Ainsi, des réactions de dimérisation d'alcynes ont été réalisées.

Mots clés : métaux des lanthanides - diiodure de samarium - allylation - catalyse - palladium - isomérisation - doubles liaisons terminales - trichlorure de métaux de transition - dicyclopentadienyl zirconocène - dimérisation.

ABSTRACT

Lanthanides derivatives uses are considerably developed in organic chemistry as well as the use of transition metal compounds in catalysis to carry out very selective transformations. We demonstrated that in some cases, lanthanides (metals and derivatives) and complexes of transition metals could be put in synergy.

Samarium diiodide uses in catalytic amounts with mischmetall as coreductant in the system mischmetall/ SmI_2 / $\text{Pd}(0)$, allowed us to carry out allylation of carbonyl compounds using a variety of esters (acetate, carbonate and phosphate). Thus, "multi-stage" catalysis is realized and mechanistic interpretations have been proposed.

Association of lanthanides metal or samarium diiodide with trichlorides hydrated of transition metals (Rh, Ru, Ir), were used as a very efficient systems for the isomerization of terminal alkenes under mild conditions. This transformation tolerates the presence of various functional groups (hydroxy, carbonyl...).

Reduction of dichlorozirconocene by light lanthanides metals (La, Ce, mischmetall), gives a reagent which reactivity is studied (for example, the coupling of disubstituted alkynes gave substituted butadiènes). This reagent shows many analogies with Negishi reagent

Table des matières

Tables des abbreviations	7
Introduction générale.....	9
I. Présentation des métaux des lanthanides et du diiodure de samarium	11
I.1. Présentation générale.....	11
I.2. Utilisation du diiodure de samarium et des métaux des lanthanides en chimie organique	12
I.2.A. Utilisation du diiodure de samarium en chimie organique	12
I.2.B. Utilisation des métaux des lanthanides en chimie organique	15
II. L'utilisation des métaux des lanthanides et de leurs dérivés en association avec des métaux de transition.....	19
II.1. Utilisation des sels de métaux de transition comme additifs au diiodure de samarium	19
II.1.A. Les sels de fer(III)	19
II.1.B. Les sels de cobalt(II)	22
II.1.C. Les sels de cuivre (I), de chrome(III) et de palladium (0).....	22
II.1.D. Les sels de nickel(II)	24
II.1.E Conclusion sur les additifs métalliques	27
II.2. Utilisation de systèmes qui associent des complexes de métaux de transition et des métaux des lanthanides	27
II.2.A. Système Sm / complexe de titane	28
II.2.B. Autres systèmes Sm / complexes de métaux de transition.....	31
III. Objectifs du travail de thèse.....	33
Partie I :	35
Isomérisation d'alcènes terminaux catalysée par des systèmes associant les métaux des lanthanides, des dérivés des lanthanides et des trichlorures hydratés de métaux de transition.....	35
I. Introduction.....	37
I.1. Quelques systèmes d'isomérisation d'alcènes décrits	37
I.2 Mécanismes d'isomérisation.....	41
I.2.A. Mécanisme d'addition / élimination.....	42
I.2.B. Mécanisme passant par un intermédiaire p-allyle d'un hydruure métallique	44
I.2.C. Autre mécanisme	46
I.3 Isomérisation de dérivés d'allylbenzène et d'alcènes fonctionnalisés	46
I.3.A. Systèmes isomérisant des dérivés d'allylbenzènes.....	46
I.3.B. Systèmes isomérisant des alcènes fonctionnalisés	47
I.3.B.1- Isomérisation d'alcènes d'alcools allyliques et homo-allyliques	47
I.3.B.2- Isomérisation d'éthers allyliques.....	49
I.3.B.3- Isomérisation d'esters allyliques	50
I.4 Isomérisation asymétrique	51
II. Système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$	53
II.1. Etude et optimisation de la réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$: résultats et discussion	54
II.1.A. Quantité de chacun des composants du système	54
II.1.B Cinétique de la réaction d'isomérisation dans les conditions optimales	56

II.1.C Etude de l'influence de l'ordre d'addition des réactifs dans le milieu réactionnel sur la réaction d'isomérisation dans les conditions optimales	58
II.1.D Etude de l'influence du solvant sur la réaction d'isomérisation	59
II.2. Etudes du catalyseur : Nature, vieillissement et recyclage	61
II.2.A Hypothèses sur l'espèce responsable de l'activité isomérisante de notre système	61
II.2.B. Vieillissement de l'espèce catalytique et influence de l'agitation sur son activité	63
II.2.B.1. Vieillissement de l'espèce catalytique avec une agitation durant toute l'expérience	63
II.2.B.2. Vieillissement de l'espèce catalytique sans agitation	64
II.2.B.3. Réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$ sans agitation du mélange réactionnel	65
II.2.C. Recyclage du catalyseur	65
II.3. Autres alcènes terminaux isomérisés par le système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$ dans les conditions optimales établies	68
II.3.A. Isomérisation d'alcènes terminaux à chaîne alkyle	68
II.3.B. Isomérisation de dérivés d'allylbenzène	70
II.3.C. Isomérisation d'alcènes fonctionnalisés	73
II.3.D Application du système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$ à un dérivé de sucre	75
II.3.E. Alcènes terminaux que le système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$ n'isomérisent pas	75
II.4. Discussion et conclusion sur le système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$	77
III. Autres systèmes trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium : $IrCl_3.3H_2O / SmI_2$ et $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$	78
III. 1. Système $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$	78
III.1.A Optimisation de la réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$	78
III.1.B Cinétique de la réaction d'isomérisation par le système $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$ sur le 1-décène	80
III.1.C Tentatives d'isomérisation de d'autres alcènes par le système $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$	82
III.1.C.1 Isomérisation d'alcènes aliphatiques	82
III.1.C.2. Isomérisation de dérivés d'allylbenzène	83
III.1.C.3. Conclusion	84
III. 2. Système $IrCl_3.3H_2O / SmI_2$	84
III.2.A Optimisation de la réaction d'isomérisation par le système $IrCl_3.3H_2O / SmI_2$ sur le 1-décène	84
III.2.B Isomérisation d'autres alcènes par le système $IrCl_3.3H_2O / SmI_2$	88
III. 3 Comparaison des trois systèmes trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium et conclusion	89
IV. Autres systèmes : trichlorure de métal hydraté / mischmétal	92
IV. 1. Système $RhCl_3.nH_2O /$ mischmétal	93
IV.1.A Optimisation de la réaction d'isomérisation par le système $RhCl_3.nH_2O /$ mischmétal sur le 1-décène, cinétique de la réaction et recyclage du catalyseur	93
IV.1.B Recyclage du catalyseur généré par le système $RhCl_3.nH_2O /$ mischmétal	96
IV.1.C Autres alcènes isomérisés par le système $RhCl_3.nH_2O /$ mischmétal	97
IV. 2. Systèmes $RuCl_3.nH_2O /$ mischmétal et $IrCl_3.3H_2O /$ mischmétal	98
IV. 3. Comparaison des systèmes trichlorure de métal hydraté / mischmétal et conclusion	99
V. Autres systèmes : trichlorure de rhodium hydraté / Lanthanide métallique	100
V. 1. Système $RhCl_3.nH_2O /$ Lanthane	100
V. 2. Système $RhCl_3.nH_2O /$ Samarium	101
V. 3. Système $RhCl_3.nH_2O /$ Gadolinium	102

V. 4. Comparaison des systèmes $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / lanthanide métallique, conclusion	103
VI. Conclusion générale de la partie I	105
Partie II.....	107
Allylations de composés carbonylés par des esters allyliques induites par le système Mischmétal/[SmI₂/Pd(0)_(cat.)]_(cat.).....	107
I. Introduction.....	109
I.1 Utilisation du système SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)	109
I.1.A. Mécanismes de la réaction de réduction par le système SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)	111
I.1.B. Mécanismes de la réaction de couplage de ces composés avec des électrophiles par le système SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)	112
I.2 Travaux antérieurs décrivant l'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique, utilisation du mischmétal comme co-réducteur, objectifs de ce travail	114
I.2.A. Travaux antérieurs décrivant l'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique en présence d'un co-réducteur	114
I.2.B. Utilisations antérieures du mischmétal comme co-réducteur par J-L. Namy et son équipe.....	115
I.2.B.1. Caractéristiques du mischmétal.....	115
I.2.B.2. Utilisations antérieures du système Mischmétal / SmI ₂ (cat.).....	116
I.2.B.3. Mécanismes de ces transformations utilisant le système Mischmétal / SmI ₂ (cat.)	118
I.3. Objectifs de ce travail	119
II. Systèmes SmI₂ / Pd(0)_(cat.) et Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat.)]_(cat.).....	121
II.1. Système SmI ₂ / Pd(0) _(cat.) Résultats et discussion	121
II.1.A Présentation des résultats	121
II.1.B Mécanisme présumé	123
II.2. Système Mischmétal / [SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)] _(cat.)	124
II.2.A Mise au point du système pour le couplage de l'acétate de cinnamyle et de la cyclohexanone	124
II.2.B. Tentatives d'allylations de composés carbonylés par des esters allyliques induites par le système Mischmétal / [SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)] _(cat.)	127
II.2.B.1. Allylations de composés carbonylés par des esters de cinnamyle.....	127
II.2.B.2. Allylations de composés carbonylés par des esters d'allyle.....	128
II.2.C Discussion et mécanismes envisagés pour expliquer ces transformations	129
II.2.C.1. Discussion et mécanismes des allylations de composés carbonylés par les esters allylique et les esters d'allyle.	129
II.2.C.2. Discussion et mécanismes envisagés pour expliquer la formation des diènes	133
III. Comparaison de tous les systèmes : SmI₂, SmI₂ / Pd(0)_(cat.) Mischmétal / SmI₂(cat.), Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat.)]_(cat.) Lanthane / [SmI₂ / Pd(0)_(cat.)]_(cat.), Cérium / [SmI₂ / Pd(0)_(cat.)]_(cat.).....	135
III.1. Présentation de l'ensemble des résultats.....	135
III.2. Discussion et mécanisme pour expliquer la répartition alcool linéaire / alcool ramifié	137
IV. Conclusion.....	139
Partie III :.....	141
Complexes de zirconium et lanthanides : préparation et réactivité de « Cp₂Zr(II) ».....	141

I.Introduction	143
I.1. Différentes méthodes pour générer des dérivés de $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$	143
I.1.A Protocoles antérieurs à celui de Negishi- Takahashi	143
I.1.B Protocole de Negishi- Takahashi	145
I.2 Réactions induites par le dérivé de « dicyclopentadiénylzirconium » généré par le protocole Negishi, Takahashi ¹³⁵ , mécanisme	147
I.2.A Exemples de quelques réactions induites par le dérivé « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ »	147
I.2.B Mécanisme de la formation du zirconacyclopropane et de la transformation du zirconacyclopropane en zirconacyclopentane	150
I.3. Objectifs	151
II. Mise au point d'un système Lanthanide / ZrCp_2Cl_2 pour générer une espèce « Cp_2Zr »	152
II.1. Observation visuelle	152
II.2. Tentatives d'optimisation du système Lanthane / Cp_2ZrCl_2 en présence de diphénylacétylène	153
II.2.A. Présentation des résultats	153
II.2.B Discussion	155
II.3. Autres métaux lanthanides testés	157
II. 3.A. Résultats obtenus avec le système mischmétal / Cp_2ZrCl_2	158
II.3.B Présentation des résultats obtenus avec le cérium et le néodyme	158
II.4 Comparaison des systèmes lanthanides / Cp_2ZrCl_2 et mécanisme réactionnel	159
II.4.A. Comparaison des quatre systèmes Lanthanides / Cp_2ZrCl_2	159
II.4.B Mécanisme réactionnel supposé	160
II.5. Conclusion	162
III. Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur d'autres composés	162
III.1. Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur les alcynes	162
III.1.A Réactivité sur les alcynes disubstitués symétriques	162
III.1.A.1 Présentation des résultats obtenus avec le 4-octyne	163
III.1.A.2 Mécanisme réactionnel supposé	164
III.1.A.3 Tentatives de couplage du 4-octyne avec des nitriles	164
III.1.A.4 Tentatives de couplage du 4-octyne avec d'autres électrophiles	166
III.1.A.5 Discussion, mécanisme supposé	167
III.1.A.6. Conclusion	168
III.1.B Réactivité sur les alcynes vrais	168
III.1.B.1. Présentation des résultats	168
III.1.B.2. Discussion et mécanisme réactionnel supposé	171
III.1.B.3 Conclusion	174
III.1.C Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur les diènes et les diynes	175
III.1.C.1 Présentation des résultats	175
III.1.C.2. Discussion et mécanisme réactionnel	176
III.1.C.3. Conclusion	178
III.1.D. Conclusion de la partie	178
III.2. Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur les alcènes	179
III.2.A. Présentation des résultats	179
III.2.B. Discussion et mécanisme	180
III.2.C. Conclusion	183
IV. Conclusion de la partie III	184
Conclusion générale et perspectives	187

Partie expérimentale.....	191
I-Généralités.....	193
I.1. Instrumentation.....	193
I.2. Chromatographiques	194
I.3. Réactifs	194
I.4. Solvants	195
I.5. Conditions opératoires.....	195
II. Préparation du diiodure de samarium	195
III. Isomérisation d'alcènes terminaux catalysée par des systèmes associant lanthanides et trichlorures hydratés de métaux de transition.....	196
III.1 Isomérisation par les systèmes de type : trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium.....	196
III.2 Isomérisation par les systèmes de type : trichlorure de métal hydraté / Lanthanide métallique	196
III.3. Traitement des réactions d'isomérisation.....	196
III.3.1. Lorsque le métal de transition est le rhodium ou l'iridium	196
III.3.2. Lorsque le métal de transition est le ruthénium	197
III.4. Données spectrales des produits	198
III.4.1. Alcènes aliphatiques : exemple des isomères du 1-décène	198
III.4.2. Les dérivés d'allylbenzènes	200
III.4.3. Les alcènes linéaires fonctionnalisés	202
IV. Allylations de composés carbonylés par des esters allyliques induites par le système Mischmétal/[SmI₂/Pd(0)_(cat.)']_(cat.).....	205
IV.1. Protocoles expérimentales	205
IV.2. Traitements	205
IV.3. Données spectrales des produits	207
V. Complexes de zirconium et lanthanides : préparation et réactivité de « Cp₂Zr »	220
V.1. Protocoles expérimentales	220
V.2. Données spectrales des produits	221

Tables des abbreviations

Ar :	argon
cat. :	catalytique
cm ⁻¹ :	réciproque du centimètre
CPG :	chromatographie en phase gazeuse
d :	déplacement chimique relatif en RMN
DMA :	<i>N',N'</i> -diméthylacétamide
DMF :	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMPU :	1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidone
<i>E</i> :	entgegen : substituants en position <i>trans</i> sur un alcène
équiv. :	équivalent
Fe(acac) ₃ :	acétylacétonate ferrique
Fe(DBM) ₃ :	<i>tris</i> -(dibenzoylméthane)Fe(III)
h. :	heure
HMPA :	hexaméthylphosphoramide
Hz :	hertz
IC :	ionisation chimique
IE :	impact électronique
IR :	spectroscopie infrarouge
J :	constante de couplage
Ln :	Lanthanide
m :	multiplet en RMN
M :	molaire
mL :	millilitre
mg :	milligramme
mmol :	millimole
mol % :	pourcentage molaire de réactif par mole de substrat
p.f. :	point de fusion
ppm :	parties par million
RMN :	résonance magnétique nucléaire
rdt :	rendement
t.a. :	température ambiante

THF :	tétrahydrofurane
TMSCl:	chlorure de triméthysilyle
TMSOTf:	triflate de triméthylsilyle
Z :	zusammen : substituants en relation <i>cis</i> sur un alcène

Introduction générale

I. Présentation des métaux des lanthanides et du diiodure de samarium

I.1. Présentation générale

Les lanthanides forment une série de 14 éléments métalliques aux propriétés chimiques très semblables. Leur structure électronique du type $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$ à 14 est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par l'addition d'un électron dans la couche profonde $4f$. Les éléments du groupe du scandium (scandium, yttrium, lanthane) dont la structure électronique externe est du type $xs^2 yd^1$ sont adjoints aux lanthanides. Ils possèdent en effet des propriétés physiques et chimiques semblables à celle des lanthanides et co-existent avec eux dans les minerais.

L'histoire de leur découverte est longue et compliquée. En résumé, on peut dire qu'elle a débuté au dix-neuvième siècle par la découverte du cérium et s'est achevée en 1947 avec celle du prométhium, le samarium quand à lui fut découvert en 1879 par Lecoq de Boisbaudran. Les contributions française, anglaise, allemande et russe furent nécessaires.

Ils se divisent en deux catégories : les lanthanides *légers* ou terres *cériques* (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme) et les lanthanides *lourds* ou terres *yttriques* (samarium, europium, gadolinium, terbium, holmium, erbium, ytterbium, lutécium et l'yttrium). Dans la classification HSAB, de Pearson, l'ion Ln^{3+} est considéré comme un acide de lewis dur. Les lanthanides ont une forte affinité pour l'oxygène, et ce caractère oxophile joue un rôle important dans leur utilisation en chimie organique.

Pour tous les lanthanides, l'état d'oxydation le plus stable est l'état trivalent : +3. Cependant, certains d'entre eux peuvent présenter d'autres états d'oxydation. Les éléments qui possèdent une sous-couche $4f$ demi remplie, totalement remplie ou proche de l'une des deux situations (le samarium, le thulium, l'ytterbium et l'euporium) peuvent atteindre l'état d'oxydation +2, stable. Ce sont alors de puissants réducteurs. Trois éléments peuvent atteindre l'état tétravalent +4 : le cérium, le praséodyme et le terbium et seuls les dérivés tétravalents du cérium sont facilement accessibles et stables en solution. Ce sont de très puissants oxydants.

Contrairement à leur désignation « terres rares », les lanthanides sont des éléments assez répandus. Leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016%, c'est-à-dire aussi élevée que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent. L'élément le plus abondant de la famille, le cérium se situe entre l'étain et le cuivre. Plus de 200 minerais contiennent des terres rares, mais seulement deux d'entre eux forment des gisements importants exploités industriellement : la monazite (phosphate à cérium dominant) et la bastnaësité (fluorocarbonate à cérium dominant). En raison de leur grande dispersion à la surface du globe, leur abondance relative n'a été mise en évidence que progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détections et d'analyses se sont perfectionnées et que la recherche de leurs minerais s'est développée. Leur séparation a longtemps posé un problème et ils peuvent être fournis aujourd'hui à l'état métallique soit en poudre, soit en lingots avec une très bonne pureté.

L'industrie des terres rares n'a débuté que vers la fin du XIX^{ème} siècle. Elle a d'abord consommé essentiellement, soit des mélanges provenant de la monazite après extraction du thorium, soit des éléments faciles à séparer comme le cérium et le lanthane. Ce n'est que beaucoup plus tard, au milieu du XX^{ème} siècle, que se sont développées des utilisations basées sur les propriétés magnétiques et optiques de certains lanthanides. Les principales applications concernent des domaines aussi variés que la métallurgie, l'industrie du pétrole, la verrerie (l'oxyde de cérium, CeO_2 est un puissant filtre ; il empêche le brunissement sous l'effet des rayonnements) et les céramiques, les aimants permanents à très hautes performances (samarium-cobalt, néodyme-fer) ou la catalyse de post-combustion automobile (oxyde de cérium).

I.2. Utilisation du diiodure de samarium et des métaux des lanthanides en chimie organique

I.2.A. Utilisation du diiodure de samarium en chimie organique

Le diiodure de samarium est le dérivé divalent des lanthanides le plus utilisé. Il a été préparé pour la première fois en France, en 1906 par Matignon et Cazès,¹ par la réduction du triiodure de samarium par l'hydrogène entre 600 et 900°C (**Schéma 1, Figure 1**). Cependant, ces conditions drastiques n'ont pas permis le développement de la

¹ Matignon C. A. ; Cazès E. ; *Ann. De Chim. Et de Phys.* **1906**, 8^{ème} série, VIII, 417-427.

synthèse et de l'utilisation du diiodure de samarium et, ce n'est qu'en 1977 que H. B. Kagan² et coll. ont décrit la méthode la plus simple et la plus utilisée de nos jours. Ils ont montré que la réaction du samarium métallique sur le diiodoéthane, en présence de THF à température ambiante, permet d'obtenir du diiodure de samarium en solution dans le THF (**Schéma 2**, **Figure 1**).

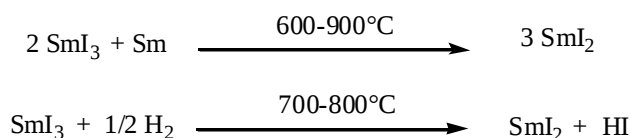


Schéma 1 : 1906

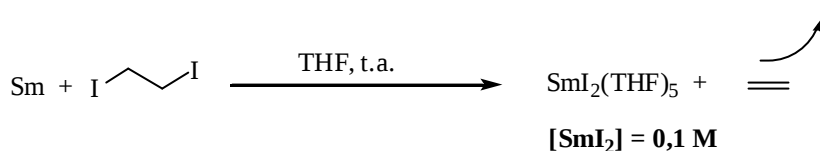


Schéma 2 : 1977

Figure 1

Une solution « bleu de Prusse » de concentration 0,1 M est alors obtenue. On peut remplacer le diiodoéthane par le diiodométhane ou le diiode.

Dès lors, son utilisation en chimie organique s'est considérablement développée. Les premières réactions induites par ce composé sont des réactions de déshalogénations,³ de réductions de groupements fonctionnels en présence d'un donneur de proton, de couplages de type Barbier d'halogénures sur des composés carbonylés, ou de pinacolisation des aldéhydes.⁴ La liste des réactions induites par le diiodure de samarium n'a alors cessé d'augmenter et plusieurs mises au point ont été réalisées.^{5, 6, 7, 8}

² Namy J-L. ; Girard P. ; Kagan H. B. *New. J. Chem.* **1977**, 1, 5-7.

³ Girard P. ; Namy J-L. ; Kagan H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693-2698.

⁴ Namy J-L. ; Soupe J. ; Kagan H. B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 765-766.

⁵ a) Namy J-L. ; Kagan H.B. *Tetrahedron*, **1986**, 42(19), 6573-6614.

b) Kagan H. B. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 10351-10372.

⁶ a) Molander G. A. *The Chemistry of the metal-carbon bond*, F.R. Hatley ed, Wiley, **1989**, 319-396.

b) Molander G. A. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 26-68.

c) Molander G. A. *Organic Reactions*, **1994**, 46, 211-367.

d) Molander G. A. ; Harris C. R. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307-308.

e) Molander G. A. ; Harris C. R. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 3321-3354.

⁷ Steel P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 1, 2727-2751.

⁸ Berndt M. ; Gross S. ; Hölemann A. ; Reissig H-U. *Synlett*, **2004**, 3, 422-438.

L'addition d'additifs au diiodure de samarium a permis d'accélérer fortement les vitesses de certaines de ses réactions, mais également de réaliser de nouvelles réactions plus sélectives. Trois catégories d'additifs existent⁹ : les additifs basiques (qui jouent en même temps le rôle de co-solvant), les composés protiques et les sels de métaux de transition.

Le premier additif basique, l'hexaméthylphosphoramide (HMPA), a été utilisé en 1986 par J. Inanaga¹⁰ et coll. dans une réaction de couplage réducteur de cétones cycliques avec des esters α,β -insaturés (**Figure 2**).

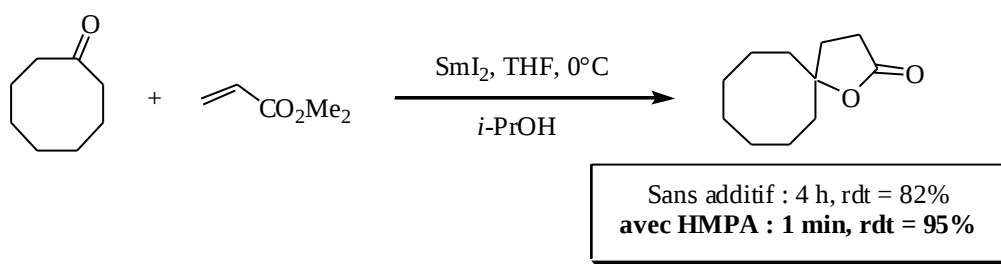


Figure 2

Afin de comprendre l'effet du HMPA sur le diiodure de samarium, R. A. Flowers¹¹ et coll. ont montré que le potentiel redox du couple $\text{Sm}^{3+} / \text{Sm}^{2+}$ (-1,33 V sans HMPA, dans le THF) en présence de HMPA dans le THF (mesuré avec une électrode de type Ag / AgNO_3) diminue considérablement suivant le nombre de HMPA pour atteindre une valeur minimale et constante de -2,05 V à partir de 4 équivalents de HMPA. Le rapport $\text{HMPA} / \text{SmI}_2 = 4$ correspond vraisemblablement à la formation d'un complexe de formule $\text{SmI}_2(\text{hmpa})_4$ décrit (isolé et analysé) par Z. Hou¹² et coll..

Pour expliquer le mode d'action du HMPA sur le diiodure de samarium, plusieurs hypothèses ont été envisagées. Soit le HMPA stabilise les états trivalents par coordination, soit, il joue un rôle de désagrégeant des espèces divalentes et augmente ainsi leur réactivité.¹³

⁹ Kagan H. B. ; Namy J-L. *Topics in Organometallic Chemistry*. **1999**, Vol 2, 155-198.

¹⁰ Otsubo K. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5763-5764.

¹¹ a) Shabangi M. ; Flowers R. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1137-1140.

b) Shabangi M. ; Sealy J. M. ; Fuchs J. R. ; Flowers R. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4429-4432.

¹² Hou Z. ; Wakatsuki Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1205-1206.

¹³ Molander G. A. ; Mckie J. A. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3132-3139.

Par la suite, d'autres additifs basiques moins toxiques mais également moins basiques que le HMPA ont été utilisés : Le diméthylacétamide (DMA),¹⁴ le *N,N'*-diméthylpropylène urée (DMPU),¹⁵ et la tétraméthylguanidine (TMG)¹⁶ et la *N,N'*-diméthylformamide (DMF).¹⁴

Le pouvoir réducteur du diiodure de samarium peut être accru par la présence de composés protiques (eau, alcool) du fait qu'ils protonent *in situ* les intermédiaires réactionnels. Ils influent donc sur le mécanisme de la réaction et la distribution des produits. Ainsi, des composés tels que les acides carboxyliques, les esters, les amides ou les nitriles, qui sont peu réactifs voire inertes vis-à-vis du diiodure de samarium peuvent être réduits en alcool ou amine correspondant.

Il est aussi possible d'exalter le pouvoir réducteur du diiodure de samarium par l'utilisation des sels de métaux de transition. Nous discuterons plus longuement de cet aspect dans le **chapitre II.1** de cette partie, qui porte sur l'utilisation des métaux des lanthanides et de leurs dérivés, en présence de métaux de transition.

Le diiodure de samarium est devenu un réactif très utilisé en chimie organique. Très souvent employé en chimie des sucres,^{17, 18} il a été impliqué dans la synthèse de molécules biologiquement actives (la (+)-taxusine¹⁹ par exemple).

I.2.B. Utilisation des métaux des lanthanides en chimie organique

Les métaux des lanthanides suscitent un intérêt croissant ces dernières années. Leurs utilisations sous forme métallique consomment de 8 à 10% de leurs productions globales. Ce sont de puissants réducteurs, au caractère fortement électropositif comparable à celui des métaux alcalins et alcalino-terreux.

La première réaction connue, utilise l'ytterbium dans une réaction de type Birch dans l'ammoniac liquide (**Figure 3**).²⁰

¹⁴ Inanaga J. ; Sakai S. ; Handa Y. ; Yamagushi M. ; Yokoyama Y. *Chem. Lett.* **1991**, 2117-2118.

¹⁵ a) Fevig T. L. ; Elliott R. L. ; Curran D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5064-5067.

b) Hasegawa E. ; Curran D. P. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5008-5010.

¹⁶ Cabri W. ; Candiani I. ; Colombo M. ; Franzoi L. ; Bedeshi A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 949-952.

¹⁷ Doisneau G. ; Beau J-M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3477-3480.

¹⁸ Jarreton O. ; Skrydstrup T. ; Espinosa J-F. ; Jiménez-Barbero J. ; Beau J.M. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5(2), 430-441.

¹⁹ Paquette L. A. ; Wang H. L. ; Su Z. ; Zhao M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5213-5225.

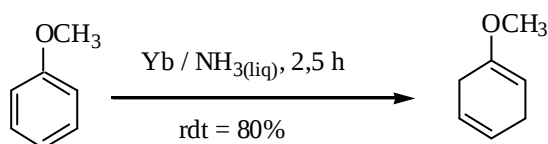


Figure 3

Par la suite, beaucoup de réactions induites par le samarium métallique ont été décrites. Il a été montré par exemple, qu'en présence de ce dernier et d'une quantité catalytique de diiode, les azidures aromatiques²¹ (dans le méthanol, **Schéma 1, Figure 4**) et les nitro aromatiques²² (dans le chlorure d'ammonium aqueux dans le THF, **Schéma 2, Figure 4**) sont réduits et que les amines aromatiques correspondantes sont obtenues.

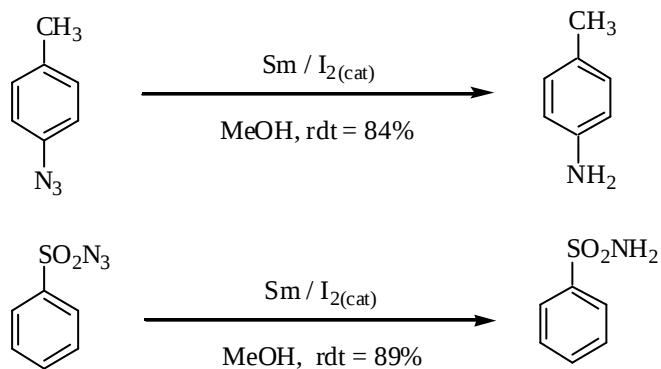


Schéma 1

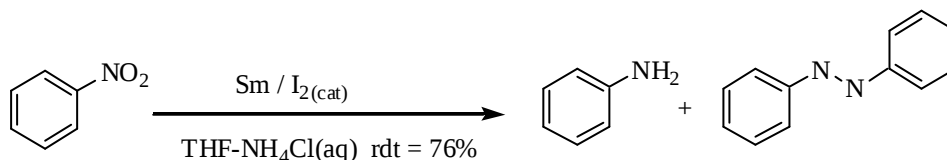


Schéma 2

Figure 4

Très récemment, Y. Zhang²³ et coll. ont montré que l'application du système Sm / I₂(cat.) à diverses acétates adduits de Baylis-Hillman, génère des alcènes trisubstitués via une élimination réductrice (**Figure 5**). Ils ont montré que le samarium métallique utilisé seul n'était pas responsable de la réaction.

²⁰ White J. D. ; Larson G. L. *J. Or. Chem.* **1978**, 43, 4555-4556.

²¹ Huang Y. ; Zhang Y. ; Wang Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1065-1066.

²² Wang L. ; Zhou L. ; Zhang Y. *Synlett.* **1999**, 1065-1066.

²³ Jian L. ; Xu H. ; Zhang Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1931-1934.

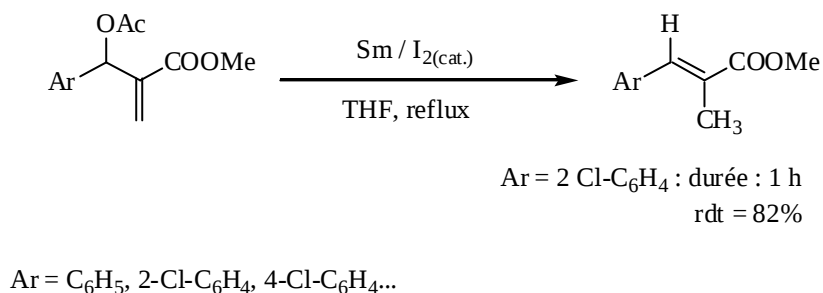


Figure 5

Par ailleurs, ce système a été utilisé dans l'avant dernière étape de la première synthèse totale de l'herbicidine B.²⁴ Le nombre de réaction induites par ce métal n'a cessé d'augmenter et une mise au point de l'ensemble de ces travaux a été effectuée en 2002, par B. K. Banik.²⁵

Cependant, la séparation des lanthanides, bien que parfaitement maîtrisée à l'échelle industrielle, reste coûteuse. De plus, seules trois industries (Rhodia pour la France, Molycop pour les USA et Mitsubishi Chemical Industries pour le Japon) produisent des lanthanides séparés dans le monde, ce qui explique leurs prix élevés. D'où l'importance de développer l'utilisation des alliages de lanthanides.

Le mischmétal issu de la bastnaësité, est un alliage des métaux des lanthanides qui a été obtenu en 1803 par M. H. Klaproth et indépendamment J. J. Berzélius. Il est environ dix fois moins cher qu'un métal lanthanide séparé tel que le cérium par exemple. La plus grande mine de bastnaësité se trouve en Californie et se nomme *Mountain Pass Mine*.

Il est composé environ de 50% de cérium, 32% de lanthane, 13% de néodyme, 4% de praséodyme, 0,5% de samarium, 0,3 de gadolinium et 0,2% d'europium et d'ytterbium (**Figure 6**). Cependant, cette composition peut être légèrement différente selon les origines du minéral. La teneur en cérium peut alors varier entre 45 et 58%, celle en lanthane entre 17 et 32% et celle néodyme entre 11 et 20%.

²⁴ Ichikawa S. ; Shuto S. ; Matsuda A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10270-10280.

²⁵ Banik B. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2431-2444.

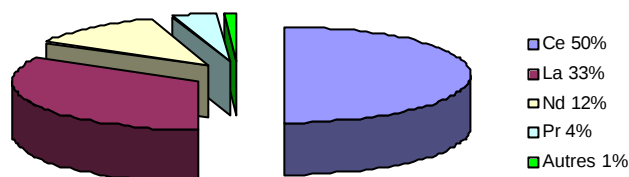


Figure 6

Malgré cette variation de composition, le mischmétal possède des propriétés exceptionnelles et quasi-identiques à celle du cérium et du lanthane. Peu oxydable à l'air contrairement à ces derniers, son coût beaucoup plus bas en fait un matériau chimique de choix.

Des utilisations ont été décrites en chimie organique pour la première fois en 1999, au Laboratoire de Catalyse Moléculaire par J-L Namy et coll..²⁶ Ils ont étudiés quelques aspects de la réactivité de ce composé en chimie organique :

- en tant que métal susceptible d'induire des réactions de réduction en chimie organique
- en tant que co-réducteur dans des réactions induites par des dérivés divalents du samarium
- en tant que précurseur de dérivés trivalents des lanthanides utilisables dans des conditions catalytiques ou stœchiométriques.

Nous exposerons les réactions induites par le mischmétal, développées par ces auteurs dans la **partie II, chapitre I.2.B.2.**

²⁶ Hélion F. ; Namy J. L. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2944-2946.

II. L'utilisation des métaux des lanthanides et de leurs dérivés en association avec des métaux de transition

II.1. Utilisation des sels de métaux de transition comme additifs au diiodure de samarium

Outres les bases et les donneurs de protons décrits dans le **chapitre I.2.A.**, les réactions induites par le diiodure de samarium sont également très sensibles aux sels de métaux de transition. L'utilisation d'une quantité catalytique de sels de métaux de transition permet d'une part, de diminuer les temps de réaction, et d'autres parts de réaliser de nouvelles réactions. Plusieurs métaux de transition ont été utilisés : le fer, le cobalt, le cuivre, le chrome, le palladium et le nickel.

II.1.A. Les sels de fer(III)

En 1980, H. B. Kagan^{2, 3} et coll. ont montré que la réaction de type Barbier entre le 1-iodobutane et l'octan-2-one pouvait être réalisée en 3 h à température ambiante en présence de 2 mol% de FeCl_3 , au lieu de 8 h au reflux de solvant (**Figure 7**).

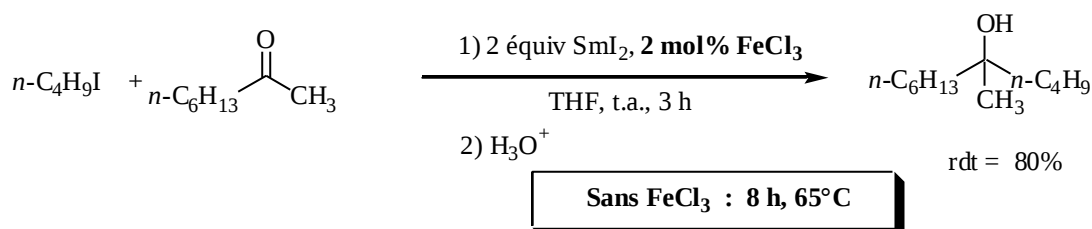


Figure 7

La grande efficacité de ces sels de Fe(III), a également été montrée par J. Inanaga²⁷ et coll. dans la préparation de α -, d- et e-lactones (**Figure 8**). Ces auteurs ont décrits des couplages intermoléculaires entre cétones et β -, γ -, d-bromoesters en présence de 20 mol% de FeCl_3 , à température ambiante. Les lactones correspondantes ont été obtenues avec des rendements satisfaisants.

²⁷ a) Otsubo K. ; Kawamura K. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Chem. Lett.* **1987**, 1487-1490.
 b) Ujikawa O. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2837-2840.

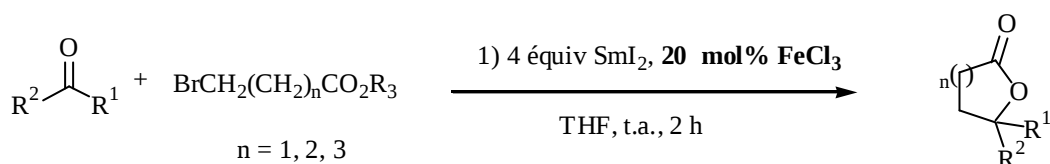


Figure 8

Outre le trichlorure de Fer(III) (FeCl_3), le tris-(dibenzoylméthane) de Fer(III) ($\text{Fe}(\text{DBM})_3$) et l'acétylacétonate ferrique ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) ont été utilisés aussi.

G. A. Molander²⁸ et coll. ont décrit, la préparation de cycles à 5 et 6 chaînons, par réaction d'annélation intramoléculaire. Ils ont rapporté le couplage intramoléculaire de dérivés de 2-(iodoalkyl)cycloalcanones en présence de 2 équivalents de diiodure de samarium et d'une quantité catalytique de $\text{Fe}(\text{DBM})_3$ (**Figure 9**). Les alcools bicycliques sont obtenus avec de bons rendements et une excellente diastéréosélectivité a été observée en faveur du composé à jonction de cycle *cis*. Les alcools bicycliques ont été obtenus avec de bons rendements, cependant, la réaction est peu sélective avec les cyclohexanones (sauf lorsque les cyclohexanones portent un groupement méthyle en position 2). Les sélectivités sont meilleures avec les cyclopentanones.

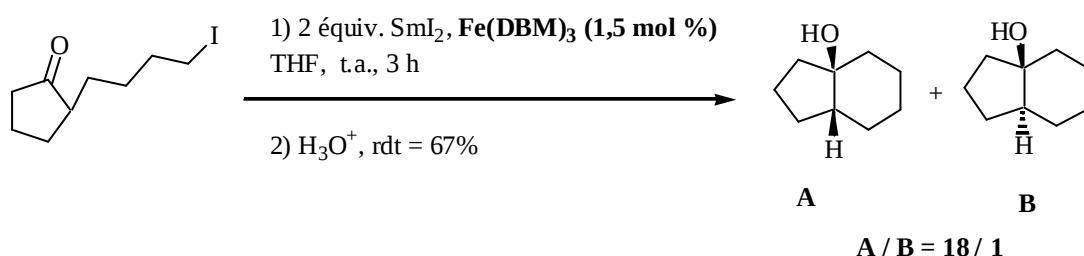


Figure 9

Ces auteurs ont rapporté aussi, le couplage intramoléculaire d'un iodure aliphatique et d'un ester (ou de lactone) en présence d'une quantité catalytique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.²⁹ Des spirocycles ont été obtenus avec d'excellents rendements (**Figure 10**).

²⁸ Molander G. A. ; Etter J. B.. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1778-1786.

²⁹ Molander G. A. ; McKic J. A. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7216-7227.

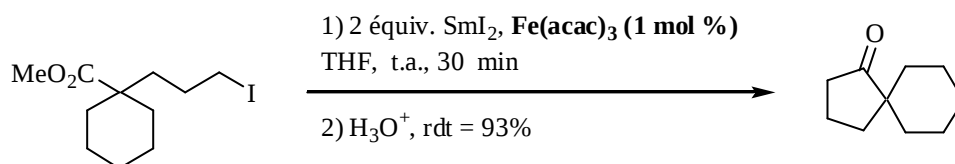


Figure 10

De même, D. C. Ha³⁰ et coll. ont décrit en 1996, le couplage intramoléculaire d'un halogénure et d'une imide cyclique en présence de 3 équivalents de diiodure de samarium et d'une quantité catalytique de $\text{Fe}(\text{DBM})_3$ (Figure 11).

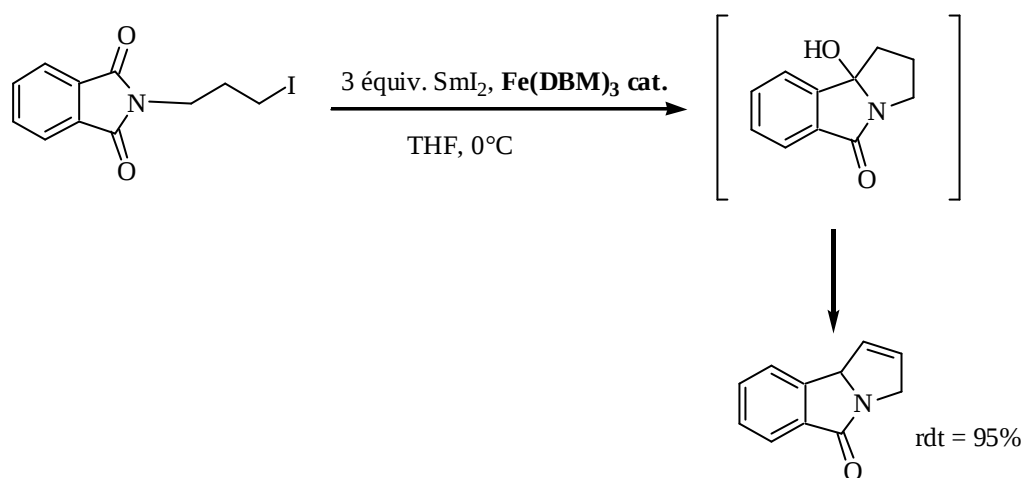


Figure 11

Plus récemment, B. Hamman³¹ a montré lors de sa thèse réalisée au Laboratoire de Catalyse Moléculaire en 1998, que les complexes de $\text{Fe}(\text{III})$ sont d'efficaces additifs du diiodure de samarium dans les solvants nitriles. Par exemple, la pinacolisation de la cyclohexanone, peut être réalisée en 2,5 h dans le pivalonitrile en présence de 2,2 équivalents de diiodure de samarium et de 1 mol% de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, au lieu de 24 h à 60°C en l'absence d'additif.

La liste n'est pas exhaustive et l'intérêt d'utiliser des sels ferriques pour accélérer les réactions induites par le SmI_2 a été largement démontré dans la littérature.

³⁰ Ha D. C. ; Yun C. S. ; Yu E. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7577-7580.

³¹ Hamman B. ; Namy J-L. ; Kagan H. B. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 14225-14234.

II.1.B. Les sels de cobalt(II)

En 1991, J. Inanaga³² et coll. ont décrit la réduction du diphénylacétylène en stilbène en présence de sels de cobalt CoCl_2 / 4 PPh_3 et d'un alcool. L'oléfine Z est obtenue majoritairement (**Figure 12**).

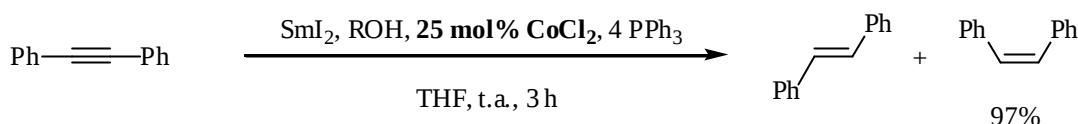


Figure 12

Le mécanisme procéderait *via* la réduction du Co(II) en complexe de Co(0) qui donnerait une addition oxydante sur la triple liaison. L'organométallique ainsi généré subirait une transméallation par une espèce Sm(III) , suivit d'une protonation par l'alcool. L'alcène Z est majoritairement formé.

Des sels de fer, de nickel, de ruthénium, de rhodium et de palladium ont été utilisés pour la réduction d'alcynes. Cependant, ils restent moins efficaces que les sels de cobalt et un mélange des trois produits de réduction possibles est obtenu.

II.1.C. Les sels de cuivre (I), de chrome(III) et de palladium (0)

Bien que les organosamariens soient généralement instables, D. P. Curran³³ et coll. d'une part et P. Wipf³⁴ et coll. d'autre part, ont montré qu'il était possible de les conserver quelques minutes et de les piéger par réaction avec des électrophiles, après réaction totale du diiodure de samarium. Cette méthode appelée « Samarium Grignard Procedure » permet l'utilisation d'électrophiles très réactifs vis-à-vis de SmI_2 , qui ne tolèrent pas des conditions de type Barbier (par exemple : l'acétophénone, la benzophénone, le benzaldéhyde). Ils ont montré que l'addition de sels cuivreux avant celle des électrophiles, permet de réaliser des réactions d'addition 1,4 sur des énones (**Figure 13**).

³² Inanaga J. ; Yokoyama Y. ; Baba Y. ; Yamaguchi M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5559-5562.

³³ Totleben M. J. ; Curran D. P. ; Wipf P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1740-1744.

³⁴ Wipf P. ; Kim H. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3455-3459.

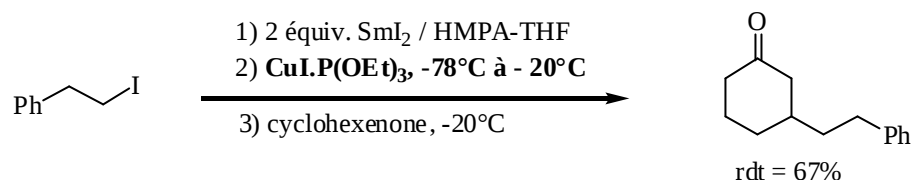


Figure 13

Par ailleurs, il a \u00e9t\u00e9 montr\u00e9 que des c\u00e9tones encombr\u00e9es et des c\u00e9tones \u00e9nolisables r\u00e9agissent avec un compos\u00e9 *gem*-dibrom\u00e9 pour g\u00e9n\u00e9rer des ol\u00e9fines,³⁵ en pr\u00e9sence d'un syst\u00e8me Sm / SmI₂ et d'une quantit\u00e9 catalytique de trichlorure de chrome (**Figure 14**). Ce type de transformation n'est possible qu'en pr\u00e9sence de sels de chrome, et un m\u00e9lange d'alc\u00e8nes *Z* et *E* est obtenu avec des rendements moyens \u00e0 satisfaisants dans des proportions variables. Le m\u00e9canisme propos\u00e9 par ces auteurs, impliquerait le passage par une esp\u00e8ce *gem*-bim\u00e9tallique qui s'additionnerait sur l'\u00e9lectrophile, cependant, son existence n'a pas \u00e9t\u00e9 clairement \u00e9tablie.

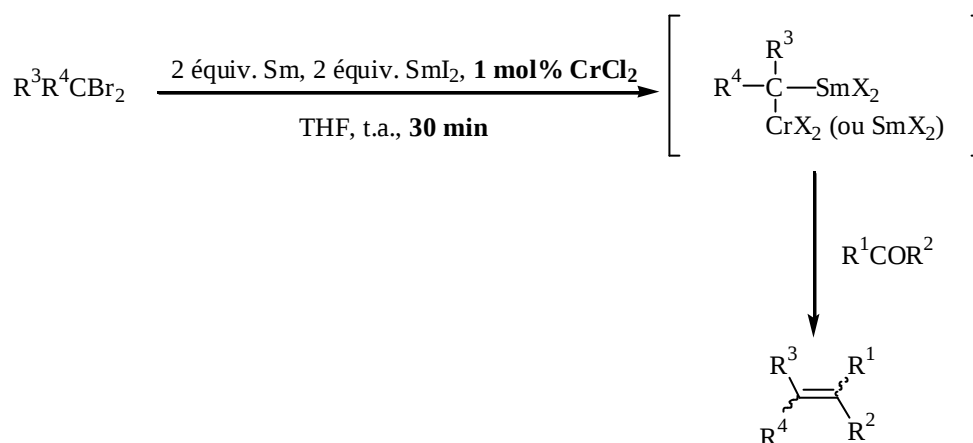


Figure 14

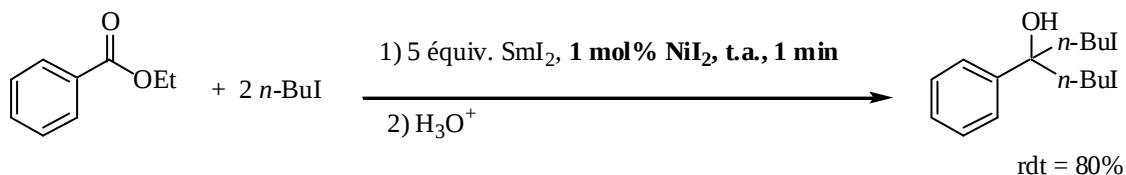
Des sels de palladium ont \u00e9t\u00e9 d\u00e9crits aussi pour r\u00e9aliser des r\u00e9actions des r\u00e9ductions d'esters allyliques et propargyliques en alc\u00e8nes, alcynes et all\u00e8nes ainsi que des r\u00e9actions de type Barbier entre ces m\u00eames substrats et des compos\u00e9s carbonyl\u00e9s. Nous d\u00e9velopperons cette partie dans l'introduction de la **partie II**.

³⁵ Matsubara S. ; Horiuchi M. ; Takai K. ; Utimoto K. *Chem. Lett.* **1995**, 259-262.

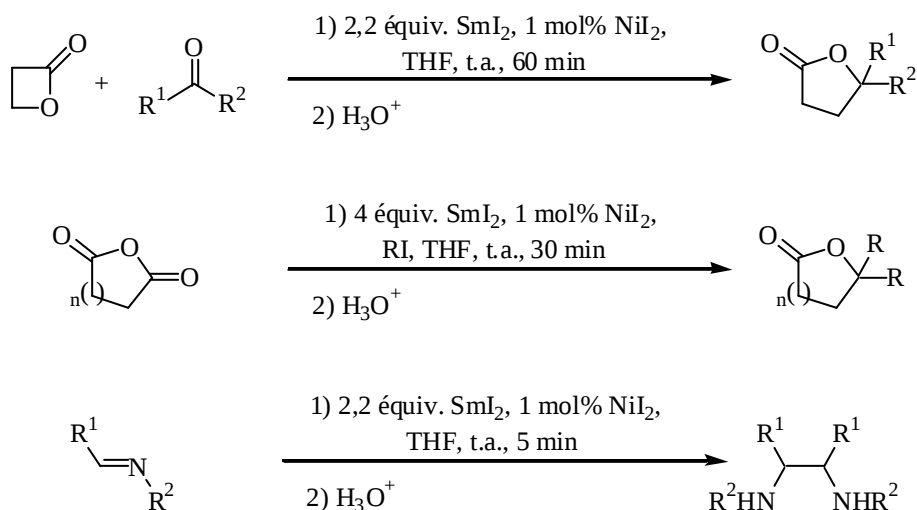
II.1.D. Les sels de nickel(II)

J-L. Namy et coll. ont développé plus tardivement, l'utilisation du diiodure de nickel (ou du dibromure de nickel) comme additif métallique dans des réactions induites par le diiodure de samarium.

Ils ont ainsi développé un système $\text{SmI}_2 / \text{NiI}_{2(\text{cat})}$ qui permet d'accélérer certaines réactions et d'en réaliser de nouvelles. Les premières réactions rapportées sont des réactions intramoléculaires entre des esters ou des cétones et des composés halogénés. Les réactions sont très rapides en présence d'1 mol% de NiI_2 (**Figure 15**).³⁶



Dans sa thèse effectuée au Laboratoire de Catalyse Moléculaire, F. Machrouhi a décrit, le couplage entre des β -lactones et des électrophiles,³⁷ des réactions de type Barbier anhydrides d'acide cycliques,³⁸ ainsi que des homocouplages et hétérocouplages d'imines induits par le système $\text{SmI}_2 / \text{NiI}_{2(\text{cat})}$ (**Figure 16**).³⁹



³⁶ Machrouhi F. ; Hamman B. ; Namy J-L. ; Kagan H. B. *Syntlett*. **1996**, 633-634.

³⁷ Machrouhi F. ; Namy J-L. *Tetrahedron Lett*. **1998**, 54, 11111-11122.

³⁸ Machrouhi F. ; Parlea E. ; Namy J-L. *Eur. J. Org. Chem*. **1998**, 2431-2436.

³⁹ Machrouhi F. ; Namy J-L. *Tetrahedron Lett*. **1999**, 40, 1315-1318.

Plus récemment, M-I. Lannou, dans sa thèse effectuée au Laboratoire de Catalyse Moléculaire, a décrit une catalyse « gigogne » qui associe le mischmétal comme co-réducteur, le diiodure de samarium et le diiodure de nickel en quantités catalytiques ($\text{Mischmétal} / [\text{SmI}_2 / \text{NiI}_{2(\text{cat})}]_{\text{cat}}$) pour effectuer des alkylations de lactones⁴⁰ (**partie II, chapitre I.3**).

Le système $\text{SmI}_2 / \text{NiI}_{2(\text{cat})}$ ainsi développé a alors été exploité par d'autres équipes ; notamment par G. A. Molander⁴¹ et coll.. Ces auteurs ont effectué des réactions de cyclisation intermoléculaires à basse température sous irradiation ultra-violette ainsi que des réactions de cyclisations intramoléculaires de 4-(?-iodoalkyl)lactones α,β -insaturées en présence de *tert*-buanol (**Figure 17**).

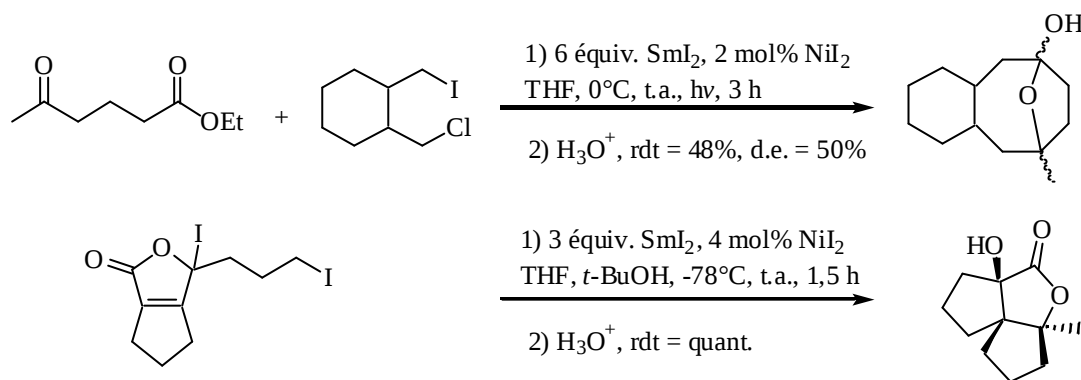


Figure 17

Les résultats montrent donc que l'ajout du diiodure de nickel dans les réactions induites par le diiodure de samarium permet d'augmenter de façon importante le pouvoir réducteur de ce dernier. Cependant, son mode d'action reste inconnu. Les travaux de F. Machrouhi au cours de sa thèse⁴² donnent des éléments de réponses sur son rôle dans les réactions stœchiométriques en diiodure de samarium.

Il a été remarqué que le diiodure de nickel et le diiodure de samarium (en quantités stœchiométriques) réagissent instantanément dans le THF anhydre, pour conduire à la disparition de la coloration bleu-nuit du SmI_2 , et à l'apparition d'un précipité gris-brun et d'un surnageant jaune-clair. Au vu des potentiels rédox des couples $\text{Sm}^{\text{III}} / \text{Sm}^{\text{II}}$ (-1,55 V/ENH) et

⁴⁰ Lannou M-I ; Héliou F ; Namy J-L *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8007-8010.

⁴¹ a) Molander G. A. ; Alonso-Alija C. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4366-4375.

b) Molander G. A. ; St. Jean D. J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3861-3865.

⁴² Machouri F. *Thèse effectuée à l'Université Paris-Sud Orsay*, octobre 1999.

$\text{Ni}^{\text{II}} / \text{Ni}^0$ (-0,25 V/ENH), Il est très probable que le diiodure de nickel soit réduit par le diiodure de samarium selon la réaction suivante :

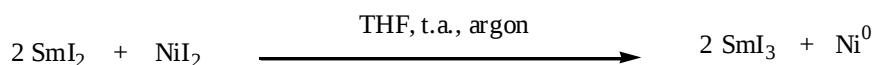


Figure 18

L'analyse élémentaire du précipité obtenu a montré une composition proche de $[\text{2 SmI}_3 / \text{Ni}] \cdot x\text{THF}$. Cette espèce additionnée à SmI_2 (en quantité catalytique) accélère les réactions comme le fait NiI_2 . Par ailleurs, les études électrochimiques en voltamétrie cyclique sont en accord avec la formation d'un complexe polymétallique qui serait l'espèce active, complexe, formé par action de deux équivalents de SmI_2 sur 1 équivalent de NiI_2 selon la **Figure 19**.

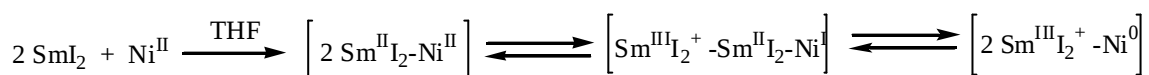


Figure 19

Il a donc été supposé que le SmI_2 avait pour rôle de générer l'espèce catalytique (et éventuellement de réduire sa forme oxydée). Un cycle catalytique a été proposé pour tenté d'expliquer la réactivité du système $\text{SmI}_2 / \text{NiI}_2(\text{cat})$ (**Figure 20**). L'espèce active serait donc une espèce polymétallique, qui se complexerait au substrat (S) en présence du diiodure de samarium, et permettrait de réaliser deux transferts monoélectroniques de façon rapide et sélective dans la sphère interne de coordination du samarium. La formation du produit (S^{2-}) et sa libération sont accompagnées de la formation d'une espèce trivalente de samarium.

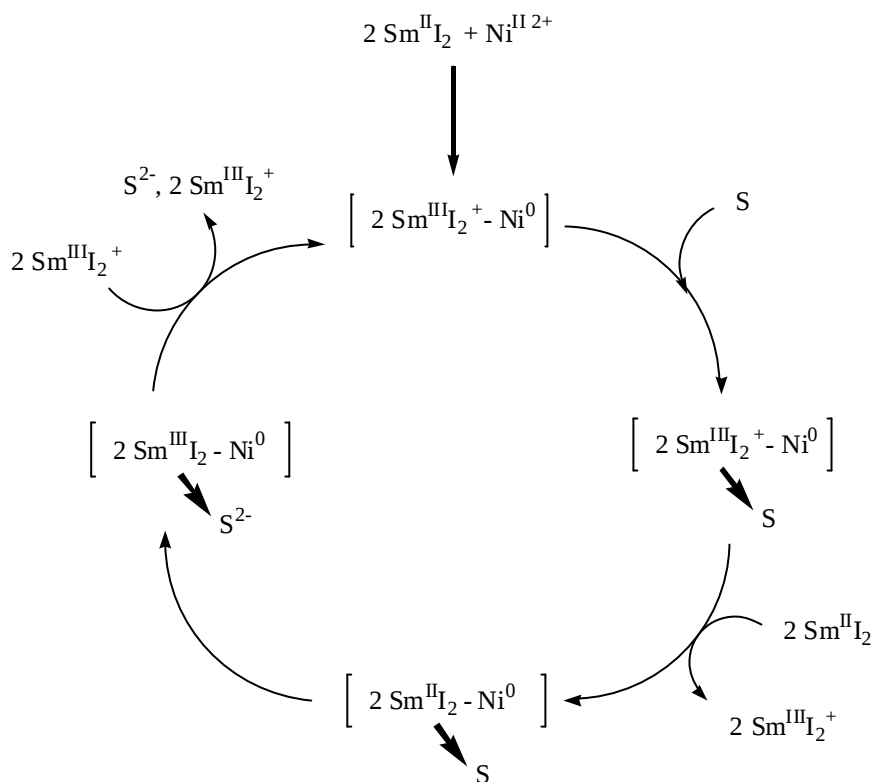


Figure 20

II.1.E Conclusion sur les additifs métalliques

Ainsi, divers sels métalliques (métaux de transition principalement) ont été utilisés pour augmenter la vitesse des réactions induites par le diiodure de samarium et éventuellement effectuer de nouvelles. Le plus efficace de tous semble être le diiodure de Nickel.

II.2. Utilisation de systèmes qui associent des complexes de métaux de transition et des métaux des lanthanides

Le samarium métallique est un réducteur très puissant du fait du potentiel redox très élevé du couple $\text{Sm}^{3+} / \text{Sm}$ (-2,141 V) proche de celui du magnésium ($\text{Mg}^{2+} / \text{Mg} = -2,37 \text{ V}$) et plus élevé que celui du zinc ($\text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76 \text{ V}$). De plus, il est plus facile à manipuler que le diiodure de samarium du fait qu'il est plus stable à l'air. Ainsi, plusieurs publications ont décrits des systèmes de type $\text{Sm} / \text{complexe de métal de transition}$ pour réaliser des réactions organiques.

Y. Zhang et coll. ont beaucoup travaillé sur ce type de système.

II.2.A. Système Sm / complexe de titane

Le premier système décrit par Y. Zhang et coll., est Sm / TiCl₄ / THF pour réaliser des réductions de sulfoxydes en sulfures,⁴³ et de couplage réducteurs de nitriles avec des composés nitro.⁴⁴ Dès lors, il a été largement développé par ces auteurs.

Ils ont décrit la désulfonation de β-cétosulfones (**Figure 21**) par Sm / TiCl₄ / THF.⁴⁵ Les cétones correspondantes ont été obtenues.

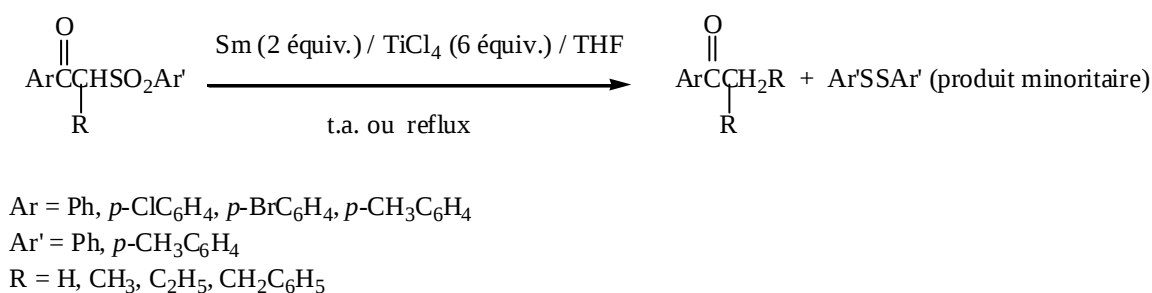


Figure 21

En 1999, ils ont montré qu'en présence d'un équivalent de Sm / TiCl₄ dans le THF, des diaryles disélénures réagissaient sur des chlorures d'acides ou des anhydrides d'acides pour générer des sélénioesters (**Figure 22**).⁴⁶

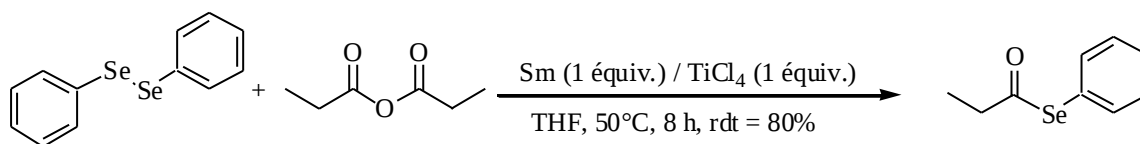


Figure 22

Avec ce système, ils ont réalisé la réduction simultanée du groupement nitro et de la liaison S-S de composés de type **A** (nitrodisulfures), dans le THF et dans des conditions réactionnelles douces. L'intermédiaire **B** ainsi obtenu, peut réagir avec des aldéhydes, des cétones, des chlorures d'acides, des anhydrides d'acides et des cétones α,β-insaturés pour générer des benzothiazolines (**C**), des benzothiazoles (**D**) et des 2,3-

⁴³ a) Wang J. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **1995**, 25(15), 3545-3547.

b) Zhang Y. ; Yu P. Y. ; Bao W. L. *Synth. Commun.* **1995**, 25(12), 1825-1830.

⁴⁴ Zhou L. H. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **1998**, 28(17), 3249-3262.

⁴⁵ Wang J. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **1996**, 26(10), 1931-1934.

⁴⁶ Zhou L. H. ; Zhang Y. *J. Chem. Research.* **1999**, 28-29.

dihydro-1,5-benzothiazépines (**E**) (**Figure 23**).⁴⁷ Le temps de réaction est de 2 h pour générer les benzothiazolines et les benzothiazoles, et de 4 h pour le 2,3-dihydro-benzothiazépines. Ces produits sont obtenus avec de bons rendements (jusqu'à 86%).

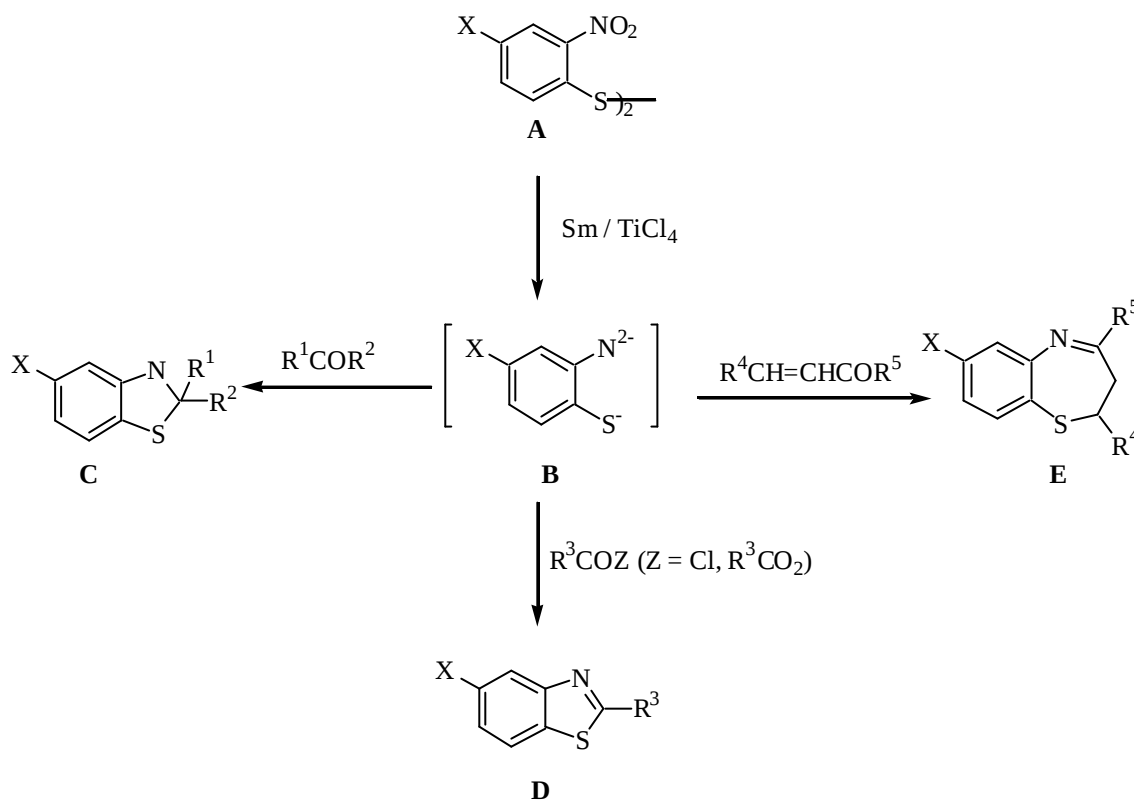


Figure 23

Bien que le mécanisme de cette réaction ne soit pas encore clarifié par les auteurs, ils supposent que le composé **B** serait un dianion, avec un anion nitrure et un anion sulfure.

Sur le même principe, ces auteurs ont réalisé la réduction simultanée des groupements NO_2 et N_3 de composés de type o-nitrophénylazidure⁴⁸ (**Schéma 1, Figure 24**) et aussi le couplage de composés de types o-nitroanilines avec des chalcones⁴⁹ (**Schéma 2, Figure 24**) pour générer des dérivés de 2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazépines, par le système **Sm / TiCl₄**. Les composés attendus ont été obtenus avec de bons rendements.

⁴⁷ Zhon W. Chen H. Zhang Y. *Synth. Commun.* **2000**, 30(24), 4451-4460.

⁴⁸ Zhong W. ; Zhang Y. ; Chen X. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 73-75.

⁴⁹ Ma Y. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **2002**, 32(2), 165-169.

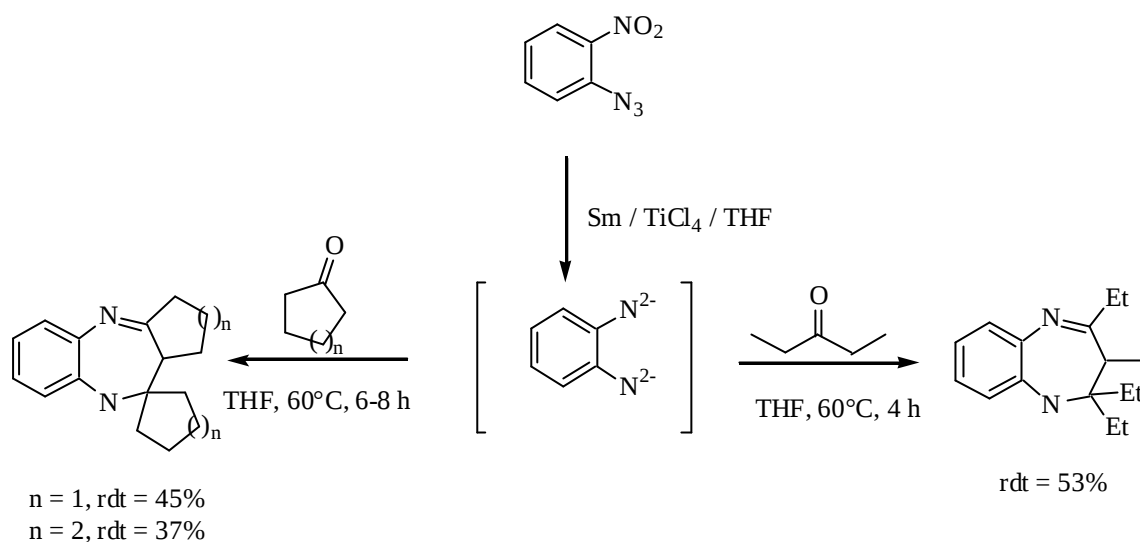


Schéma 1

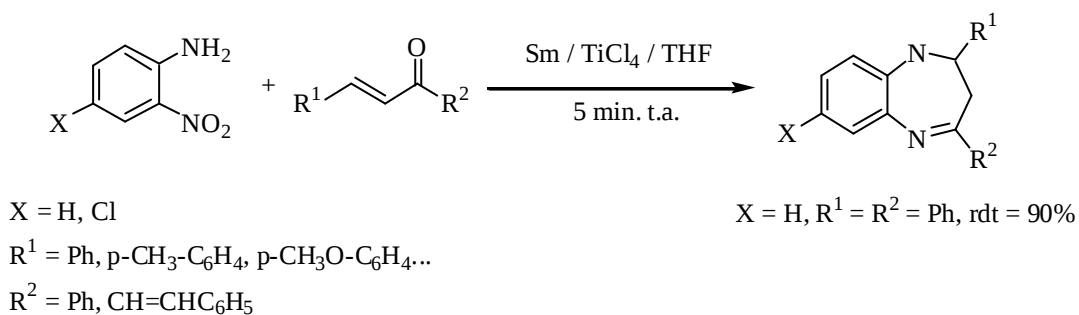


Schéma 2

Figure 24

Le mode d'action du système Sm / $TiCl_4$ n'est pas tout à fait élucidé par ces auteurs. Cependant, la chimie du titane est évoquée et il est supposé que le samarium métallique réduit le complexe de titane(IV) en titane(0) (**Figure 25**). C'est le $Ti(0)$ ainsi généré, qui serait responsable des réactions de réduction.

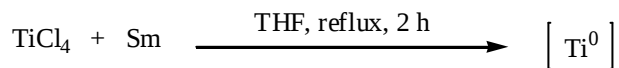


Figure 25

Dans tous les cas, des quantités stœchiométriques ou sur-stœchiométriques de complexe de titane et de samarium métallique sont utilisées.

En 1997, R. Yanada⁵⁰ et coll. ont rapporté le couplage pinacolique de cétones et d'aldéhydes aromatiques, dans un solvant protique (méthanol), en présence du système Sm / I₂ / Ti(OiPr)₄. Un à deux équivalents de tétraisopropoxide de titane, 1,5 équivalent de samarium métallique et 1 équivalent de diiode sont nécessaires pour réaliser la réaction. Ils ont montré que le titane a une activité réelle dans la réaction puisqu'en son absence, les rendements en diols isolés sont plus faibles, la sélectivité dl / méso est totalement inversée et l'alcool de réduction du produit de départ est obtenu en grande quantité (**Figure 26**).

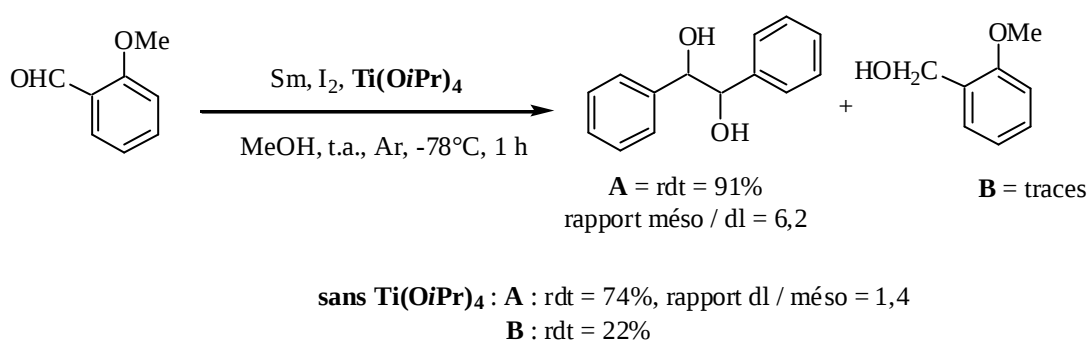


Figure 26

Cependant, le mode d'action de ce système n'a pas été éclairci par ces auteurs.

II.2.B. Autres systèmes Sm / complexes de métaux de transition

Y. Zhang et coll. ont décrit un système Sm / CoCl₂(cat.) pour générer des thioesters⁵¹ avec de bons rendements. Ils ont montré que des disulfures réagissent sur des anhydrides ou des chlorures d'acyles, en présence de 2 équivalents de samarium métallique et de 0,2 mol% de dichlorure de cobalt dans le THF, dans des conditions douces, pour former des thioesters *via* le clivage de la liaison S-S des disulfures.

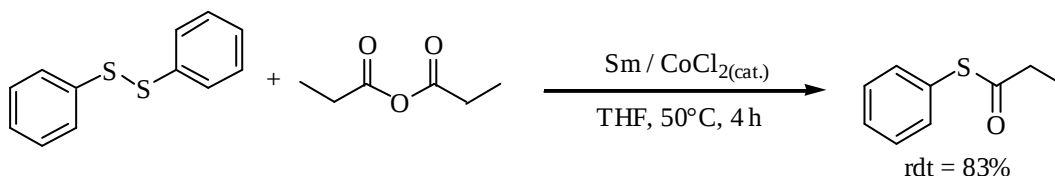


Figure 27

⁵⁰ Yanada R. ; Negoro N. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3271-3274.

⁵¹ Chen R. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **1999**, 29(21), 3699-3704.

Par ailleurs, ils ont montré que la réaction se fait aussi lorsque le complexe CoCl_2 est remplacé par $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La présence de molécules d'eau ne semble pas (ou très peu) affecter la réactivité du système et la réaction peut avoir lieu dans les mêmes conditions.

Les auteurs supposent que le cobalt(II) est réduit en cobalt(I) par le samarium et que le Co(I) ainsi généré subit une acylation oxydante par les anhydrides d'acides (ou les chlorures d'acyles). L'intermédiaire **A** serait obtenu et réagirait sur les disulfures pour donner les thioesters (**Figure 28**).

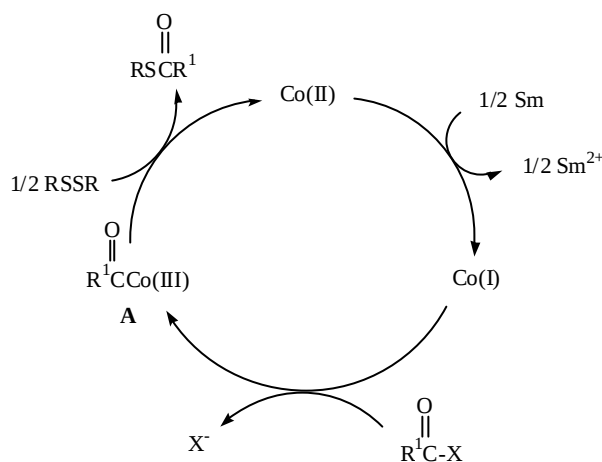


Figure 28

Ces auteurs ont aussi décrit les systèmes Sm / Hg pour réaliser le couplage pinacolique d'aldéhydes et de cétones aromatiques,⁵² Sm / HgCl_2 pour la réduction de β -cétosulfones en cétones⁵³ correspondantes. De même, le système Sm / ZrCl_4 décrit par ces auteurs, réduit les ditellures d'aryles pour générer un anion qui réagit sur les esters α,β -insaturés (et nitriles).⁵⁴ Des telluroesters (et nitriles) ont été obtenus avec de bons rendements avec régénération du Co(II) (**Figure 29**).

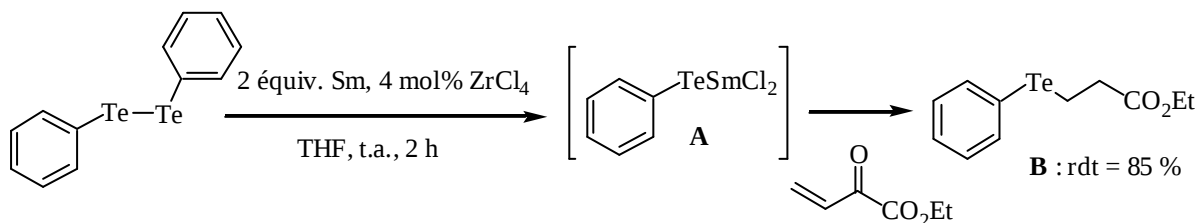


Figure 29

⁵² Wang L. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **1998**, 28(21), 3991-3997.

⁵³ Guo H. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **2000**, 30(14), 2559-2564.

⁵⁴ Zhang S. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **2000**, 30(2), 285-292.

Les auteurs supposent que la réaction procède *via* un organotellurosamarium qui réagirait sur les électrophiles pour donner les telluroesters.

La réduction d'azidures en amines correspondants est une réaction importante en chimie organique. Une large variété de réactifs a été utilisée pour réaliser cette réaction. Par exemple, le borohydrure de zinc,⁵⁵ le triéthylphosphate,⁵⁶ le borohydrure de sodium⁵⁷ et beaucoup d'autres composés ont été utilisés. Y. Zhang et coll. ont décrit un système Sm / NiI₂.6H₂O, pour réduire facilement des azidures d'alkyles, d'aryles, d'aroyles et d'arylsulfonyles en nitriles correspondants (**Figure 30**).⁵⁸

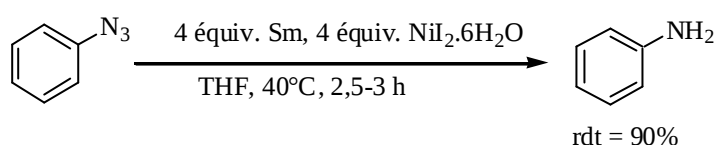


Figure 30

Les modes d'actions des systèmes décrits ci-dessus sont encore peu connus. Cependant, il semble que la chimie du métal de transition utilisé prédomine sur la chimie du samarium métallique.

III. Objectifs du travail de thèse

Dans la continuité des travaux effectués au Laboratoire de Catalyse Moléculaire avec le système SmI₂ / NiI₂(cat.) et le système mischmétal / SmI₂(cat.), l'objectif de cette thèse a été de développer des systèmes associant les dérivés des lanthanides et les complexes de métaux de transition afin de déterminer si l'on peut découvrir ainsi de nouveaux catalyseurs ou réactifs stoechiométriques mettant en synergie ces deux types d'éléments (« éléments d » et « éléments f »). Le développement de réactions catalytiques utilisant le mischmétal comme co-réducteur, a été un objectif complémentaire important.

Dans la mesure où les données de départ sont peu nombreuses, ce travail a un caractère exploratoire et beaucoup de questions restent ouvertes.

⁵⁵ Ranu B. C. ; Sarkar A. ; Chakraborty R. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4111-4116.

⁵⁶ Mungall W.S. ; Green G. L. ; Heavner G. A. ; Letsinger R. L. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1659-1662.

⁵⁷ Gastiser T. ; Selve C. ; Delpucq J. J. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1609-1610.

⁵⁸ Wu H. ; Chen R. ; Zhang Y. *Synth. Commun.* **2002**, 32(2), 189-193.

Partie I :

**Isomérisation d'alcènes terminaux
catalysée par des systèmes associant les
métaux des lanthanides, des dérivés des
lanthanides et des trichlorures hydratés
de métaux de transition**

I. Introduction

L'isomérisation d'oléfines catalysée par des complexes de métaux de transition constitue l'une des réactions les plus importantes de la chimie organométallique. En effet, grâce aux métaux de transition, nombre de catalyseurs d'isomérisation très efficaces ont été synthétisés. La durée de la réaction, la distribution des isomères et le taux de conversion dépendent du métal et du complexe utilisés.



Figure 31

I.1. Quelques systèmes d'isomérisation d'alcènes décrits

J. F. Harrod et A. J. Chalk⁵⁹ ont décrit en 1964 quelques expériences dans lesquelles divers complexes de métaux de transition ont été utilisés, en présence d'un co-catalyseur donneur de proton, pour isomériser des alcènes linéaires. Avec les complexes de Platine(II), de Palladium(II), de Rhodium(III) et d'Iridium(III), ils ont observé une activité isomérisante contrairement aux complexes de Fer(III), de Cobalt(II), de Nickel(II) et de Ruthénium(III).

En utilisant le système Pt(II)-EtOH à 100°C sur le 1-hexène, ils ont remarqué une autocatalyse et une préférence pour la formation du (Z)-2-hexène dans les premières minutes de la catalyse par rapport au (E)-2-hexène. La réaction est très rapide car en 30 minutes, la moitié de l'alcène de départ introduit est consommé. Au bout de 60 minutes, l'équilibre final est atteint avec un taux de conversion de 1-hexène en (Z) et (E) 2-hexène d'environ 80% avec plus de 60% de (E)-2-hexène.

En utilisant le système RhCl₃.3H₂O-EtOH entre 63°C et 67°C sur le 1-hexène, ils ont remarqué de nouveau une forte préférence pour la formation du (Z)-2-hexène dans les premières minutes de la réaction. L'équilibre thermodynamique final est atteint au bout de 160 minutes avec 63% de (E)-2-hexène et 21% de (Z)-2-hexène contre 16% de 1-hexène.

⁵⁹ Harrod J. F. ; Chalk A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1776-1779.

Depuis, divers systèmes ont été décrits y compris des systèmes utilisant des métaux avec lesquels ils n'avaient pas eu de résultats positifs.

H. Kanai⁶⁰ et S. Otsuka⁶¹ et coll. ont décrit en 1972 l'isomérisation du 1-butène par un complexe de nickel(I) du type $(PPh_3)_3NiX$. H. Kanai a montré que les solutions préparées selon la réaction suivante (**Figure 32**) sont capables de catalyser l'isomérisation du 1-butène.

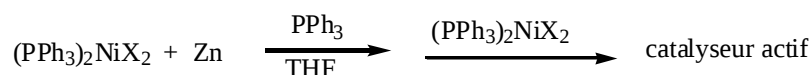


Figure 32

M. Periasamy⁶² et coll. ont décrit plusieurs systèmes. En 1988, ils ont montré que l'addition du 1-décène à un mélange contenant du bromure d'isobutylmagnesium et une faible quantité de Cp_2TiCl_2 (environ 20% de catalyseur par rapport au 1-décène) dans le tétrahydrofurane (THF), sous argon, à température ambiante isomérisait l'alcène. Au bout de 2 heures, un mélange de (*E*)-2-décène et de (*Z*)-2-décène (~ 85 / 15) est obtenu. Ils ont prouvé que le système Cp_2TiCl_2 / *t*-BuMgCl isomérisait aussi dans les mêmes conditions.

En 1995, ces mêmes auteurs ont décrit deux nouveaux systèmes : $Na_2Fe(CO)_4$ / CuCl et $Na_2Fe(CO)_4$ / $BrCH_2CH_2Br$. L'utilisation de ces systèmes en quantités stœchiométriques par rapport au 1-alcène permet d'obtenir au bout de 12 heures à température ambiante, les 2-alcènes correspondants. Cependant, le système $Na_2Fe(CO)_4$ / CuCl fournit uniquement l'isomère *E* tandis que le système $Na_2Fe(CO)_4$ / $BrCH_2CH_2Br$ donne le mélange *Z* et *E*.

Les systèmes décrits par M. Periasamy et coll. permettent l'isomérisation d'alcènes terminaux à chaînes alkyles ainsi que d'allylbenzènes y compris le safrole. Avec les deux derniers systèmes, ils réalisent aussi l'isomérisation du (-)-β-pinène en (-)-α-pinène.

En 1995, U. Rosenthal⁶³ et coll. ont décrit l'isomérisation d'alcènes aliphatiques et cycliques ainsi que de diènes par des complexes de titanocènes et de zirconocènes. Les titanocènes $[Cp_2Ti(Me_3SiCCSiMe_3)]$, $[Cp_2Ti(Me_3SiCC*t*-Bu)]$, $[Cp_2Ti(Me_3SiCCPh)]$ et les

⁶⁰ Kanai H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 203-204.

⁶¹ Otsuka S. ; Nakamura A. ; Yoshida T. ; Naruto M. ; Ataka K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3180-3188.

⁶² a) Periasamy M. ; Achyutha Rao S. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 15-20.

b) Periasamy M. ; Reddy Rama M. ; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 263-266.

⁶³ Rosenthal U. ; Ohff A. ; Burlakov V. V. *J. Mol. Cat.* **1996**, 105, 103-110.

zirconocènes $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)]$ sont utilisés comme précatalyseurs générant par la suite les titanocènes et zirconocènes actifs. Ils ont trouvé que les complexes de zirconocènes sont inactifs dans l'isomérisation d'alcènes aliphatiques et de diènes tandis que l'activité des complexes de titanocènes ne dépend que de la nature du ligand alcyne qu'ils portent. L'efficacité décroît dans l'ordre : $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)] > [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiCC}(t\text{-Bu}))] > [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiCCPh})]$. Ceci est dû à la force de complexation des différents alcynes au métal libre et à la facilité des alcynes à se coupler en présence de Cp_2Ti (**Figure 33**).

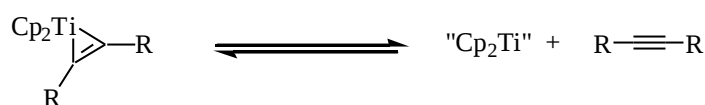


Figure 33

Toutes les expériences sont réalisées sans solvants, avec un rapport catalyseur / alcène de [1 / 50]. En fin de réaction, les complexes d'alcynes sont récupérés presque quantitativement ainsi que les 2-alcènes d'isomérisation avec une large prédominance de l'isomère *E*.

En 2002, T. C. Morrill⁶⁴ et coll. ont décrit l'isomérisation rapide (en 2 heures et à température ambiante) du 1-octène en présence d'une quantité catalytique d'un réactif d'hydroboration et d'un composé de rhodium. Le système le plus efficace décrit est le suivant : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ dans le THF. Le réactif d'hydroboration permettrait de générer *in situ* un hydruure de rhodium par réaction avec le $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui serait responsable de l'isomérisation. Ce système est très efficace dans les conditions douces, mais on remarquera qu'il n'est pas sélectif puisque tous les produits d'isomérisation possibles sont formés dans des proportions équivalentes.

En 2003, M. Mirza-Aghayan⁶⁵ et coll. ont isomérisé les alcènes linéaires aliphatiques à nombre de carbones pairs (du 1-octène au 1-octadécène) en présence d'une quantité catalytique de $\text{Et}_3\text{SiH} / \text{PdCl}_2$. Avec 0,2 équivalent Et_3SiH et 10% PdCl_2 , la réaction dure 17 h (à température ambiante) et conduit à un taux de conversion moyen (52% dans le cas du 1-dodécène) qui diminue quand la longueur de la chaîne carbonée augmente (38% dans le cas

⁶⁴ Morrill T. C ; D'Souza C. A. *Organometallics*, **2003**, 22, 1626-1629.

⁶⁵ Mirza-Aghayan M. ; Boukherroub R. ; Bolourtchian M. ; Hoseini M. ; Tabar-Hydar K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 1-4.

du 1-octadécène). Un mélange d'isomères *Z* et *E* de 2-alcènes et de *n*-alcane correspondant est obtenu dans tous les cas. Quand la quantité de Et₃SiH augmente (1 équivalent par rapport à l'alcène de départ et toujours en présence de 10% PdCl₂), la réaction est terminée en 6 heures (à température ambiante). Une bonne conversion de 98% est obtenue dans le cas du 1-octène et de 90% dans celui du 1-octadécène. Cependant, on obtient toujours un mélange de 2-alcènes (*Z* et *E*) et de *n*-alcane.

Les complexes de métaux de lanthanides ont été largement étudiés pour activer les liaisons CO⁶⁶ et C-H,⁶⁷ pour catalyser l'hydrogénation⁶⁸ et la polymérisation⁶⁷ d'alcènes et d'alcyne ; pour catalyser l'hydrosilylation du styrène⁶⁹ et l'hydroamination / cyclisation d'aminooléfines.⁷⁰

C. Qian⁷¹ et coll. ont décrit des systèmes composés de complexes organolanthanides et d'hydure de sodiums capables d'isomériser des alcènes. Il avait été montré auparavant que ces systèmes étaient très efficaces pour la réduction et l'hydrogénation catalytiques d'alcènes⁷² ainsi que pour la déshalogénéation catalytique d'aryles et de vinyles halogénés.⁷³ Après avoir remarqué lors de la réaction de réduction du 1-hexène par le système Ln(C₅H₅)₃ / NaH dans le THF, que pour un rapport Ln(C₅H₅)₃ / 1-hexène utilisé inférieur à 0,25, seule l'isomérisation du 1-hexène en 2-hexène (*Z* et *E*) survenait, ils ont entrepris d'optimiser le système pour l'isomérisation. Ils ont montré que contrairement à l'activité réductrice, l'activité isomérisante des terres rares lourdes était meilleure que celle de leurs homologues légers. Ainsi, les systèmes Er(C₅H₅)₃, Lu(C₅H₅)₃ / NaH sont les systèmes les plus isomérisants ainsi que Y(C₅H₅)₃ / NaH.

Avec ce dernier système (en présence de THF, à 45°C et dans les proportions [0,05 / 7,8 / 1] en 24 heures), des alcènes aliphatiques et des diènes comme le

⁶⁶ a) Evans W. J. ; Wayada A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 706-708.

b) Evans W. J. ; Grate J. W. ; Doedens R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1671-1679.

c) Evans W. J. ; Grate J. W. ; Hughes L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3728-3730.

⁶⁷ Watson P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491-6493.

⁶⁸ a) Evans W. J. ; Meadows J. H. ; Hunter W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1291-1300.

b) Watson P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 337-339.

⁶⁹ Sakakura T. ; Lautenschlager H. J. ; Tanaka M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 40-41.

⁷⁰ Gagne M. R. ; Nolan S. P. ; Marks T. J. *Organometallics* **1990**, 9, 1716-1718.

⁷¹ Qian C. ; Zhu ; D. Li. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 175-180.

⁷² a) Qian C. ; Deng D. ; Gu Y. *Acta Chim. Sin.* **1987**, 45, 210.

b) Qian C. ; Deng D. ; Gu Y and Zhang C. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 175-183.

⁷³ Qian C. ; Gu Y. ; D. Zhu. *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, L1-L3.

1,5-cyclooctadiène et le 1,5-hexadiène ont été isomérisés avec de très bons rendements. Le système reste cependant inefficace pour déplacer la double liaison du limonène et celle 4-vinylcyclohexène. Les auteurs ont montré que le meilleur solvant d'isomérisation pour ce système est le THF. Avec les autres solvants testés, aucune réaction n'a lieu ou le taux de conversion est faible.

Pour interpréter ces résultats, il est supposé que la réaction de $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sur l'hydrure de sodium en présence du THF, génère un hydrure d'organolanthanide $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$ qui conduit à un hydrure monomère $\text{LnH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Ce dernier est complexé par la double liaison et la réaction d'isomérisation procède par un mécanisme d'addition / élimination (**Figure 34**)

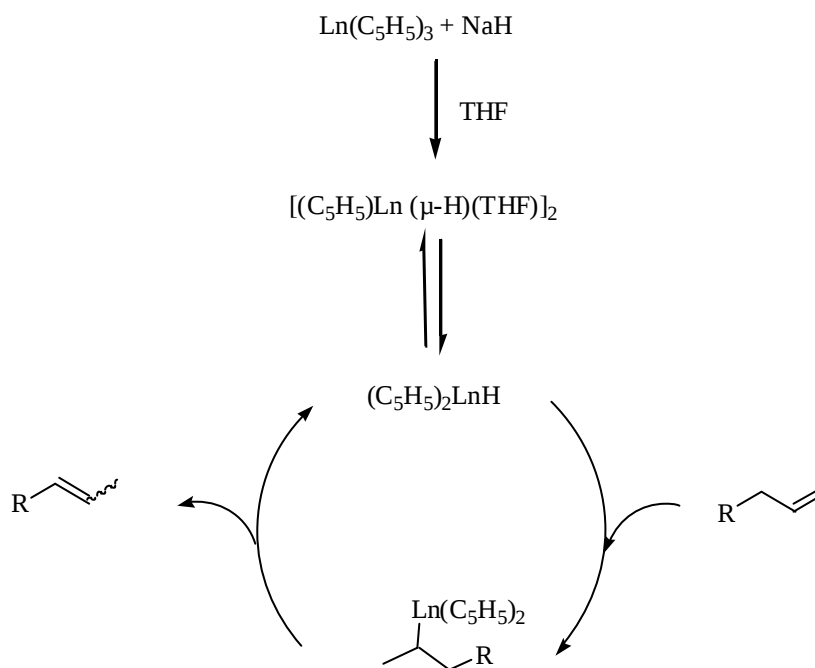


Figure 34

I.2 Mécanismes d'isomérisation

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer l'isomérisation d'alcènes catalysée par des métaux de transition mais seuls deux mécanismes généraux sont plausibles.

Le premier (le plus envisagé) est une succession de réactions d'additions / éliminations (**Figure 35**) par des complexes où le métal porte un hydrure. La liaison M-H pouvant être

présente dès le début de la catalyse ou pouvant être générée *in situ*. Le deuxième mécanisme, beaucoup moins courant que le précédent, a été proposé pour les complexes isomérisants ne portant pas d'hydruure et procède *via* un intermédiaire de type p-allylmétal hydruure (**Figure 37**). La différence fondamentale entre ces deux mécanismes est que le premier implique une migration d'hydrogène 1,2 par formation d'un alkyle métallique suivie d'une β -élimination d'hydrogène tandis que le second implique une migration d'hydrogène 1,3 dans le sens où un hydrogène migre de la position allylique (*via* un intermédiaire d'hydruure métallique) vers la position terminale.

I.2.A. Mécanisme d'addition / élimination

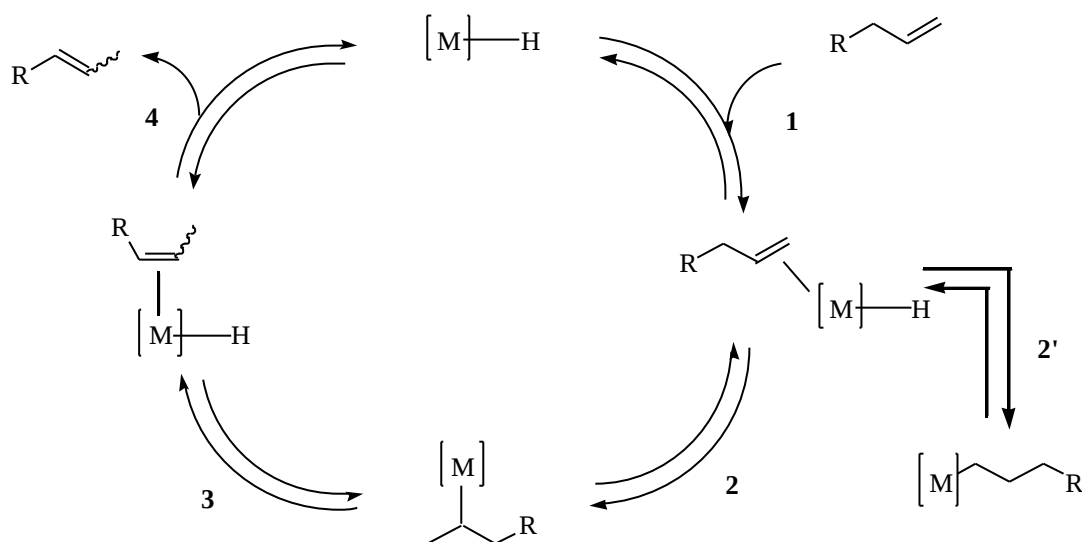


Figure 35

Ce mécanisme est le plus courant. L'oléfine libre se coordine sur l'espèce métal-hydruure. Cette étape est suivie d'une insertion qui génère une espèce métal-alkyle. Ce dernier subit une β -élimination d'hydrogène qui donne l'alcène isomérisé et régénère le catalyseur initial. Si toutes les étapes de ce mécanisme sont réversibles, elles sont gouvernées par les équilibres thermodynamiques et seul le mélange d'alcènes le plus stable thermodynamiquement est obtenu. Ce mécanisme est intermoléculaire puisque l'hydrogène transféré migre d'une molécule à une autre.

Beaucoup de systèmes catalytiques utilisant comme métaux de transition le cobalt, le rhodium, l'iridium, le platine et le nickel, ont été décrits pour isomériser *via* ce mécanisme. Dans une catalyse impliquant le mécanisme d'addition / élimination, le métal du catalyseur

doit porter un hydruure (exemples : $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ou $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$) sinon il faut introduire un co-catalyseur donneur d'hydrogène dans le milieu (acide, dihydrogène ou alcool) pour former le complexe de départ.

Le débat qui persiste sur ce mécanisme porte sur la question de l'addition de l'hydruure métallique sur l'alcène, à savoir si elle est du type Markovnikov ou anti Markovnikov. Des études de deutération donnent des éléments de réponse. Ainsi, en calculant le taux de deutérium du produit final $\text{CH}_2\text{DCH}=\text{CHCH}_3$ (**composé B**, **Figure 36**) par rapport aux autres butènes deutérés obtenus dans l'isomérisation du 1-butène par un catalyseur de rhodium activé par du DCl, R. Cramer⁷⁴ estime que le rapport d'addition Markovnikov / anti-Markovnikov est d'environ [1 / 15] (**Figure 36**).

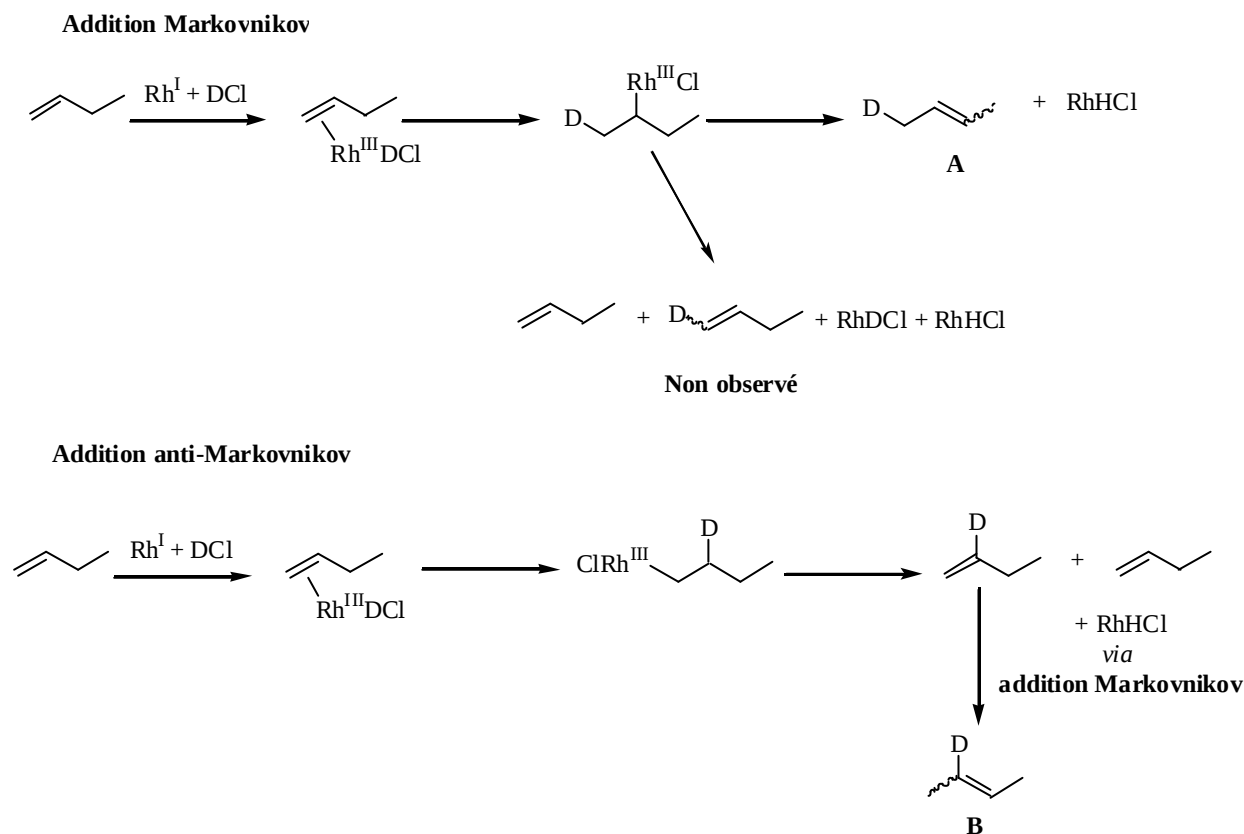


Figure 36 : Addition Markovnikov et anti Markovnikov de $\text{Rh}^{\text{III}}\text{DCl}$ sur le 1-butène

Cependant, beaucoup de résultats contradictoires ont été obtenus avec d'autres systèmes. W. T. Hendrix et J. L. Rosenberg⁷⁵ ont reporté que la composition des oléfines deutérés avec $\text{HCo}(\text{CO})_4$ comme catalyseur est de 65-70% en faveur de l'addition

⁷⁴ Cramer R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2272-2282.

⁷⁵ Hendrix W. T. ; Rosenberg J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4850-4852.

Markovnikov de l'hydruure métallique. De plus, on remarque en général d'après les produits isomérisés obtenus que l'addition Markovnikov soit souvent prépondérante.

Les isomérisations par les systèmes $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ de J. F. Harrod et A. J. Chalk⁵⁹, les deux systèmes de M. Periasamy,⁶² celui de U. Rosenthal,⁶³ de T. C. Morrill⁶⁴ et de C. Qian⁷¹ évoqués dans le **chapitre I. 1** procèdent par ce mécanisme. Avec les catalyseurs $\text{HCo}(\text{CO})_4$,⁷⁶ $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ ⁷⁴ et $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$,⁷⁷ le co-catalyseur utilisé est un acide tandis que le système $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{SnCl}_2$ ⁷⁸ utilise du dihydrogène H_2 .

I.2.B. Mécanisme passant par un intermédiaire p-allyle d'un hydruure métallique

Dans le mécanisme qui procède *via* un intermédiaire p-allylique d'hydruure métallique, le métal induit une migration intramoléculaire de l'hydrogène 1,3 *via* une espèce hydruure du type π^3 -allyl. Bien que ce mécanisme soit souvent suggéré pour les isomérisations d'oléfines par des complexes de métaux de transition qui ne possèdent pas de ligands hydruures, il existe très peu de cas correctement documentés où il est établi indubitablement.

L'intermédiaire p-allylique de l'hydruure métallique supposé est très difficile à isoler et même à détecter.

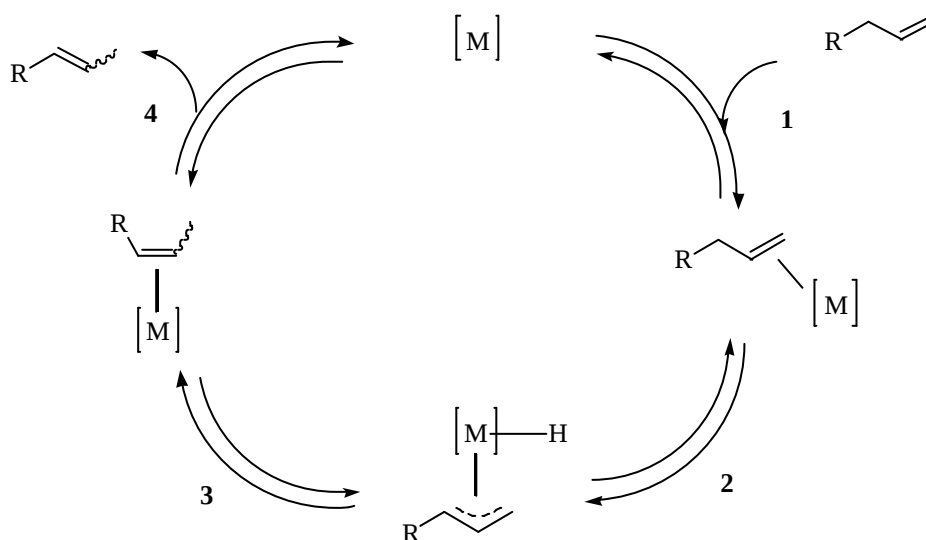


Figure 37

⁷⁶ Taylor P. ; Orchin M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6504-6506.

⁷⁷ Tolman C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2994-2999.

⁷⁸ Adams R. W. ; Batley G. E. ; Bailar J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6051-6056.

L'isomérisation de l'alcool allylique en propionaldéhyde catalysée par un complexe de fer pentacarbonylé semble être l'un des meilleurs exemples décrits passant par ce mécanisme. Les études menées par W. T. Hendrix⁷⁹ et coll. sur le 1-propène deutéré, montrent clairement le déplacement du deutérium de la position 3 vers la position 1 dans cette isomérisation (**Figure 38**).

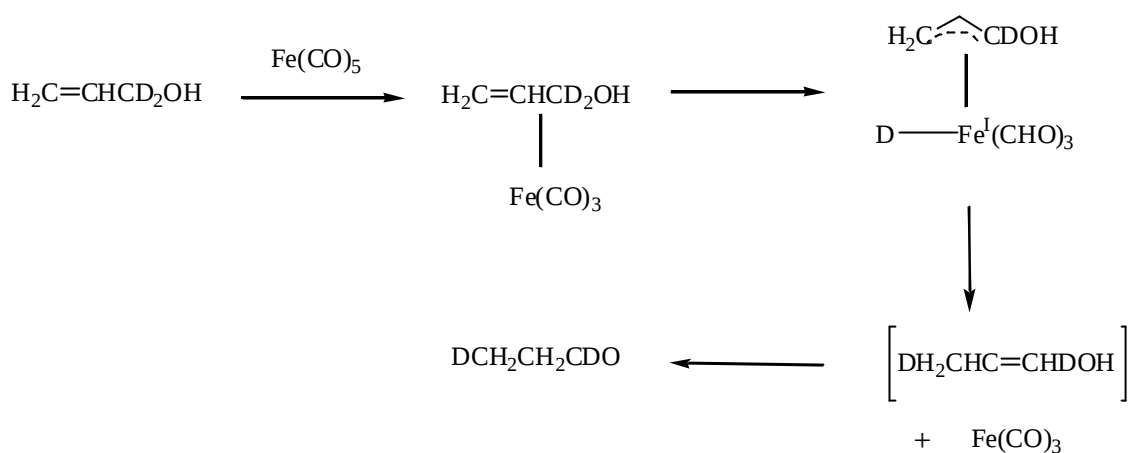


Figure 38

J.F. Harrod et A. J. Chalk⁸⁰ ont expliqué que la migration de l'hydrogène 1,3 qui s'effectue dans l'isomérisation du 1-héptène-3-*d*₂, catalysée par le bis-(benzonitrile) dichloropalladium(II) procède *via* un intermédiaire d'hydrure de palladium.

T.A. Manuel⁸¹ a expliqué l'isomérisation d'oléfines terminales catalysée par un complexe de fer carbonylé par ce mécanisme. De même pour l'isomérisation du 4-méthyl-1-pentène en 2-méthyl-1-pentène dans les conditions où le 4-méthyl-2-pentène ne s'isomériser pas. Cependant, tant que la migration intramoléculaire de l'hydrogène de la position 3 à la position 1 n'est pas prouvée sans ambiguïté, le mécanisme d'addition / élimination reste envisageable.

C. P. Casey et C. R. Cyr⁸² ont repris les travaux de T. A. Manuel cette fois sur le 3-éthyl-1-pentène-*d*₃ et ont démontré sans ambiguïté ce mécanisme dans l'isomérisation de composés catalysée par le Fe₃(CO)₁₂. Ils ont déduit de l'absence de produits secondaires, l'intramolécularité du déplacement de l'hydrogène. La présence de deutérium uniquement sur

⁷⁹ Hendrix W. T. ; Cowherd F. G. ; Rosenberg J. L. *Chem. Commun.* **1968**, 97-99.

⁸⁰ Harrod J. F. ; Chalk A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491-3497.

⁸¹ Manuel T. A. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4076-4078.

⁸² Casey C. P. ; Cyr C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248-2253.

les trois groupements méthyles du 3-éthyl-2-pentène résultant de l'isomérisation du 3-éthyl-1-pentène montre selon eux, que cette isomérisation se fait exclusivement par déplacement d'hydrogène 1,3.

Tout cela montre la difficulté de trancher entre les deux mécanismes quand le catalyseur d'isomérisation ne porte pas d'hydrure et n'est pas susceptible d'en capter dans le milieu réactionnel par la présence d'un co-catalyseur.

I.2.C. Autre mécanisme

Un autre mécanisme a été proposé par N. R. Davies⁸³ qui impliquerait un complexe intermédiaire qui serait un métal-carbène et procéderait par des migrations successives d'hydrogènes de la position 1 vers la position 2 de l'alcène (**Figure 39**). Cependant, aucune donnée expérimentale n'est venue étayer ces hypothèses.

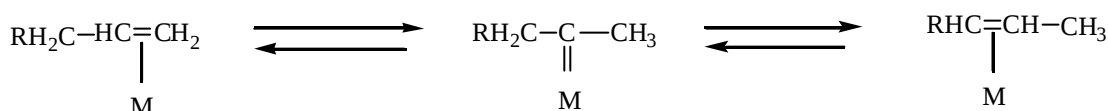


Figure 39

I.3 Isomérisation de dérivés d'allylbenzène et d'alcènes fonctionnalisés

Outre les alcènes aliphatiques, des systèmes capables de réaliser l'isomérisation de dérivés d'allylbenzène ou d'alcènes fonctionnalisés ont été décrits. Certains systèmes sont capables d'isomériser à la fois des alcènes aliphatiques, des dérivés d'allylbenzène et des alcènes fonctionnalisés. D'autres systèmes sont spécifiques d'un type de composé.

I.3.A. Systèmes isomérisant des dérivés d'allylbenzènes

Parmi les nombreux systèmes décrits, nous noterons ceux de W. E. McCormack et M. Orchin et de E. O. Sherman et M. Olson.

⁸³ a) Davies N. R. *Nature*, **1964**, 205, 281.

b) Davies N. R. *Aust. J. Chem.* **1964**, 17, 212-218.

En 1977, W. E. McCormack et M. Orchin⁸⁴ ont réalisé l'isomérisation d'allylbenzène par un complexe de cobalt hydrocarbonyl : $\text{HCo}(\text{CO})_4$ en présence d'un excès de β -allyltoluène. Ils ont isomérisé $\text{PhCD}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et ont obtenu principalement le (*E*)- $\text{PhCD}=\text{CHCH}_3$. Ils ont démontré que cette réaction procédait *via* un mécanisme d'addition / élimination.

En 1979, E. O. Sherman et M. Olson⁸⁵ ont réalisé l'isomérisation d'allylbenzène en *Z* et *E*- β -méthylstyrene à 35-60°C avec $[(\text{Ph})_3\text{P}]_4\text{Ru}(\text{p-CH}_3\text{CN})\text{CH}_3\text{CN}$ dans CH_3CN . Ils ont détecté deux intermédiaires d'hydruure η^3 -1-phénylallyle de complexes de ruthénium par la RMN du proton et ont réussi à isoler l'intermédiaire prédominant : $[(\text{Ph})_3\text{P}]_2\text{RuH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})\text{CH}_3\text{CN}$ (**Figure 40**). Ceci leur a permis de conclure que cette isomérisation initiée par une addition oxydante de la liaison C-H allylique sur le complexe de Ru(0) procédait *via* une migration d'hydrogène 1,3 intramoléculaire.

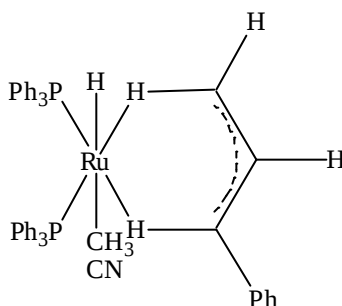


Figure 40

I.3.B. Systèmes isomérisant des alcènes fonctionnalisés

I.3.B.1- Isomérisation d'alcènes d'alcools allyliques et homo-allyliques

Beaucoup de systèmes utilisant des complexes de métaux de transition (Molybdène,⁸⁶ Fer,⁸⁷ Ruthénium,⁸⁸ Cobalt,⁸⁹ Rhodium,⁹⁰ Iridium,⁹¹ Platine⁹²) ont été décrits pour catalyser

⁸⁴ McCormack W. E. ; Orchin M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 127-137.

⁸⁵ Sherman E. O. ; Olson M. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, C13-C19.

⁸⁶ Tatsumi T. ; Hashimoto K. ; Tominaga H. ; Ushida Y. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 105-112.

⁸⁷ a) Emerson G. F. ; Pettit R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4591-4592.

b) Damico R. ; Logan T. J. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2356-2358.

⁸⁸ a) Sasson Y. ; Rempel G. L. *Tetrahedron lett.* **1974**, 4133-4136.

b) Trost B. ; Kulawiec R. *J. Tetrahedron lett.* **1991**, 32, 3039-3042.

⁸⁹ Goetz R. W. ; Orchin M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1549-1550.

⁹⁰ a) Strohmeier W. ; Weigelt L. *J. Organomet. Chem.* **1963**, 86, C17-C19.

b) Alper H. ; Hachem K. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2269-2270.

l'isomérisation des alcools allyliques en cétones ou aldéhydes correspondants *via* un intermédiaire de type énoïl (**Figure 41**).

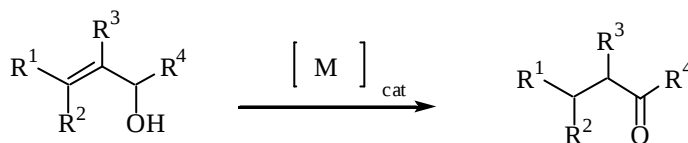
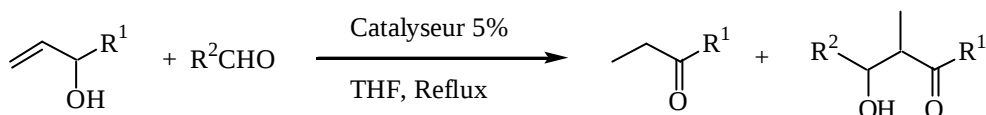


Figure 41

En ce qui concerne les travaux les plus récents, R. Grée⁹³ et coll. ont décrit en 2001, une catalyse par des complexes du ruthénium ou du rhodium pour isomériser des alcools allyliques en présence d'un aldéhyde (**Figure 42**). Les réactions sont effectuées au reflux du THF en moins d'une heure. Les cétones correspondantes sont obtenues ainsi que des β-cétols mixtes.



R¹ = Chaîne alkyle

R² = H, C₆H₅, *p*-ClC₆H₅, *p*-NO₂C₆H₅, *p*-OCH₃C₆H₅

Figure 42

Les catalyseurs utilisés : Rh(PPh₃)₃H, Rh(PPh₃)₃Ph, Rh(PPh₃)₃Me ou Ru(PPh₃)₃HCl, Ru(PPh₃)₃PhCl, Ru(PPh₃)₃MeCl, sont préparés *in situ* car ils sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité. Des études mécanistiques plus poussées sont nécessaires pour trancher la question du mécanisme de ces transformations. Cependant, par analogie avec les réactions d'isomérisation catalysées par des complexes de fer carbonylé, les auteurs supposent que des intermédiaires *p*-oxa allyliques ou des liaisons de rhodium / ruthénium ¹-oxygène (**Figure 43**) sont formés.

⁹¹ Baudry D. ; Ephritihne M. ; Felkin H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 694-695.

⁹² a) Clark H. C. ; Kurosawa H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 150-151.

b) Clark H. C. ; Kurosawa H. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 357-362.

⁹³ a) Grée R. ; Crévisy C. ; Davies M. ; Uma R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3069-3072.

b) Grée R. ; Crévisy C. ; Davies M. ; Uma R. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3141-3146.

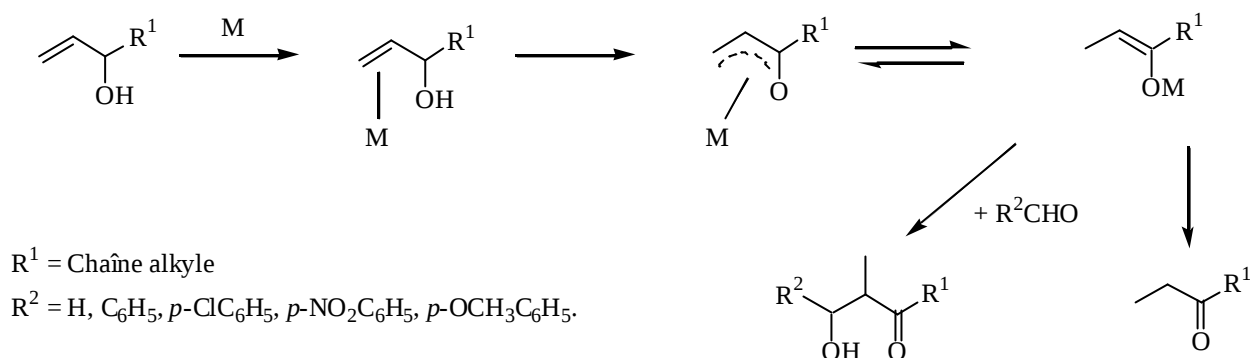


Figure 43

L'énolate métallique formé peut réagir sur l'aldéhyde présent pour conduire à un aldol avec régénération du catalyseur ou subir une tautomérisation pour former la cétone correspondante.

J. Muzart⁹⁴ et coll. ont décrit en 2004, un système qui isomérise des alcools allyliques et homo-allyliques en présence d'une quantité catalytique de PdCl_2 ou de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,01-0,03 équiv) dans du $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ sous argon à 120°C.

I.3.B.2- Isomérisation d'éthers allyliques

La migration de la double liaison des éthers allyliques par des complexes de métaux de transition a été largement explorée. Le Molybdène,⁸⁶ le Fer,⁹⁵ le Rhodium,⁹⁶ l'Iridium,⁹¹ le Platine,⁹² le Nickel⁹⁷ et le Palladium⁹⁸ ont tous été utilisés pour synthétiser des complexes capables d'isomériser des éthers d'allyle.

Parmi les systèmes les plus intéressants, nous noterons celui décrit par R. H. Grubbs et D. V. McGrath⁹⁹ en 1994. Ils ont réalisé l'isomérisation des éthers allyliques, des alcools allyliques et aussi des alcènes aliphatiques par le complexe $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6(p\text{-TsO})_2$, en solution aqueuse. Ils ont montré à travers une discussion mécanistique très intéressante que leur système passait par un mécanisme d'addition / élimination d'un hydruure métallique avec une

⁹⁴ Muzart J. ; Ganchegui B. ; Bouiquillon S. ; Hénin F. *J. Mol. Catal.* **2004**, 214, 65-69.

⁹⁵ a) Jolly P. W. ; Stone F. G. ; Mackenzie K. J. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6416-6420.

b) Damico R. *J. Org. Chem.* **1968**, 38, 1550-1556.

⁹⁶ Corey E. J. ; Suggs J. W. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3224-3224.

⁹⁷ Cramer R. V. ; Lindsey J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3534-3538.

⁹⁸ Golborn P. ; Scheinmann F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 1, 2870-2875.

⁹⁹ Grubbs R. H. ; McGrath D. V. *Organometallics*, **1994**, 13, 224-235.

addition du type Markovnikov de la liaison M-H sur la double liaison favorisée, par la présence de l'oxygène sur le produit de départ (**Figure 44**).

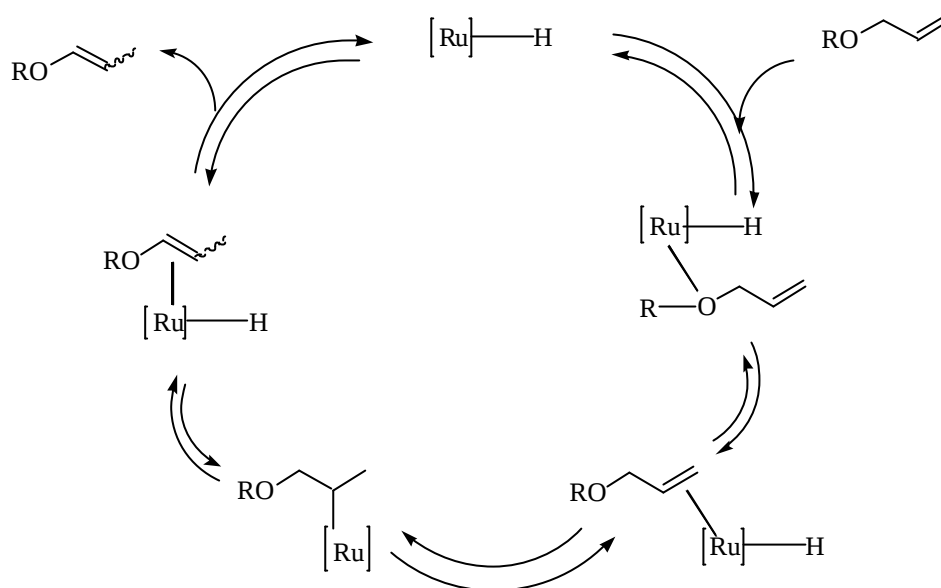


Figure 44

I.3.B.3- Isomérisation d'esters allyliques

Bien qu'un ester α,β -insaturé soit considéré plus stable thermodynamiquement que son homologue non conjugué, M. Mori¹⁰⁰ et coll. ont décrit en 2000 l'isomérisation d'esters α,β -insaturés en présence d'une quantité catalytique de $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (5 mol %) à reflux dans le toluène (**Figure 45**). En présence du complexe de ruthénium, la double liaison conjuguée avec le groupement ester migre vers la position non conjuguée.

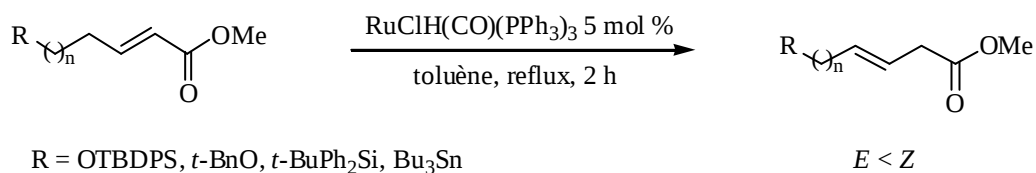


Figure 45

La sélectivité est toujours en faveur de l'isomère *E* quelque soit le produit testé. Ils suggèrent que le mécanisme est de type addition / élimination.

¹⁰⁰ Mori M. ; H. Wakamatsu H. ; Nishida M. ; Adachi N. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3966-3970.

I.4 Isomérisation asymétrique

L'isomérisation asymétrique de systèmes allyliques prochiraux a été étudiée.

B. M. Trost¹⁰¹ et coll. ont décrit en 1991, la migration énantiosélective d'hydrogène d'alcools allyliques prochiraux pour obtenir des aldéhydes et des cétones chiraux non racémiques. Typiquement, la réaction procède *via* un intermédiaire énol qui est rapidement transformé en l'aldéhyde correspondant (**Figure 46**).

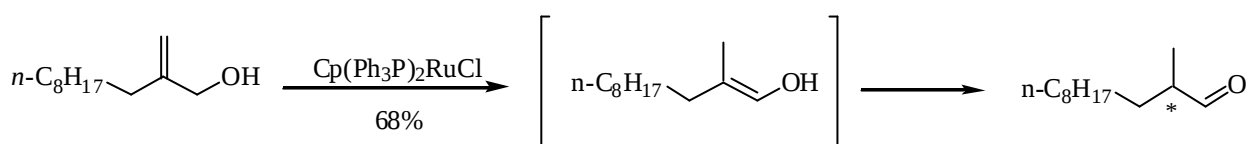


Figure 46

M. Shibasaki¹⁰² et coll. ont décrit un complexe tricarbonylé de chrome capable d'isomériser des éthers allyliques prochiraux en leurs dérivés propényles.

De même, S. Otsuka¹⁰³ et coll. ont décrit en 1978 l'isomérisation d'allylamine prochiraux en énamines. Depuis, cette réaction a été énormément développée par d'autres équipes.

¹⁰¹ Trost B. M. ; Kulawiec R. J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3039-3042.

b) Trost B. M. ; Kulawiec R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027-2036.

¹⁰² Sokeoka M. ; Yamada H. ; Shibasaki M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4906-4911.

¹⁰³ Otsuka S. ; Kumobayashi H. ; Akutagawa S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3949-3950.

II. Système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

Le rhodium est probablement le métal de transition le plus utilisé pour réaliser des catalyseurs d'hydroformylations et d'isomérisations. Pourtant très peu de systèmes utilisant le trichlorure de rhodium hydraté, qui est le complexe de rhodium le plus courant et le plus facile d'accès, ont été décrits.

Ce composé est un solide rouge très hygroscopique. Chauffé à l'air, il se décompose à partir de 100°C en sesquioxyde de rhodium et acide chlorhydrique. Sous atmosphère d'azote, du chlore se dégage à partir de 170°C . Du fait de son hygroscopie, il faut le conserver à l'abri de l'air et le manipuler avec les précautions d'usage.

L'un des rares systèmes d'isomérisation d'alcènes utilisant du trichlorure de rhodium hydraté simple est celui de T. Morrill⁶⁴ décrit dans le **chapitre I.1**. En présence de 1,5 % de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et d'une quantité stœchiométrique de l'agent d'hydroboration $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, une isomérisation du 1-octène en 2-octène (*Z* et *E*), (*E*)-3-octène et (*E*)-4-octène est observée.

Nous avons remarqué incidemment que le diiodure de samarium associé au trichlorure de rhodium hydraté pouvait induire une isomérisation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Mis en présence de diiodure de samarium, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ réagit instantanément dans le THF pour conduire à une suspension brune. C'est ce produit que nous avons testé dans l'isomérisation de 1-alcènes.

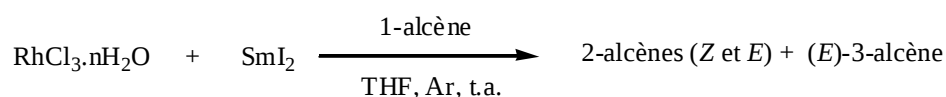


Figure 47

II.1. Etude et optimisation de la réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 : résultats et discussion

Nous avons tenté de définir les conditions optimales de réaction (% de chacun des composants du système, temps de réaction). Les études ont été réalisées sur le 1-décène. On obtient très majoritairement du 2-décène (*E* et *Z* : **1**), ainsi que de faibles quantités (*E*)-3-décène (**2** : 5 à 10%). Les mélanges d'alcènes obtenus sont récupérés avec des rendements en produits isolés supérieurs à 90%.

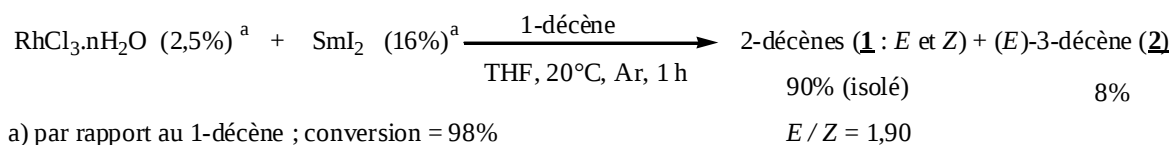


Figure 48

II.1.A. Quantité de chacun des composants du système

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1**. Le taux de conversion et le rapport *E* / *Z* sont déterminés par CPG.

Quand on utilise 1% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 3,2% de SmI_2 (**entrée 5**), seulement 38% de 1-décène sont convertis en 2-décènes en 2 heures de réaction. Il faut 12 heures dans ces conditions pour obtenir un taux de conversion de 90%. Lorsque les quantités des deux composants du système sont doublées (**entrée 6**), des résultats sensiblement équivalents sont obtenus. Nous avons constaté que des taux de conversion très élevés sont obtenus en 30 minutes, lorsque 2,5% de trichlorure de rhodium hydraté sont utilisés (**entrées 1, 2, 3 et 4**).

En maintenant la quantité de complexe de rhodium à 2,5% par rapport au 1-décène introduit, nous avons fait varier la quantité de diiodure de samarium. Dans tous les cas (**entrées 1, 2, 3 et 4**) de bons résultats sont obtenus. Lorsque la quantité de diiodure de samarium est doublée de 4% à 8% (**entrées 3 et 4**), le taux de conversion du 1-décène passe de 60 à 80% en une demi-heure. En outre, le temps de réaction est quasiment divisé par deux car si avec 8% de diiodure de samarium on atteint 92% de conversion en une heure, avec 4%, il faut 2 heures de réaction pour atteindre ce résultat.

Entrée	RhCl ₃ .nH ₂ O (%) ^a	SmI ₂ (%) ^{a, b}	Temps de réaction (heure)	% CPG	
				Taux de conversion	2-décènes 1 : rapport <i>E</i> / <i>Z</i>
1	2,5	16	0,5	96	1,46
			1	98 ^c	1,90
2	2,5	11,25	1	95	2,03
3	2,5	8	0,5	80	1,31
			1	92	1,90
4	2,5	4	0,5	60	1,31
			1	82	1,28
			2	96	1,75
5	1	3,2	1	25	1,5
			2	38	1,47
			12	90	1,13
6	2	6,4	1	30	1,31
			2	50	1,25
			12	95	1,96

Tableau 1: a) pourcentage molaire par rapport à la quantité d'alcène introduite (2 mmol dans 5 mL le THF).
b) 0,1 M en solution dans le THF, c : 90% de 2-décènes **1** et 8 % de (*E*)-3-décène **2**.

Doubler la quantité de diiodure de samarium (de 8% à 16%) permet d'améliorer de façon notable le taux de conversion en une demi-heure de réaction (de 80 à 92%, **entrées 1** et **3**). Cependant, on constate qu'avec 11,25% de SmI₂, en une heure, on obtient 95% de taux de conversion ce qui est satisfaisant (**entrée 2**).

La sélectivité *E* / *Z* varie et il est difficile d'établir une relation entre celle-ci et les quantités de catalyseurs de manière fiable. Cependant plusieurs remarques peuvent être faites. Le rapport *E* / *Z* augmente au cours du temps pour atteindre une valeur voisine de 2. Ainsi, même lorsque la conversion est totale au bout d'une demi heure (**entrée 1**), ce rapport continue d'évoluer de 1,46 à 1,90 durant les 30 dernières minutes suivantes. On remarquera aussi que le 3-décène est obtenu en faible quantité et uniquement sous la forme de l'isomère *E* (8% au bout d'une heure de réaction).

Nous pouvons dire que le système est efficace puisque dans tous les cas, le pourcentage d'isomérisation atteint les 90% même avec 1% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On remarquera que les réactions sont effectuées à température ambiante, ce qui n'est pas fréquent pour ce type de réaction. Pour des raisons pratiques, dans la suite nous emploierons les conditions de l'**entrée 1**, (2,5% de trichlorure de rhodium hydraté et 16% de diiodure de samarium).

II.1.B Cinétique de la réaction d'isomérisation dans les conditions optimales

Nous avons réalisé une étude cinétique sur une heure de réaction dans les conditions optimales définies dans le paragraphe précédent. Des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués toutes les 10 minutes pendant une heure. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 2**.

Entrée	Tps de réaction (min)	% CPG	
		Taux de conversion (%)	2-décènes 1 : rapport <i>E</i> / <i>Z</i>
1	10	76	1,24
2	20	91	1,28
3	30	96	1,46
4	40	98	1,45
5	50	98	1,45
6	60	98 ^a	1,90

Tableau 2 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène ; 1-décène : 2 mmol dans 5 ml de THF, a) 90% de 2-décènes **1** et 8 % de (*E*)-3-décène **2**.

L'**entrée 1** est surprenante car elle indique que seulement après 10 minutes de réaction, 76% de 1-décène de départ ont déjà été convertis. En 30 minutes (**entrée 3**) la réaction est quasi terminée en ce qui concerne le taux de conversion. Les 30 dernières minutes qui suivent ne font gagner que 2% de taux de conversion tandis que le rapport *E* / *Z* évolue de 1,46 à 1,90 et on note que la quantité de (*Z*)-2-décène diminue (**entrée 6**) lorsque le (*E*)-3-décène apparaît. Il semble que ce soit le premier qui soit isomérisé pour donner le second d'où aussi une augmentation concomitante du rapport *E* / *Z* des 2-décènes.

Pour rendre les effets de cette évolution cinétique et thermodynamique de la réaction beaucoup plus visible nous traduisons le **Tableau 2** sous forme de Figures (**Figure 49** et **Figure 50**).

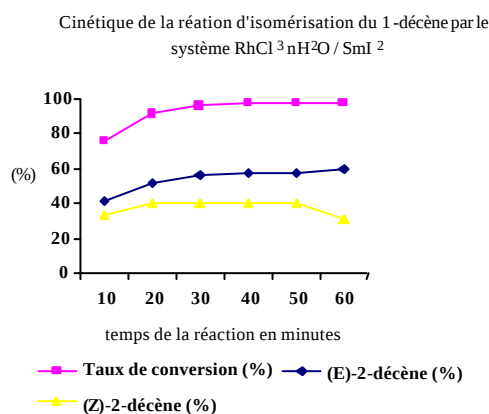


Figure 49

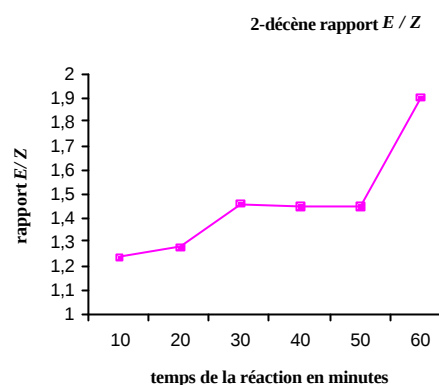


Figure 50

Cette rapidité de réaction dans les premières minutes a déjà été observée par J. F. Harrod et A. J. Chalk⁵⁹ (cf **chapitre I.1**).

L'évolution du rapport E / Z des 2-décènes est le reflet de l'évolution vers l'équilibre cinétique et thermodynamique du milieu. De façon surprenante, après 30 minutes de réaction, le rapport E / Z reste stable pendant 20 minutes (**entrées 3, 4 et 5**) à 1,45 (**Figure 50** : plateau entre 30 et 40 minutes) avant d'augmenter brusquement dans les dix dernières minutes pour atteindre une valeur terminale de 1,90 qui ne bouge plus au delà d'une heure. On pourrait supposer que ce plateau (**Figure 50** : entre 30 et 40 minutes) reflète une stabilité thermodynamique du milieu, un moment pendant lequel rien ne se passe, ou encore, un moment pendant lequel les transformations qui se poursuivent ne sont pas détectables. L'augmentation brusque de la courbe après ce plateau, semble liée à la disparition du (Z)-2-décène qui s'isomériserait en (E)-3-décène. Si l'isomère E est majoritaire tout au long de la réaction, il apparaît cependant qu'il y a une préférence cinétique pour la formation de l'isomère Z dans les premières minutes de la catalyse en regard du rapport E / Z (**entrées 1, 2 et 3**). J.F. Harrod et A. J. Chalk⁵⁹, ainsi que T. C. Morrill⁶⁴ ont noté le même phénomène (**chapitre I. 1**). Des quantités détectables de (E)-3-décène sont observées seulement dans les dernières minutes de la réaction d'isomérisation.

II.1.C Etude de l'influence de l'ordre d'addition des réactifs dans le milieu réactionnel sur la réaction d'isomérisation dans les conditions optimales

Etant donné que nous décrivons un nouveau système, nous nous sommes posés des questions sur tout ce qui pouvait avoir une influence sur la réaction. Ainsi, une fois les quantités de catalyseurs nécessaires à l'optimisation du taux de conversion et du rapport *E* / *Z* établies, nous nous sommes intéressés à l'effet que pouvait avoir l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel.

Trois procédures ont été testées. Toutes ont été réalisées avec les proportions de l'entrée 1 du **Tableau 1** soit : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 2,5% ; SmI_2 (0,1M dans le THF) : 16% par rapport au 1-décène; 1-décène : 2 mmol dans 5 mL de THF, laissés sous agitation pendant une heure à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 3**.

Procédures		%CPG		
		Taux de conversion	2-décènes 1 : rapport <i>E</i> / <i>Z</i>	(<i>E</i>)-3-décène 2
A	$\text{RhCl}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + \text{SmI}_2 \xrightarrow[\text{THF, t.a., Ar}]{1\text{-décène}}$	98	90 (1,90)	8
B	$\text{RhCl}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 1\text{-décène} \xrightarrow[\text{THF, t.a., Ar}]{\text{SmI}_2}$	83	69 (1,65)	14
C	$\text{SmI}_2 + 1\text{-décène} \xrightarrow[\text{THF, t.a., Ar}]{\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$	86	68 (1,72)	18

Tableau 3 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1 M dans le THF) : par rapport au 1-décène ; 1-décène : 2 mmol dans 5 mL de THF. Ensuite, le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h.

Dans la **procédure A** (selon laquelle toutes les réactions d'optimisations du **chapitre II.2.A** ont été réalisées), le catalyseur est formé initialement par la réaction de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec du SmI_2 dans le THF. Immédiatement après la formation d'une suspension brune, l'alcène est introduit. La **procédure B** consiste à introduire d'abord le trichlorure de rhodium hydraté et le 1-décène ; le diiodure de samarium est ensuite ajouté. Dans la **procédure C**, le trichlorure de rhodium est rajouté en dernier.

Lorsque nous regardons les résultats de ces trois procédures, présentés dans le **Tableau 3**, il apparaît indubitablement que le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 est plus efficace

lorsque le catalyseur est généré avant l'introduction de l'alcène dans le milieu réactionnel : **procédure A**. On remarque que les **procédures B** et **C** entraînent la baisse du taux de conversion et du rapport *E* / *Z* obtenus (après 1 heure de réaction), mais aussi une augmentation de la quantité de 3-alcène obtenu.

Une explication plausible serait que la génération du catalyseur pourrait être ralentie par la présence d'un troisième produit dans le milieu réactionnel. Le catalyseur serait par conséquent disponible plus tard dans les **procédures B** et **C** que dans la **procédure A** ce qui impliquerait que la réaction d'isomérisation, commencerait avec retard dans ces cas là. De ce point de vue, la conversion n'aurait pas atteint son maximum après une heure de réaction et les résultats obtenus seraient logiques.

Dans la suite, nous utiliserons toujours la **procédure A**, avec 2,5 mol % de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 16 mol % de SmI_2 par rapport à l'alcène.

II.1.D Etude de l'influence du solvant sur la réaction d'isomérisation

Sachant que le solvant peut avoir une influence sur le processus d'isomérisation, nous avons examiné la réactivité du système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ dans d'autres solvants que le tétrahydrofurane. La réaction a été réalisée selon la **procédure A** en présence de 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 16% de SmI_2 pour 2 mmol de 1-décène.

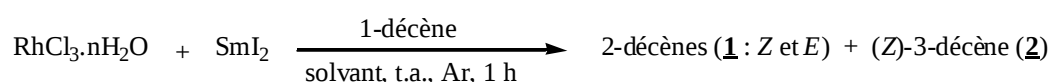


Figure 51

Les solvants testés sont : l'éther, le toluène, l'hexane et le dichlorométhane. Les résultats obtenus sont indiqués dans le **Tableau 4**. Ils révèlent un effet du solvant sur l'activité catalytique de notre système.

Nous remarquons que dans les solvants testés, les résultats obtenus sont nettement moins bons que dans le THF. Les résultats les plus mauvais et très proches sont obtenus avec l'éther et l'hexane (**entrées 3** et **4**). Dans le dichlorométhane et dans le toluène (**entrées 5** et **2**), la réaction a lieu mais est très lente. Elle est plus rapide dans le toluène car en deux

heures le taux de conversion du 1-décène est de 79% (**entrée 2**) mais dans le dichlorométhane, la sélectivité est très bonne car le rapport E / Z est de 2,07 lorsque la conversion est totale (17 h).

Entrée	Solvant	Temps de réaction (en heure)	% CPG	
			Taux de conversion	2-décènes 1 : rapport E / Z
1	Tétrahydrofuane	1	98 ^a	1,90
2	Toluène	1	54	1,70
		4	79	1,72
3	Ether	1	5	
		2	10	
		17	20	1,50
4	Hexane	1	5	
		2	7	
		17	20	1,50
5	Dichlorométhane	1	28	1,54
		2	37	1,74
		17	98 ^b	2,07 ^b

Tableau 4 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène ; 1-décène : 2 mmol dans 5 mL de solvant ; a) dont 8% de (*E*)-3-décène **2** ; b) dont 6% de (*E*)-3-décène **2**.

De manière analogue à C. Qian⁷¹ et coll., on peut conclure que le THF est le meilleur solvant pour notre système. Cependant, nous notons une différence entre nos résultats et les leurs : ils n'observent aucune activité catalytique avec le système $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln} / \text{NaH}$ dans le toluène et l'hexane. Par contre, dans l'éther, nos résultats sont sensiblement proches dans la mesure où nous obtenons 20% de conversion du 1-décène et un rapport E / Z de 1,50 (**entrée 3**) tandis qu'ils obtiennent 17% de conversion du 1-octène et un rapport E / Z de 1,77.

II.2. Etudes du catalyseur : Nature, vieillissement et recyclage

II.2.A Hypothèses sur l'espèce responsable de l'activité isomérisante de notre système

Nous nous sommes interrogé sur la nature de l'espèce catalytique. Les premières vérifications ont été de voir si $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et SmI_2 utilisés séparément pouvaient déplacer la double liaison terminale. En présence de 16% de SmI_2 par rapport à l'alcène, l'alcène de départ introduit est récupéré et aucun autre isomère n'est détecté. Lorsqu'on utilise $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seul (2,5% par rapport à l'alcène) à température ambiante, l'isomérisation se produit mais très lentement.

Etant donné le pouvoir réducteur du diiodure de samarium, nous avons supposé qu'il réduisait le trichlorure de rhodium hydraté en rhodium(0) métallique et que c'est ce dernier qui catalysait l'isomérisation des doubles liaisons. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé 2,5% de $\text{Rh}(0)$ / Charbon pour tenter d'isomériser le 1-décène. Aucune trace de réaction n'a été détectée après une nuit. Cependant, cette forme de $\text{Rh}(0)$ peut être sensiblement différente de celle générée par la réaction du $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec le SmI_2 .

La disparition de la coloration bleue du diiodure de samarium du mélange réactionnel lorsque les deux composants sont présents est une preuve de l'oxydation du $\text{Sm}(\text{II})$ en $\text{Sm}(\text{III})$. Les espèces susceptibles d'être obtenues sont SmI_2Cl et SmIO . Nous avons préparé ces espèces et avons pu vérifier (**Figure 52**) qu'aucune des deux n'était responsable de la réaction d'isomérisation (aucune trace d'isomères attendus n'a été détectée).

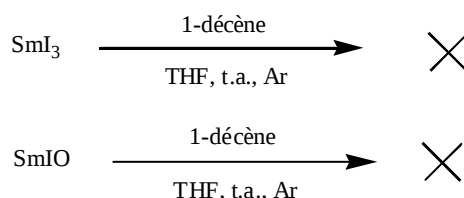


Figure 52

Nous pouvons supposer que l'espèce responsable de l'isomérisation dans notre système, associe, un dérivé du samarium(III) et un dérivé de bas degré d'oxydation du rhodium (0, I ou II).

Nous avons remarqué que lorsque la réaction est réalisée avec le trichlorure de rhodium anhydre / diiodure de samarium, (RhCl_3 / SmI_2) (**Figure 53**), la réaction d'isomérisation se fait, mais qu'elle est très lente. Les résultats sont indiqués dans le **Tableau 5**.

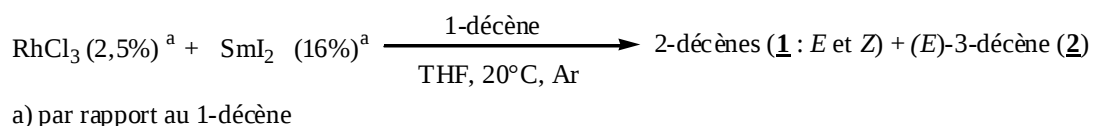


Figure 53

Entrée	Temps de réaction (heure)	% CPG		
		Taux de conversion	2-décènes <u>1</u> (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-décène <u>2</u>
1	1	20	20 (1,50)	0
2	2	23	22 (1,44)	1
3	48	34	32 (1,46)	2

Tableau 5 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène ;
1-décène : 2 mmol dans 5 mL de THF.

Il apparaît clairement que le trichlorure de rhodium anhydre est beaucoup moins efficace que son homologue hydraté pour l'isomérisation d'alcènes terminaux. En 2 heures, seuls 23% de 1-décène sont convertis (**entrée 2**) et en 48 heures, 34%. La présence des molécules d'eau est donc importante. Elles participent probablement à la génération de l'espèce catalytique responsable de l'isomérisation, peut-être en permettant la formation d'un hydruure de rhodium. Ces points sont discutés en détail plus loin dans le **paragraphe III.3**.

II.2.B. Vieillissement de l'espèce catalytique et influence de l'agitation sur son activité

II.2.B.1. Vieillissement de l'espèce catalytique avec une agitation durant toute l'expérience

Nous nous sommes posé la question de la conservation de l'espèce catalytique formée. Nous avons voulu savoir si une fois le mélange $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 réalisé le système gardait son activité catalytique et pendant quel laps de temps. Pour cela, nous avons utilisé le mélange des deux composants dans les proportions définies comme optimum dans le **Tableau 1, entrée 1**. Ainsi, nous avons ajouté le 1-décène à l'espèce catalytique au bout de temps variables durant lesquels une agitation était maintenue. Ensuite le mélange réactionnel était laissé une heure sous agitation. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 6**.

Ce tableau est très explicite et indique formellement que l'espèce que nous générons à partir de notre système catalytique ne peut être conservée longtemps car elle perd de son activité assez rapidement.

Entrée	Temps de vieillissement du catalyseur [$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2]	% CPG		
		Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport E / Z)	(E)-3-décène 2
1	5 min	98	90 (1,90)	8
2	2 heures	79	73 (1,28)	6
3	18 heures	19	18 (1,25)	1
4	72 heures	9	6 (0,50)	3

Tableau 6 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène ; 1-décène : 2 mmol dans 5 mL de THF.

Dans l'**entrée 1**, lorsque le catalyseur est laissé sous agitation pendant 5 minutes seulement avant l'addition du 1-décène, l'activité est totale (taux de conversion de 98% après une heure de réaction). Nous observons une baisse importante de l'activité du catalyseur ainsi qu'une diminution de la sélectivité E / Z avec le vieillissement du catalyseur (**entrées 2 à 4**). Cette étude nous indique clairement que nous ne devons pas attendre trop longtemps avant l'addition de l'alcène au mélange catalytique.

II.2.B.2. Vieillissement de l'espèce catalytique sans agitation

La question de l'influence éventuelle de l'agitation au cours de l'isomérisation s'est alors naturellement posée.

Nous avons préparé comme précédemment l'espèce catalytique. Immédiatement après la disparition de la coloration bleue du diiodure de samarium, nous avons arrêté l'agitation et laissé reposer le mélange pendant une nuit. Ensuite, nous avons additionné du 1-décène au mélange et remis l'ensemble sous agitation pendant une heure. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 7** (les **entrées 2** et **3** sont tirées du **Tableau 6** précédent afin de comparer les résultats).

Nous remarquons que lorsque le mélange catalytique est laissé 18 heures sans aucune agitation (**entrée 1**), il perd très peu de son activité alors que lorsque pendant ces 18 heures il est maintenu sous agitation (**entrée 2**) il est beaucoup moins efficace.

Entrée	Temps de vieillissement du catalyseur	Agitation	Tps de réaction après ajout du 1-décène (heure)	% CPG		
				Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3- décène 2
1	18 h	sans	1	82	80 (1,22)	2
			2	90	88 (1,25)	2
2	18 h	avec	1	19	18 (1,25)	1
3	5 min	avec	1	98	90 (1,90)	8

Tableau 7 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène ; 1-décène : 2 mmol dans 5 mL de THF.

L'agitation a donc une réelle influence sur la conservation du système catalytique et moins sur la sélectivité *E* / *Z* puisque cette dernière reste de 1,25 dans les deux cas (**entrée 1** et **2**).

Pour compléter cette série sur l'agitation, nous avons simplement réalisé la réaction d'isomérisation dans les conditions définies comme optimales sans aucune agitation.

II.2.B.3. Réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $RhCl_3.nH_2O$ / SmI_2 sans agitation du mélange réactionnel

Après la préparation du catalyseur selon la **procédure A** l'agitation est arrêtée et le 1-décène est introduit. Au bout d'une heure, puis de deux heures, le mélange des alcènes est analysé. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 8**.

Entrée	Agitation	Temps de réaction (heure)	% CPG		
			Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport E / Z)	(E)-3- décène 2
1	sans	1	65	60 (1,48)	5
		2	89	81 (1,90)	8
2	avec	1	98	90 (1,90)	8

Tableau 8 : Conditions : 2,5% de $RhCl_3.nH_2O$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-décène, 1-décène : 2 mmol dans 5 ml de THF.

On peut constater que l'agitation n'est pas nécessaire pour mener à bien l'isomérisation de 1-alcène puisque au bout de 2 heures nous obtenons environ 89% de conversion du 1-décène (**entrée 1**) avec une bonne sélectivité. Cependant si elle n'est pas absolument nécessaire, l'agitation permet d'obtenir de meilleurs résultats (**entrée 2**), ce qui n'est pas très surprenant avec un système hétérogène.

Cependant, on peut s'interroger sur les raisons qui font que le catalyseur se dégrade sous agitation. L'espèce catalytique active est-elle formée en très petite quantité et très oxydable ce qui ferait qu'elle serait détruite sous agitation par les quelques ppm d'oxygène présent dans le tube de Schlenck ? Ou bien l'agitation favoriserait-elle l'agrégation de particules de très petites tailles (nanoparticules métalliques) responsables de l'isomérisation ?

II.2.C. Recyclage du catalyseur

Le recyclage d'un catalyseur peut être important du point de vue économique. Nous nous sommes posé la question de déterminer le nombre de fois que le catalyseur pouvait être utilisé sans perdre son activité. Avec le 1-dodécène (qui est isomérisé aussi vite que le 1-décène dans les conditions optimales) nous avons réalisé une série d'expériences.

La première expérience réalisée est présentée dans la **Figure 54**. Nous avons mélangé les deux composants : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 (2,5 et 16%) et immédiatement après la disparition de la coloration bleue du milieu, le 1-dodécène a été ajouté selon la **procédure A**. Après une heure de réaction, le liquide (après décantation du milieu réactionnel) a été récupéré et analysé. Au solide resté dans le Schlenck, ont été additionnés à nouveau 2 mmol de 1-dodécène. Le milieu a été analysé heure par heure. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 9**.

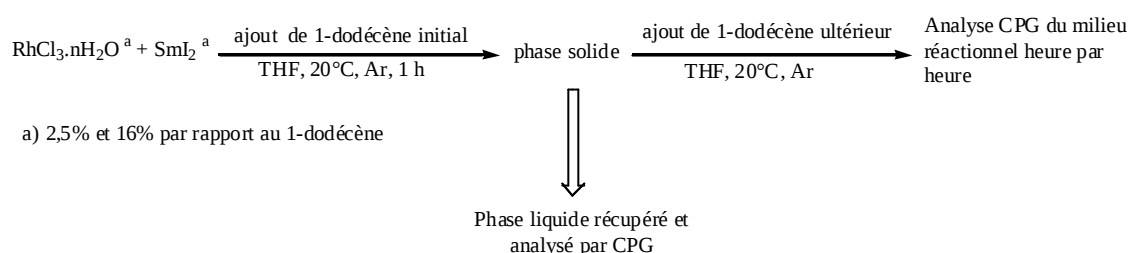


Figure 54

Entrée	Ajout de 1-dodécène (2 mmol)	Temps de la réaction (en heure)	Taux de conversion en 2-dodécène Z et E (% CPG)
1	ajout initial	1	95
2	Ajout ultérieur	1	30
		2	40
		3	45
		4	50
		17	67

Tableau 9

Au premier ajout de 1-dodécène, nous notons une activité normale soit un taux de conversion de 95% en une heure de réaction (**entrée 1**). Au deuxième ajout d'alcène, la conversion après une heure de réaction passe de 95% à 30%. L'espèce catalytique conserve toujours une activité mais la réaction est fort ralentie puisque après 17 h de réaction, le taux de conversion n'atteint plus que 67%.

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué une expérience un peu différente (**Figure 55**), en introduisant initialement 2 mmol de 1-décène. Après une heure de réaction (après avoir pris le soin de contrôler que la conversion était de 98%, mais sans éliminer le

liquide), nous avons additionné 2 mmol de 1-dodécène et suivi l'avancement de cette seconde isomérisation. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 10**.

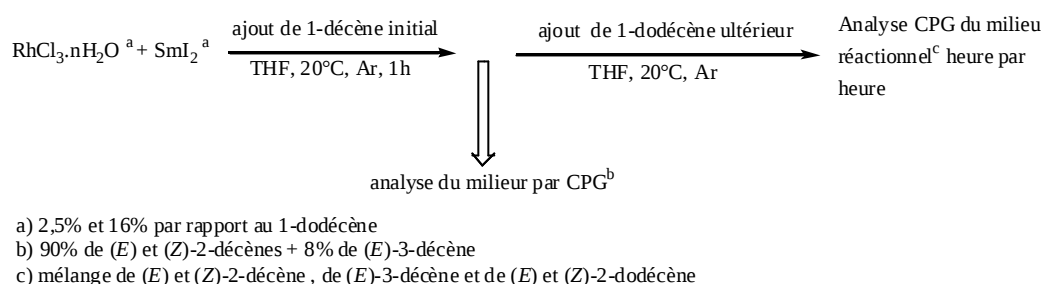


Figure 55

Entrée	Ajout de 1-alcène (2 mmol)	Temps de la réaction (en heure)	Taux de conversion (% CPG)
1	ajout initial de 1-décène	1	98
2	Ajout ultérieur de 1-dodécène	1	30
		2	40
		3	45
		4	50
		17	67

Tableau 10

Indiquons que la conversion du 1-dodécène par notre système dans les conditions optimales définies, après une heure de réaction atteint 95% avec un rapport *E* / *Z* de 1,67.

Les résultats obtenus dans cette expérience confirment les précédents. Il y a bien une perte de l'activité catalytique de notre système ainsi qu'une perte de sélectivité *E* / *Z*. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'effet du vieillissement du catalyseur discuté dans le **paragraphe II.2.B.1** intervient ici aussi après 1 heure de réaction avec agitation. Cependant nous remarquons que dans ce cas ci (**entrée 2**) après 2 heures de réaction avec le 1-dodécène, les résultats sont plus mauvais que ceux présentés dans le **Tableau 4, entrée 2** du **paragraphe II.2.B.1** (après 2 heures d'agitation du mélange réactionnel: 79% de taux de conversion du 1-décène après 1 heure de réaction avec un rapport *E* / *Z* de 1,28).

Il semble donc que l'espèce catalytique devienne moins active au cours du processus d'isomérisation.

II.3. Autres alcènes terminaux isomérisés par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 dans les conditions optimales établies

Pour élargir la gamme d'alcènes terminaux susceptibles d'être isomérisés par notre système, nous avons étudié d'autres alcènes terminaux aliphatiques, des alcènes fonctionnalisés et des dérivés d'allylbenzène.

II.3.A. Isomérisation d'alcènes terminaux à chaîne alkyle

Nous avons testé les alcènes linéaires aliphatiques du 1-octène au 1-hexadécène (**Figure 56**). Le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 est efficace sur tous d'une manière générale, dans un temps plus ou moins long selon le produit testé avec une sélectivité toujours en faveur de l'isomère E. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 11**.

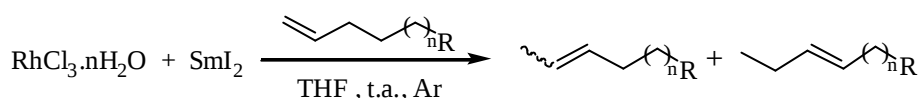


Figure 56

Assez curieusement, le 1-nonène est isomérisé plus lentement que les autres alcènes. Nous n'avons pas d'explication appropriée pour cette différence. Cependant, nous remarquons que de façon générale les alcènes à nombre de carbone impair (en dehors du tridécène, **entrée 6**), sont isomérisés moins rapidement que dans les alcènes à nombre de carbone pair. En effet, le taux de conversion est d'à peine 80% en une heure de réaction et même de 34% dans le cas du 1-nonène en une heure (**entrées 2, 4 et 8**).

Peut-être en relation avec ceci, nous avons noté un fait troublant dans la littérature, à savoir que pratiquement toujours, seuls des alcènes aliphatiques qui ont un nombre de carbone pair sont décrits. Ainsi, M. Mirza-Aghayan⁶⁵ et coll. ont exclusivement décrits des alcènes aliphatiques à nombre de carbone pair allant du 1-octène au 1-octadécène. Notons aussi que, dans le cas du 1-heptène, J. F. Harrod et A. J. Chalk⁵⁹ et T. C. Morrill⁶⁴ ont noté un comportement un peu particulier de cet alcène en isomérisation.

Entrée	Alcène	Temps de réaction (heure)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-alcène	
1	1-Octène	1	94	86 (1,46)	8	-
		1	34	32 (1,38)	2	-
2	1-Nonène	2	39	37 (1,40)	2	-
		18	93	86 (1,46)	7	93
3	1-Décène	1	98	<u>1</u> : 90 (1,90)	<u>2</u> : 8	90
4	1-Undécène	1	83	79 (1,47)	4	-
		2	88	84 (1,47)	4	68
5	1-Dodécène	1	95	91 (1,67)	4	
6	1-Tridécène	1	90	90 (1,46)	-	90
7	1-Tétradécène	1	94	94 (1,47)	-	90
8	1-Pentadécène	1	78	77 (1,57)	1	-
		18	98	83 (1,96)	15	78
9	1-Hexadécène	1	85	75 (1,26)	10	-
		18	96	80 (2,33)	16	87

Tableau 11 : Conditions : 2,5% de RhCl₃.nH₂O, 11,25% ou 16% de SmI₂ (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-alcène, 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus et produit de départ restant, après élimination des sels métalliques.

Le rapport *E* / *Z* est toujours en faveur de l'isomère *E*. Cependant, le fait que ce rapport reste autour de 1,5 (valeur pas très élevée) la première heure de réaction suggère que

la formation des (*Z*)-2-alcènes est plus rapide initialement que celle des (*E*)-2-alcènes lorsque nous comparons avec les résultats de J. F. Harrod et A. Chalk.⁵⁹ En effet, d'après les calculs qu'ils ont effectués selon les formules établies par H. Pines,¹⁰⁴ le rapport *E* / *Z* devrait être de 4,5 dans les premières minutes de la réaction.

Dans ce cas, le rapport *E* / *Z* ne reflète pas la stabilité thermodynamique des 2-alcènes.

II.3.B. Isomérisation de dérivés d'allylbenzène

L'isomérisation des dérivés d'allylbenzène a été largement décrite. Par ailleurs, beaucoup de systèmes capables d'isomériser des doubles liaisons d'alcènes aliphatiques sont efficaces sur les allylbenzènes aussi. Notamment, le système Cp_2TiCl_2 / Mg / $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ de M. Periasamy⁶² isomérisé l'allylbenzène et le safrole en leurs (*E*)-2-alcènes à 100%. En outre, du fait de la présence du groupement aryle, l'isomère *E* est obtenu en plus grande quantité par rapport à l'isomérisation de la double liaison terminale des alcènes aliphatiques.

Nous avons testé une large variété de dérivés d'allylbenzène (**Figure 57**) et les résultats sont présentés dans le **Tableau 12**.

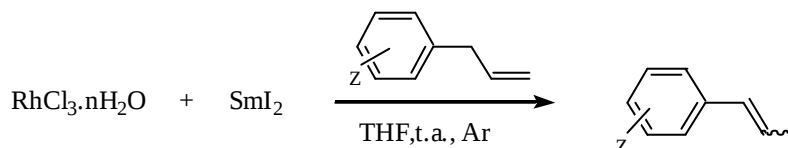


Figure 57

L'allylbenzène (**entrée 1**) est isomérisé lentement par notre système puisqu'il faut attendre une nuit pour le convertir en *Z* et *E* méthylstyrène avec un taux de conversion de 77%. De plus nous notons que la sélectivité diminue au cours de la réaction car le rapport *E* / *Z* passe de 7,75 à la première heure de réaction à 4,5 après une nuit. Il faut supposer que l'isomère *E* est formée plus rapidement que l'isomère *Z* et que l'on finit par atteindre l'équilibre thermodynamique (*E* / *Z* : 4,5).

¹⁰⁴ a) Pines H. *Advan. Catalysis*. **1960**, 12, 117

b) Haag O. ; Pines H. *Organic and Biological Chemistry*, **1960**, 387-391.

Avec le 2-allylphénol (**entrée 2**), aucune trace de produits isomérisés n'a été détectée après 24 heures de réaction. Nous avons émis deux hypothèses pour expliquer ce résultat : soit la présence du groupement hydroxy désactive d'une manière ou d'une autre notre catalyseur et l'empêche de réagir, soit c'est la proximité de ce groupement par rapport au groupement allyle qui pose un problème. Pour vérifier cela, nous avons tenté l'isomérisation de l'eugénol et du 4-allyl-1,2,6-diméthoxyphénol (**entrées 4 et 7**).

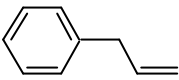
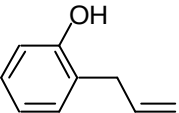
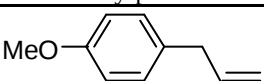
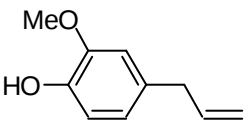
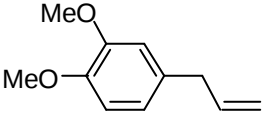
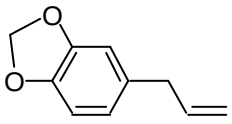
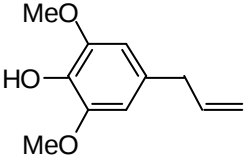
entrée	Dérivés d'allylbenzènes	Temps de réaction en heure	% CPG		Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	rapport E / Z	
1	 Allylbenzène	2	38	3 : 7,75	-
		2	41	3 : 6,80	-
		18	77	3 : 4,50	-
2	 2-Allylphénol	0% de conversion en 24 heures			
3	 4-Allylanisol	1	67	4 : 4,17	-
		18	93	4 : 4,50	98
4	 Eugénol	1	87	5 : 4,71	-
		2	85	5 : 5,31	-
		18	98	5 : 7,36	92
5	 4-Allyl-1,2-diméthoxybenzène	1	71	6 : 4,58	-
		2	76	6 : 4,83	-
		18	95	6 : 4,80	66
6	 Safrole	1	55	7 : 6,57	
		2	60	7 : 7,29	
		18	77	7 : 6,56	80
7	 4-Allyl-2,6-diméthoxyphénol	1	31	8 : 11	
		2	44	8 : 5,17	
		18	99	8 : 6,08	-

Tableau 12 : Conditions : 2,5% de RhCl₃.nH₂O, 11,25% de SmI₂ (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-alcène ; 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus et de l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

En dehors du 2-allylphénol (**entrée 2**), il apparaît clairement que lorsque l'allylbenzène porte un ou plusieurs groupements, l'isomérisation est totale après une nuit de réaction et la sélectivité E / Z est meilleure, comparé au cas de l'allylbenzène lui même. Nous allons analyser l'ensemble des résultats obtenus en considérant les groupements méthoxy comme des groupements hydroxy protégés.

En comparant les résultats obtenus avec le 4-allylanisol (**entrée 3**) à ceux obtenus avec le 4-allyl-1,2-diméthoxybenzène (**entrée 5**), il apparaît que passer de un à deux groupements protégés ne modifie pas la réaction d'isomérisation. En effet, la même sélectivité E / Z ($\sim 4,5$) le même taux de conversion (95%) sont obtenus dans les deux cas.

Cependant, lorsque nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour l'isomérisation de l'eugénol (**entrée 4**), il apparaît qu'un groupement OH libre et un protégé améliorent le taux de conversion en une heure (87%). Quand nous comparons les **entrées 5** et **6**, il apparaît qu'avec deux méthoxy, le taux de conversion est meilleur que lorsque le substituant est un catéchole (95% en une nuit avec le 4-allyl-1,2-diméthoxybenzène **entrée 5** et seulement 77% en une nuit avec le safrole, **entrée 6**). Quand au rapport E / Z , il est plus élevé avec le safrole (6,56, **entrée 6**) qu'avec le 4-allyl-1,2-diméthoxybenzène (4,8, **entrée 5**).

Pour justifier que le 2-allylphénol (**entrée 2**) ne donne aucun résultat, nous avons évoqué l'hypothèse de la proximité du groupement OH par rapport au groupement allyle. Les résultats qui ont suivi (**Tableau 13**) ont largement confirmé cette hypothèse. Il apparaît qu'un groupement hydroxy seul n'inhibe pas l'isomérisation puisque l'eugénol et le 4-allyl-2,6-diméthoxyphénol sont isomérisés normalement. En revanche, il semble que sa proximité et celle de la double liaison $C=C$, aient un effet inhibiteur sur l'isomérisation peut être à cause de la formation d'un chélate. Dans le chapitre qui va suivre, nous allons retrouver ce phénomène et le discuter de nouveau.

Pour conclure, le système $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$ est très efficace pour l'isomérisation des dérivés d'allylbenzène aussi. La réaction est totale dans pratiquement tous les cas en une nuit et la sélectivité est largement en faveur de l'isomère E .

II.3.C. Isomérisation d'alcènes fonctionnalisés

Considérant les bons résultats obtenus précédemment, nous avons tenté ensuite d'isomériser des alcènes fonctionnalisés (**Figure 58**). Nous avons fait varier le type de groupement fonctionnel porté par l'alcène et aussi la position de celui-ci sur la chaîne. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 13**.

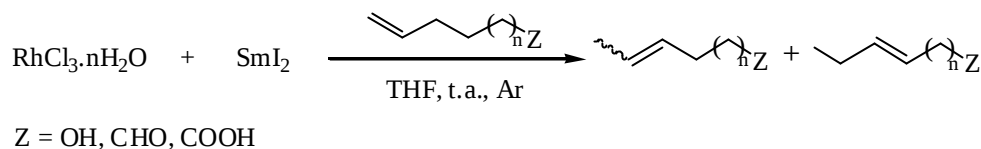


Figure 58

Le système tolère divers groupements fonctionnels : alcool (**entrées 3 et 4**), diol (**entrées 5**), aldéhyde (**entrée 6**) et acide carboxylique (**entrée 7**). Cependant, les résultats indiqués dans les **entrées 1 et 2** montrent que lorsque le groupement OH est en position allylique (**entrée 1**) et homo-allylique (**entrée 2**), le système est inefficace. Lorsque la distance est plus importante, la transformation a lieu (**entrées 3 et 4**). Cela rejoint et confirme les observations et les interprétations du **paragraphe II.3.B** précédent. On remarquera (**entrée 5**) que la présence de deux groupements OH ne pose pas de problème.

Dans tous les cas, la réaction est totale après une nuit avec une sélectivité E / Z toujours en faveur de l'isomère E .

Dans le cas du 10-undécénal (**entrée 6**) nous notons qu'après une heure de réaction, le taux de conversion est déjà de 93% et après une nuit de 100% avec un rapport E / Z de 1,82 et un rendement en produit isolé de 98%. Si on compare ce résultat à celui du 10-undécén-1-ol (**entrée 4**), on voit qu'il est légèrement meilleur.

Si nous comparons ces résultats à ceux du 1-undécène (**paragraphe II.3.A, Tableau 11, entrée 4**, en 2 heures 88% de taux de conversion, E / Z : 1,47), nous notons que le 1-undécénal est isomérisé plus rapidement avec un rapport E / Z de 1,82. Le 10-undécén-1-ol est isomérisé de la même manière que le 1-undécène en une heure de réaction. Ainsi, la présence d'un groupement OH lorsqu'il est éloigné de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ n'empêche pas la réaction d'isomérisation.

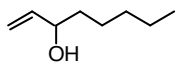
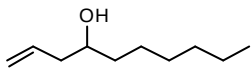
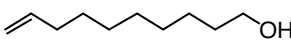
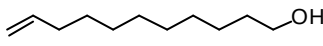
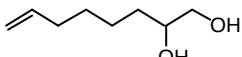
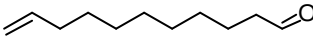
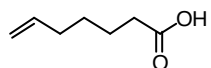
Entrée		Temps de réaction (en heure)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcène (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	<i>E</i> -3- alcène	
1	 1-Octèn-3-ol	20	0		-	
2	 1-Décèn-4-ol	20	0		-	
3	 9-Décèn-1-ol	1	63	9 : 63 (1,52)	-	-
		20	96	9 : 90 (1,73)	6	96
4	 10-Undécèn-1-ol	1	82	10 : 82 (1,5)	-	-
		20	92	10 : 92 (1,67)	-	83
5	 7-Octèn-1,2-diol	20	70	11 : 70 (1,33)	-	-
6	 10-Undécénal	1	93	12 : 93 (1,50)	-	-
		20	100	12 : 93 (1,82)	7	98
7	 Acide 6-hepténoïque	20	57	13 : 49 (1,2)	8	94

Tableau 13 : Conditions : 2,5% de RhCl₃.nH₂O, 11,25% de SmI₂ (0,1M dans le THF) : par rapport au 1-alcène, 1-alcènes : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

A ce stade, il est très difficile de proposer une interprétation de ces phénomènes.

II.3.D Application du système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ à un dérivé de sucre

Nous avons appliqué le système à un dérivé de sucre,¹⁰⁵ le 3-(2',3',4',6'-tétra-o-acétyl- α -D-galactopyranosyle)prop-1-ène **14**, portant une double liaison terminale (**Figure 59**). En 48 h de réaction, 55% de l'alcène de départ sont convertis. Les isomères 2-Z et 2-E sont obtenus, avec un rapport *E* / *Z* de 4, largement en faveur de l'isomère *E*.

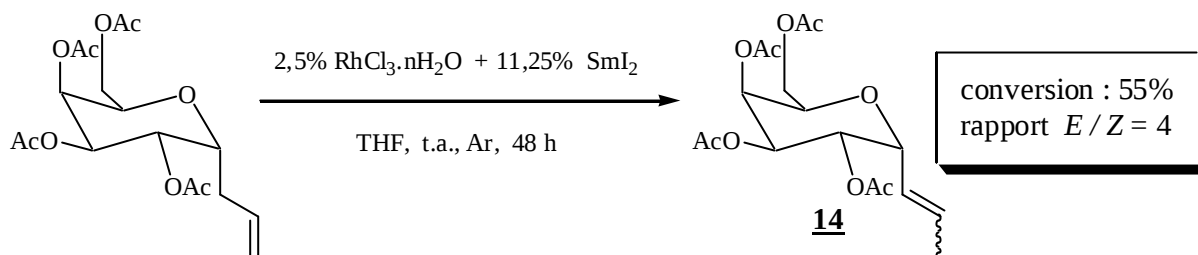


Figure 59

Ces résultats sont très encourageants et montre l'utilité synthétique que pourrait avoir le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ que nous tentons de décrire. Les mêmes résultats sont obtenus lorsque le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{mischmetal}$, que nous allons décrire dans la suite de ce rapport est utilisé. Il resterait à adapter les conditions de réaction ou à appliquer l'un des systèmes que nous allons décrire par la suite afin d'améliorer ces résultats.

II.3.E. Alcènes terminaux que le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ n'isomérisent pas

Le système tolère les groupements fonctionnels indiqués dans le **Tableau 13**. En revanche, la réaction n'a pas été possible avec les molécules suivantes (**Figure 60**).

Lorsque l'alcène porte un groupe nitrile (4-pentènenitrile), un groupe nitro (6-nitro-héx-1-ène), un alcoxy, un groupe ester, un diène et un triène, aucun produit d'isomérisation n'est détecté.

¹⁰⁵ En collaboration avec Dominique URBAN du Laboratoire de Glycochimie Moléculaire de L'Université Paris-Sud. UMR 8614, Bât 450, 91405, Orsay CEDEX.

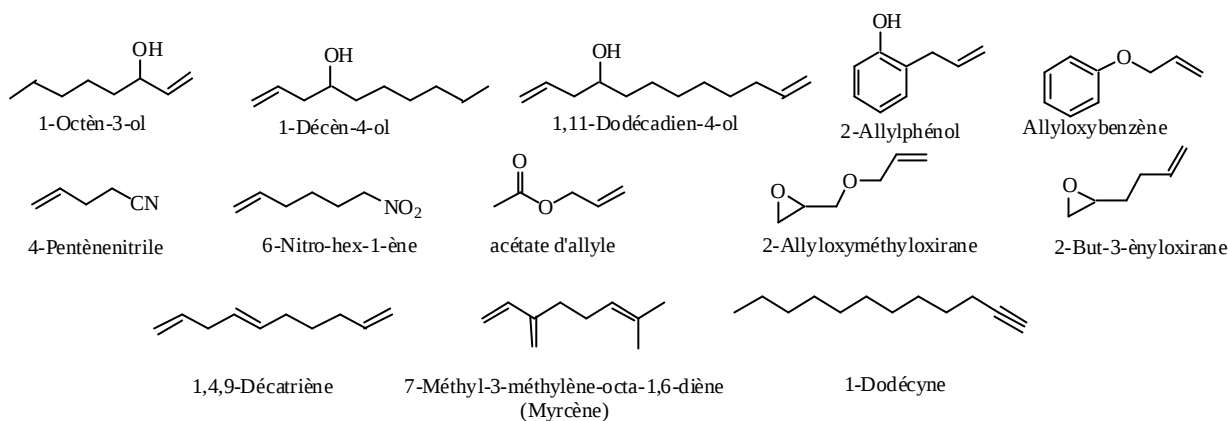
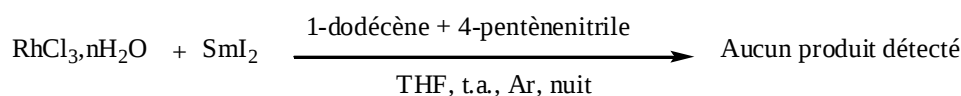


Figure 60

Il est possible que cette inhibition soit due soit, à la proximité du groupement fonctionnel et de la double liaison (comme avec l'hydroxy), soit à une complexation du catalyseur avec le groupe fonctionnel. Ne disposant pas de composés portant ces groupements plus éloignés de la double liaison, nous avons réalisé une réaction classique dans les conditions optimales sur un mélange de 1-dodécène et d'hexylnitrile (**Figure 61**).



Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 16% de SmI_2 (0,1M dans le THF) : par rapport au 2 alcène ;
 1-dodécène : 1 mmol, 4-pentènenitrile : 1 mmol dans 5 mL de THF.

Figure 61

L'isomérisation du 1-dodécène ne s'est pas produite. On en déduit que la présence du groupement nitrile empoisonne le catalyseur et le rend indisponible pour la réaction d'isomérisation.

Le système est inefficace sur des alcènes portant des groupements époxydes (là aussi se pose la question de la proximité du groupement époxyde par rapport au groupement allylique ou juste de la présence de ce dernier dans le milieu), sur les allyléthers et sur les alcynes.

Aucune des doubles liaisons du 1,11-dodécadiène-4-ol et du 1,4,9-décatriène n'est isomérisée. Que la double liaison en position 1 du 1,11-dodécadiène-4-ol ne s'isomériser pas est pourrait paraître normal du fait de la présence du groupement hydroxyle en position homo-

allylique, mais on s'attendrait à isomériser la double liaison en position 11. Même en doublant les quantités des catalyseurs nous n'avons pas réussi à l'isomériser. Cependant, nous pourrions supposer que le catalyseur soit plus attiré par la double liaison en position 1 à cause de la présence du groupement OH plutôt que par celle en position 11 et qu'il soit indisponible par la suite. Les doubles liaisons en position 1 et 4 du 1,4,9-décatriène ne se déplacent pas probablement parce qu'elles sont conjuguées mais on s'attendrait cependant à isomériser celle en position 9.

II.4. Discussion et conclusion sur le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$

Le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ est très efficace dans la mesure où il permet de catalyser l'isomérisation de différents types d'alcènes terminaux. En effet, en présence de 2,5% de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 16% de SmI_2 (par rapport à l'alcène de départ), on réalise à température ambiante et très rapidement, l'isomérisation d'alcènes aliphatiques, de dérivés d'allylbenzène et de divers alcènes fonctionnalisés. Le système tolère donc divers groupements fonctionnels (hydroxy, acide carboxylique, aldéhyde) et dans tous les cas, les 2-alcènes (*Z* et *E*) sont exclusivement obtenus, de faibles quantités de (*E*)-3-alcène étant détectés avec les alcènes aliphatiques et les fonctionnalisés. Par ailleurs, l'isomère *E* est majoritairement obtenu dans tous les cas.

Pour expliquer que l'isomérisation de ces composés par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ s'arrête préférentiellement au stade 2 de l'alcène, nous pourrions supposer qu'après un certain temps dans milieu, le catalyseur se dégraderait et deviendrait ainsi moins réactif pour isomériser en d'autres positions. Cependant, nous avons tenté l'isomérisation des 2-décènes (*Z* et *E*) par le système et aucune réaction ne s'est produite. Ces derniers n'ont pas été isomérisés ni en 3-décènes ni en d'autres alcènes isomères. Ce résultat suggère que le système est uniquement efficace pour isomériser des doubles liaisons en position terminale et qu'une fois l'isomérisation de ces dernières en position 2 effectuée, les ppm d'un intermédiaire réactionnel ou d'un autre composé issu de la première isomérisation réagirait sur les 2-alcènes formés pour générer les 3-alcènes que nous détectons par la suite.

Les rapports *E* / *Z*, en faveur de l'isomère *E* dans tous les cas testés, reflètent l'évolution thermodynamique et cinétique du milieu, mais non une stabilité thermodynamique du fait qu'ils évoluent continuellement.

III. Autres systèmes trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium : $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 et $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

Considérant les bons résultats obtenus avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 , nous avons décidé de tester d'autres métaux de transition (en présence du diiodure de samarium) dont certains complexes sont connus pour catalyser la réaction d'isomérisation : le ruthénium et l'iridium.

P. Frediani,¹⁰⁶ et coll. ont décrit l'isomérisation du 1-héxène par des complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$ et $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OAc})_2(\text{PR}_3)_2$, et ont étudié tous les paramètres susceptibles d'influer sur la réaction : température, durée, solvant, concentration du catalyseur, atmosphère gazeuse (composition et pression).

De même, des complexes d'iridium(III) ont été étudiés pour l'isomérisation de doubles liaisons terminales. Notamment, K. G. Caulton¹⁰⁷ et coll. ont décrit une série de complexes d'iridium du type $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Ph})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{OCH}_2\text{CF}_3$) pour l'isomérisation d'allylbenzène.

Le trichlorure de ruthénium et le trichlorure d'iridium hydratés sont des solides bruns très hygroscopiques. Mis en présence de diiodure de samarium dans le THF, la couleur bleu-vert de ce dernier disparaît instantanément et une suspension brune est obtenue. C'est ce produit que nous avons testé dans l'isomérisation de 1-alcènes

Deux systèmes ont été étudiés : $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 et $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

III. 1. Système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

III.1.A Optimisation de la réaction d'isomérisation du 1-décène par le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

Nous avons défini les conditions optimales de réactions (% de chacun des composants du système, temps de réaction) de ce nouveau système. Les études ont été réalisées sur le

¹⁰⁶ Frediani P. ; Piacenti F. ; Salvini A. ; Devescovi A. ; Caporali M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 255-267.

¹⁰⁷ Caulton K. G. ; Cooper A.C. *Inorg. Chim. Acta*; **1996**, 251, 41-51.

1-décène (**Figure 62**). On obtient majoritairement les 2-décènes (*Z* et *E*), le (*E*)-3-décène et selon les cas un quatrième alcène. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 14**.

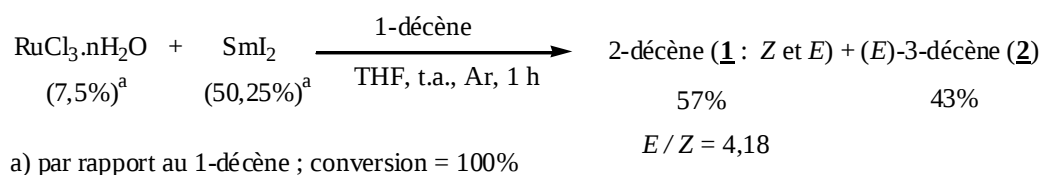


Figure 62

Les résultats montrent que le système permet l'isomérisation du 1-décène. Lorsque les deux composants du système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ sont introduits dans les quantités optimales définies avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ (**entrée 1**, 2,5% de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 11,25% de SmI_2), la réaction est très lente. Seulement la moitié du 1-décène est convertie en 2 h et après 18 h, on remarque que le taux de conversion ainsi que les quantités de 2-décènes diminuent de 2 h à 20 h de réaction. Du 1-décène réapparaît dans le milieu. Il semble que les 2-décènes redonnent de façon inattendue le 1-décène.

Toujours dans les conditions de l'**entrée 1**, le rapport *E* / *Z* des 2-décènes est en faveur de l'isomère *Z* de la première heure de réaction à 4 jours. Les deux systèmes ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$) présentent donc une réactivité différente lorsque les quantités des deux composants sont introduites en proportions identiques : 2,5% de trichlorure de métal hydraté et 11,25% de diiodure de samarium.

Les résultats les plus intéressants sont obtenus lorsque sont introduits 7,5% de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 50,25% de SmI_2 (**entrée 4**). Dans ce cas, seuls les 2-décènes (*Z* et *E*) et le (*E*)-3-décène sont obtenus en bonne quantité, et le rapport *E* / *Z* des 2-décènes obtenus est largement en faveur de l'isomère *E*.

Nous avons pris le soin de contrôler si $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou SmI_2 utilisés séparément ne pouvaient pas déplacer la double liaison terminale. Mis en présence de 16% de SmI_2 , le 1-décène est récupéré sans changement après une nuit. De même, lorsque l'on utilise $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seul (2,5% par rapport au 1-décène) aucune trace de produit d'isomérisation n'est détectée.

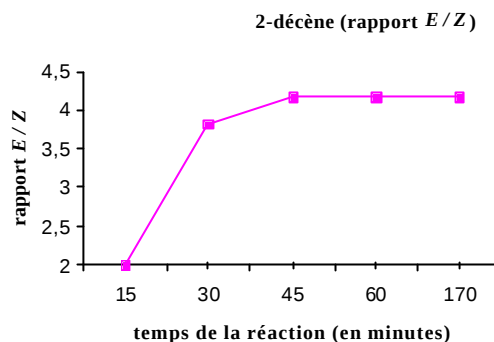
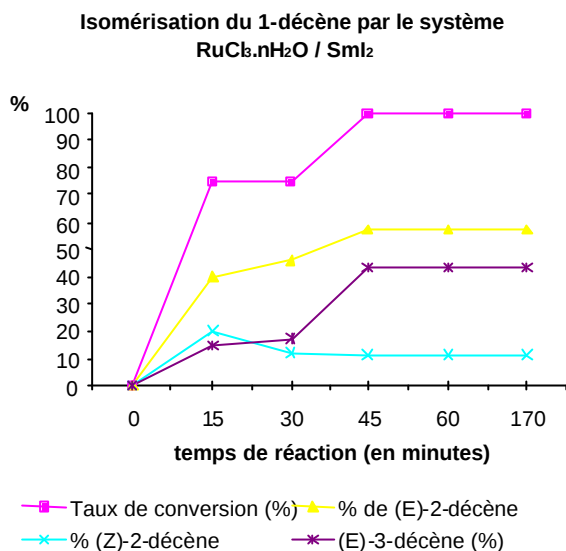
Les quantités (utilisées dans la suite de l'étude) peuvent paraître importantes par rapport à celles engagées avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 . Il faut cependant remarquer que $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est environ 10 fois moins coûteux que $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Entrée	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (%)	SmI_2 (%)	Temps de réaction (heure)	% CPG			
				Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport E / Z)	(E)-3- décène 2	Autres
1	2,5	11,25	1	45	42 (0,95)	3	-
			2	50	46 (0,91)	4	-
			96 (4 jours)	43	43 (0,82)	-	-
2	4	18	1	74	65 (1,17)	9	-
			2	75	65 (1,17)	10	-
			96 (4 jours)	75	65 (1,17)	10	-
3	7,5	33,75	2 h 30	100	69 (2,30)	15	16
4	7,5	50,25	1	100	57 (4,18)	43	-
			2 h 50	100	57 (4,18)	43	
5	10	3,2	2	100	67 (2,56)	16	17

Tableau 14

III.1.B Cinétique de la réaction d'isomérisation par le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 sur le 1-décène

Une étude cinétique a été réalisée dans les conditions de l'**entrée 4**, du tableau précédent (**Figure 63** et **Figure 64**).



La **Figure 63** montre que la réaction est terminée en 45 minutes ; le taux de conversion est de 100% (mélange des différents alcènes obtenus). On remarque qu'après 15 minutes de réaction, la quantité de (Z)-2-décène décroît tandis que celle du (E)-3-décène augmente fortement (de 20%). On peut émettre l'hypothèse que l'isomère 2-Z se transformerait en 3-E.

Entre 30 et 45 minutes, la quantité de 3-décène et le taux de conversion totale croissent en même temps d'environ 20%, tandis que la quantité de (Z)-2-décène décroît très faiblement (tends à se stabiliser) et celle du (E)-2-décène croît légèrement. Cela suggère que toutes les transformations à partir de ce moment là seraient simultanées.

L'évolution du rapport *E* / *Z* est différente pour les deux systèmes RhCl₃.nH₂O / SmI₂ et RuCl₃.nH₂O / SmI₂ (**Figure 50** et **Figure 64**). Lorsque avec le premier système nous avons observé une évolution les 30 premières minutes, suivie d'un palier entre 30 et 50 minutes et ensuite un accroissement brusque entre 50 et 60 minutes (**paragraphe II.1.B, Figure 50**), avec le second nous observons une évolution régulière. Cette évolution régulière, suivie de la stabilisation au delà de 45 minutes (**Figure 64**) avec le système RuCl₃.nH₂O / SmI₂, nous permet d'affirmer que dans ce cas, le rapport *E* / *Z* représente la stabilité thermodynamique du milieu. On remarquera qu'il est toujours largement en faveur de l'isomère *E* tout au long de la réaction.

III.1.C Tentatives d'isomérisation de d'autres alcènes par le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$

III.1.C.1 Isomérisation d'alcènes aliphatiques

Nous avons testé le système sur d'autres alcènes aliphatiques (**Figure 65**) dans les conditions définies comme optimales. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 15**.

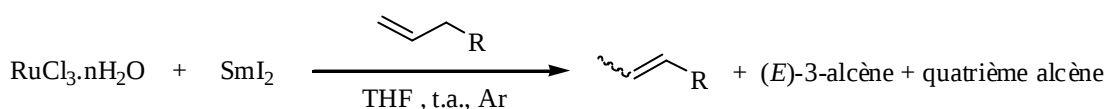


Figure 65

Le système est efficace sur tous les alcènes testés. L'isomérisation du 1-nonène (**entrée 1**) reste lente avec ce système aussi. On remarque dans ce cas que les 2-nonènes *E* et *Z* sont obtenus dans les mêmes quantités au bout de 2 h. Après 20 h de réaction, le (*E*)-2-nonène est légèrement majoritaire. L'isomérisation du 1-undécène est terminée en une heure (**entrée 2**), donc plus rapide avec ce système qu'avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$.

Nous notons aussi la présence d'un quatrième alcène dans presque tous les cas, que nous n'avons pas obtenu avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Ces produits sont vraisemblablement les (*E*)-4-alcènes.

La sélectivité *E* / *Z* des 2-alcènes obtenus est améliorée avec le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ par rapport au système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Elle est largement en faveur de l'isomère *E*, même au début de la réaction.

Entrée	1-alcène	Temps de réaction (heure)	% CPG				Rdt en produits isolés(%)
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-alcène	Autres	
1	1-Nonène	2	19	15 (1)	2	2	-
		20	60	34 (1,83)	9	17	48 ^a
2	1-Décène	1	100	<u>1</u> : 57 (4,18)	<u>2</u> : 43	-	80 ^b
3	1-Undécène	1	100	66 (3,64)	14	20	60 ^a
4	1-Dodécène	1	100	52 (4,67)	16	32	64 ^a
5	1-Hexadécène	2	55	45 (1,53)	10	-	-
		20	90	65 (3,5)	15	10	86 ^b

Tableau 15 : Conditions : 7,5% de RuCl₃ .nH₂O, 50,25% de SmI₂ (0,1 M dans le THF) : % par rapport au 1-alcène ; 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques. b) Rendement brut

III.1.C.2. Isomérisation de dérivés d'allylbenzène

Le système a aussi été testé sur des dérivés d'allylbenzène. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 16**.

Il apparaît clairement que l'isomérisation des dérivés d'allylbenzène est beaucoup plus sélective puisque le rapport *E* / *Z* est d'environ 47 dans tous les cas. De plus on remarquera que les isomérisations de l'allylbenzène (**entrée 1**) et du 4-allylanisol (**entrée 2**) sont terminées en 1h avec le système RuCl₃.nH₂O / SmI₂ alors qu'avec le système RhCl₃.nH₂O / SmI₂, les taux de conversion au bout de 18 h étaient respectivement de 77% et de 93%.

Le système RuCl₃.nH₂O / SmI₂ est donc plus efficace et plus sélectif en ce qui concerne le rapport *E* / *Z* pour l'isomérisation des dérivés d'allylbenzène que le système RhCl₃.nH₂O / SmI₂.

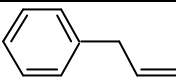
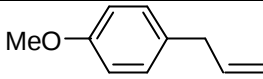
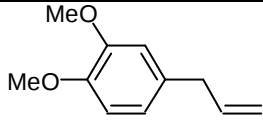
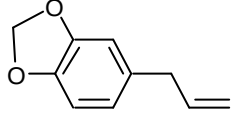
Entrée	Dérivés d'allylbenzène	% CPG		Rdt en produits isolés (%)
		Tps de réaction (en heure)	Taux de conversion	
1	 Allylbenzène	1	96	3 : 47 32 ^a
2	 4-Allylanisol	1	96	4 : 47 83 ^b
3	 1,2-diméthyl-4-allylbenzène	2	95	6 : 46,5 82 ^b
4	 Safrole	2	95	7 : 46,5 70 ^a

Tableau 16 : Conditions : 7,5% de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 50,25% de SmI_2 (0,1 M dans le THF) : % par rapport au 1-alcène ; 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques. b) Rendement brut.

III.1.C.3. Conclusion

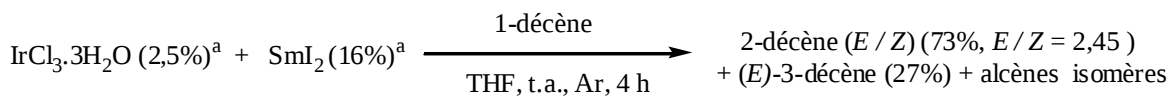
Le système est très efficace et tolère différents groupes fonctionnels. Cependant, il faut indiquer que les rendements en produits isolés ne sont pas toujours représentatifs des taux de conversion car nous avons rencontré beaucoup de difficultés à éliminer les sels de ruthénium présents à la fin de la réaction.

III. 2. Système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

III.2.A Optimisation de la réaction d'isomérisation par le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 sur le 1-décène

Nous avons tenté de définir les conditions optimales d'utilisation (% de chacun des composants du système, temps de réaction) de ce système. Les études ont été réalisées sur le

1-décène. On obtient très majoritairement les 2-décènes (*Z* et *E*) et du (*E*)-3-décène. De très faibles quantités du quatrième alcène déjà observé avec le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, sont parfois détectées. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 17**.



a : par rapport au 1-décène ; conversion = 98%

Figure 66

Avec l'iridium, nous obtenons les 2-décènes (*Z* et *E*) et aussi une quantité non négligeable, du (*E*)-3-décène. Dans certains cas (**entrées 1, 2, 5 et 8**) lorsque la réaction est poursuivie pendant 20 h, nous notons la présence du quatrième alcène.

Avec le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, la réaction d'isomérisation a lieu mais est plus lente qu'avec les systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Les résultats obtenus montrent qu'il faut au moins 4 h de réaction pour atteindre une conversion totale du 1-décène. Le rapport *E* / *Z* après 4 h de réaction est supérieur à 3, alors que lorsque le métal de transition utilisé est le rhodium, ce rapport est au plus de 2.

Les conditions optimales sont celles de l'**entrée 4** : 2,5% de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 11,25% de SmI_2 par rapport au 1-alcène, temps de réaction : 4 h.

entrée	IrCl ₃ .3H ₂ O (%) ^a	SmI ₂ (%) ^{a,b}	Temps de réaction (heure)	% CPG			
				Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3- décène (2)	4 ^{ème} alcène
1	1	6,5	1	26	26 (1,5)	-	-
			2	34	34 (1,55)	-	-
			20	98	79 (3,17)	13	6
2	2	13	1	35	30 (1,60)	5	-
			4	72	63 (2,00)	9	-
			20	100	69 (3,92)	21	10
3	2,5	6,25	1	48	43 (1,41)	5	-
			20	84	70 (1,79)	14	-
4	2,5	11,25	1	47	43 (1,35)	4	-
			2	79	71 (2,00)	8	-
			3	93	79 (2,80)	14	-
			4	100	77 (3,35)	23	-
			20	100	72 (3,93)	28	-
5	2,5	16	1	45	39 (1,57)	6	-
			2	66	58 (1,70)	8	-
			3	84	69 (1,96)	10	5
			4	100	73 (2,45)	27	-
			20	100	64 (4,36)	22	14
6	2,5	21,25	1	19	18 (1,67)	1	-
			20	83	62 (3,43)	21	-
7	3	19,5	1	55	49 (1,90)	6	-
			3	100	82 (3,00)	18	-
			20	100	72 (3,93)	28	-
8	5	21,25	1	55	47 (1,59)	8	-
			2	88	63 (1,68)	13	12
			3	100	68 (1,95)	13	19
			20	100	55 (4,67)	22	23

Tableau 17 : a) pourcentage molaire par rapport à la quantité d'alcène introduite (2 mmol dans 5 mL de THF)
b) 0,1 M en solution dans le THF.

La **Figure 67** présente la cinétique de la réaction avec ce système dans les conditions de l'entrée 4 du **Tableau 14**. On remarque ainsi qu'après 2 h de réaction, la quantité de (*Z*)-2-décène décroît et qu'après 3 h de réaction, ce sont les quantités des 2-décènes (*Z* et *E*) qui diminuent. Parallèlement, le pourcentage de 3-décène continue de croître. Le phénomène

se poursuit au delà de 4 h. On peut alors supposer que c'est l'isomérisation des 2-décènes qui donne le 3-décène et que le phénomène devient plus visible lorsqu'il n'y a plus de 1-décène présent dans le milieu.

Isomérisation du 1-décène par le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$

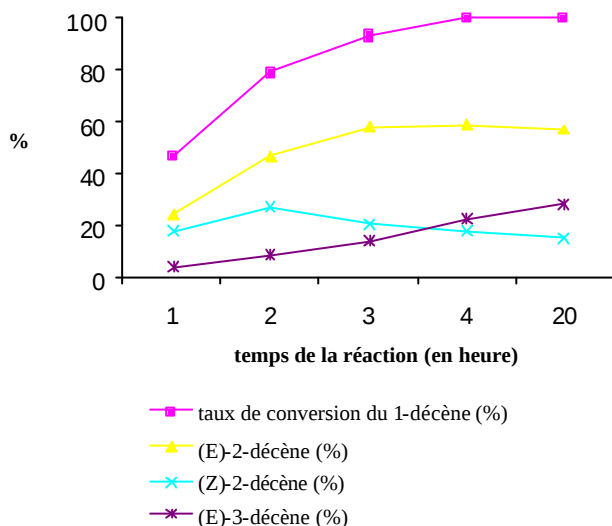


Figure 67

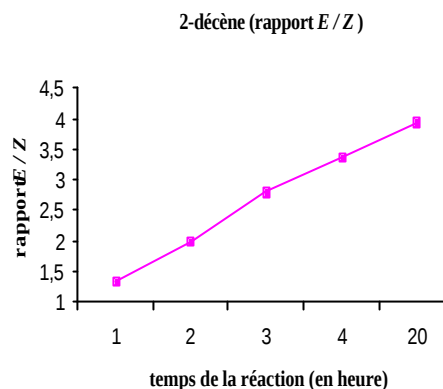


Figure 68

La **Figure 68** nous présente l'évolution du rapport E / Z . Elle croît tout au long de la réaction et toujours en faveur de l'isomère E .

Avec le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, la réaction d'isomérisation se produit aussi. Cependant, on note des différences de réactivité entre les deux systèmes. En effet, si avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, la réaction d'isomérisation sur le 1-décène est terminée en 1h avec un rapport E / Z des 2-décènes obtenus de 1,90 et seulement 8% de 3-décène, avec le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ il faut 4 h de réaction, avec un rapport E / Z des 2-décènes de 3,35 et 28% de (E)-3-décène formés.

On notera que pour les deux systèmes, des quantités identiques de complexes de métaux et de diiodure de samarium sont utilisées pour avoir des conditions optimales : 2,5% de chlorure hydraté et 11,25% (ou 16%) de diiodure de samarium.

III.2.B Isomérisation d'autres alcènes par le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2

Nous avons étudié l'isomérisation d'autres alcènes par ce système (**Figure 69**). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 18**.

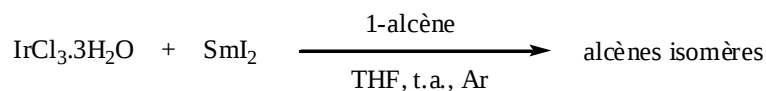


Figure 69

Il apparaît que tous les alcènes sont très bien isomérisés par ce système. En 4 h les taux de conversion sont d'environ 70% dans tous les cas et les réactions sont achevées en 20 h. L'isomérisation du 1-nonène (**entrée 1**) est plus rapide et plus sélective qu'avec les systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 . Sur l'allylbenzène (**entrée 3**), il est beaucoup plus efficace que le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 avec lequel seulement 39% de conversion sont obtenus pour le 1-nonène en 2 h et 38% pour l'allylbenzène.

De plus la sélectivité *E* / *Z* est meilleure avec ce système qu'avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 . On remarquera que le rapport est d'environ 13 pour l'allylbenzène et atteint 40 pour l'eugénol (**entrées 3 et 4**) après 20 h de réaction.

Sur le 1-décène-4-ol (**entrée 6**), ce système aussi est inefficace. Le problème de la proximité du groupement OH et de la double liaison C=C apparaît ici aussi.

Entrée	1-alcène	Temps de réaction (heures)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport E / Z)	(E)-3- alcène	
1	1-Nonène	4	74	66 (2,47)	8	-
		20	93	82 (3,10)	11	-
2	1-Undécène	4	63	57 (1,71)	6	-
		20	90	73 (4,14)	17	84
3	Allylbenzène	4	83	83 (9,13)	-	-
		20	97	97 (12,29)	-	-
4	Eugénol	4	45	45 (13,67)	-	-
		20	82	82 (40)	-	75
5	10-Undécén-1-ol	4	70	70 (1,64)	-	-
		20	92	78 (2,29)	14	62
6	1-Décén-4-ol	4	0	-	-	-
		20	0	-	-	-

Tableau 18 : Conditions : 2,5% de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 11,25% de SmI_2 (0,1 M dans le THF) : % par au rapport au 1-alcène ; 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF. a) le produit isolé est le mélange des différents alcènes obtenus y compris le produit de départ restant, après élimination des sels métalliques.

III. 3 Comparaison des trois systèmes trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium et conclusion

Nous avons montré que les trois systèmes ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 , $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2) sont efficaces pour l'isomérisation d'alcènes aliphatiques, de dérivés d'allylbenzène et d'alcènes fonctionnalisés. Cependant, des différences de réactivité apparaissent selon le trichlorure de métal utilisé.

Le rhodium et l'iridium sont des métaux de transition du même groupe 9. Mais contrairement au Co(III) , la réduction du Rh(III) et de Ir(III) ne donne pas les complexes divalents. La réduction donne soit le métal soit une espèce de M(I) .¹⁰⁸ Le ruthénium est un métal de transition du groupe 8. La réduction du Ru(III) peut conduire soit à un dérivé du Ru(II) soit à un complexe du Ru(0) .

¹⁰⁸ *Advanced in Inorganic Chemistry*, 2nd édition, 909-1017.

Au vu des potentiels d'oxydo-réduction¹⁰⁹ (**Figure 70**), le diiodure de samarium est susceptible de réduire facilement les trichlorures de Rh, Ru, et Ir en une espèce de degré d'oxydation 0.

Potentiel d'oxydo-réduction (E° en V / ENH)

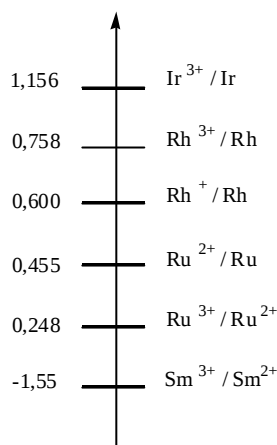


Figure 70 : Potentiels d'oxydo-réduction des couples M^{n+} / M

Il apparaît expérimentalement que ce pourrait être le cas puisque la coloration bleu-vert de SmI_2 disparaît très rapidement lorsqu'il est mis au contact des chlorures hydratés de ces trois métaux de transition et qu'une suspension brune est formée. La réaction serait donc la suivante :



Figure 71

Le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ isomérisait rapidement l'alcène terminal en 2-alcènes (*Z* et *E*) et très peu en (*E*)-3-alcène et 4-alcène. Le rapport de 2-alcènes *E* / *Z* obtenu est plus faible qu'avec les systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Il semblerait que la formation des 2-alcènes *Z* soit plus rapide que celle des 2-alcènes *E* avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ comparé aux systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. On peut alors supposer que l'espèce isomérisante issue de la réduction des trichlorures de métaux par le diiodure de samarium n'a pas le même degré d'oxydation, d'où les différences observées.

¹⁰⁹ *Handbook of Chemistry and Physics*, Weast 64th edition, **1983-1984**, CRC Press, D156-163.

Le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ est efficace mais nécessite une plus grande quantité de trichlorure de métal de transition comparé à $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et à $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A quantité égale que les systèmes $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ (2,5% de trichlorure de métal hydraté et 11,25% de diiodure de samarium), le $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ présente une réactivité totalement différente puisque après 4 jours de réaction seulement 43% de 1-décène sont convertis avec un rapport E / Z de 0,82, en faveur de l'isomère Z .

En revanche, lorsque 7,5% de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 50,25% de SmI_2 (par rapport au 1-alcène) sont employés, La sélectivité E / Z des 2-alcènes obtenus est meilleure qu'avec les systèmes $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et une plus grande quantité de 3-alcènes est obtenue pour les aliphatiques. Il faut noter que le système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, reste le moins onéreux car le trichlorure de ruthénium hydraté coûte 59,5 €/g chez Aldrich, lorsque les trichlorures hydratés de rhodium et d'iridium sont respectivement à 215 €/g et 109 €/g.

Le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ est efficace aussi mais nécessite plus de temps pour l'isomérisation des alcènes aliphatiques que les deux autres systèmes. En effet, son temps de réaction sur ces composés est de 4 h tandis qu'il est d'une heure avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ et $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Cependant, la sélectivité E / Z est meilleure qu'avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$ dans tous les cas.

Nous pouvons envisager qu'un hydruure de métal de transition soit le catalyseur et que la réaction procèderait *via* le mécanisme d'addition / élimination du schéma catalytique du **chapitre I.2.A, Figure 35**. L'espèce hydruure pourrait être issue de la réduction de l'eau par le diiodure de samarium selon la réaction de la **Figure 72**.



Figure 72

Une autre origine de l'hydruure pourrait être le substrat lui-même. En effet, on peut envisager que lorsque l'alcène se coordine au centre métallique et qu'un hydrogène allylique migre sur ce dernier pour former un hydruure métallique comme dans les premières étapes du mécanisme qui procède *via* un intermédiaire π -allyle d'un hydruure métallique (**chapitre I.2.B, Figure 37**), l'espèce π -allyle d'hydruure métallique ainsi générée pourrait être aussi

responsable de la catalyse. R. H. Grubbs et D. V. McGrath⁹⁹ que nous avons cité au **chapitre I.3.B.2** ont déjà évoqué cette hypothèse.

On pourrait émettre aussi l'hypothèse que l'isomérisation soit catalysée par une espèce du type $M(0)$ selon le schéma catalytique du **chapitre I.2.B, Figure 37**. Cependant, cela semble peu envisageable du fait que nous avons montré dans le **chapitre II. 2. A**, lorsque nous avons réalisé l'isomérisation avec le système $RhCl_3 / SmI_2$, que la présence molécules d'eau semble nécessaire pour avoir une isomérisation rapide (au moins avec le rhodium). En effet lorsque la réaction d'isomérisation a été réalisée avec le système $RhCl_3 / SmI_2$, le taux de conversion en 48 h du 1-décène est de 34% (**Tableau 5**).

IV. Autres systèmes : trichlorure de métal hydraté / mischmétal

Comme indiqué dans l'introduction générale, le mischmétal est un alliage de métaux lanthanides légers dont la composition est la suivante : Ce : 50%, La : 33%, Nd : 12%, Pr : 4%, Sm et autres lanthanides : 1%.

Lorsqu'on considère les potentiels d'oxydo-réduction¹⁰⁹ (**Figure 73**), il apparaît que les métaux principaux qui le composent sont beaucoup plus réducteurs que le rhodium, le ruthénium et l'iridium ; ceci laisse présager qu'ils seront capables de réduire les dérivés de ces métaux.

Nous avons donc envisagé la possibilité de réaliser des systèmes isomérisants du type trichlorure de métal hydraté / métal lanthanide, le lanthanide pouvant être éventuellement du mischmétal.

Potentiel d'oxydo-réduction (E° en V / ENH)

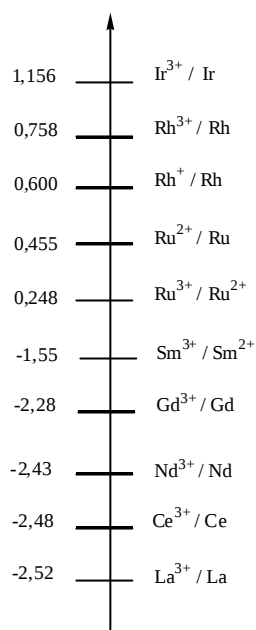
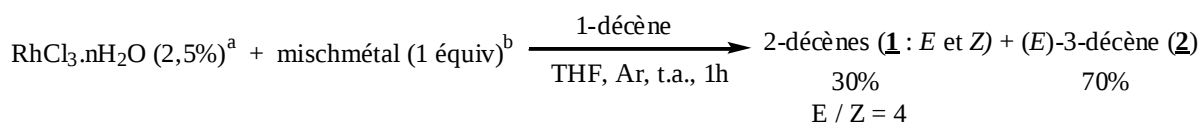


Figure 73 : Potentiels d'oxydo-réduction des couples M^{n+} / M

IV. 1. Système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal

IV.1.A Optimisation de la réaction d'isomérisation par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal sur le 1-décène, cinétique de la réaction et recyclage du catalyseur

Nous avons tenté de définir dans un premier stade les conditions optimales de réactions (quantité de mischmétal, temps de réaction) du système. Les études ont été réalisées sur le 1-décène (**Figure 74**). Dans ce cas, on obtient très majoritairement le (*E*)-3-décène en mélange avec les 2-décènes (*Z* et *E*). Les résultats sont consignés dans le **Tableau 19**.



a) par rapport au 1-décène

b) équivalent par rapport au $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; conversion = 100%

Figure 74

Entrée	Mischmétal ^a	Temps de réaction (heure)	% CPG		
			Taux de conversion	2-décènes 1 (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-décène 2
1	1	1	100	30 (4)	70
		2	100	30 (4)	70
		20	100	30 (4)	70
2	2	1	100	30 (4)	70
		2	100	30 (4)	70
		20	100	30 (4)	70
3	3 à 6	1	100	30 (4)	70
		2	100	30 (4)	70
		20	100	30 (4)	70

Tableau 19 : Conditions : RhCl₃.nH₂O 2,5% par rapport au 1-décène, 2mmol de 1-décène dans 7 mL de THF ;
a) équivalent de mischmétal par rapport au RhCl₃.nH₂O,

Dans tous les cas, le (*E*)-3-décène est obtenu majoritairement (70%). Nous avons remarqué que quelque soit la quantité de mischmétal introduite (1 équivalent ou 6 équivalents par rapport au RhCl₃.nH₂O), la réaction est terminée en une heure et que les produits attendus sont obtenus dans les mêmes quantités.

Ce système s'avère très efficace et présente un comportement différent du système RhCl₃.nH₂O / SmI₂. Il isomérise majoritairement en 3-alcène, très rapidement (quelque soit la quantité de mischmétal). En outre, le rapport *E* / *Z* des 2-décènes obtenu est largement en faveur de l'isomère *E* (*E* / *Z* : 4).

Nous avons vérifié que le mischmétal n'était pas capable seul d'isomériser le 1-décène, même en présence d'un large excès.

Ce système est d'autant plus intéressant que le mischmétal est un réactif peu coûteux (Fluka 8 €/100g) en comparaison avec le samarium (113 €/100g).

La **Figure 75** présente la cinétique de la réaction avec ce système en une heure, en présence de 2,5% de RhCl₃.nH₂O par rapport au 1-décène, de 2 mmol de 1-décène dans 7 mL de THF et de 1 équivalent de mischmétal par rapport au RhCl₃.nH₂O.

La **Figure 76** présente l'évolution du rapport E / Z des 2-décènes au cours de la réaction.

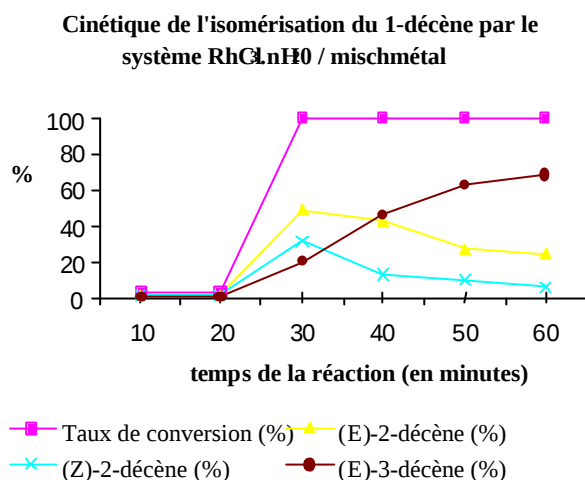


Figure 75

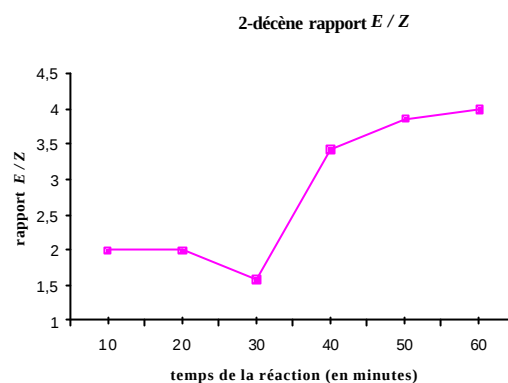


Figure 76

La **Figure 75** montre que le 1-décène a totalement disparu en 30 minutes (100% de conversion). Seules les quantités des 2-décènes et du 3-décène évoluent.

Il apparaît que dès que le 1-décène est totalement converti (en 30 minutes), les quantités des 2-décènes (E et Z) commencent à décroître tandis que celles du 3-décène, augmentent fortement. Nous pouvons en déduire que les deux isomères du 2-décène se forment rapidement à partir du 1-décène et qu'ils s'isomérisent en 3-décène. Nous avons déjà partiellement observé ce phénomène avec les systèmes $RuCl_3.nH_2O / SmI_2$ et $IrCl_3.3H_2O / SmI_2$ et même avec $RhCl_3.nH_2O / SmI_2$, lorsque le (Z)-2-décène, disparaissait au profit du (E)-3-décène.

L'augmentation des quantités des de tous les décènes obtenus entre 20 et 30 minutes sur la **Figure 75**, coïncide à une chute brusque du rapport E / Z des 2-décènes sur la **Figure 76**. Entre 20 et 30 minutes, toutes les transformations sont donc simultanées. La chute du rapport E / Z est suivie d'une évolution constante de la courbe en faveur du (E)-2-décène entre 30 et 40 minutes (**Figure 76**), alors dans le même temps, les quantités des 2-décènes (Z et E) diminuent. Sachant que la réaction est terminée à ce moment là et qu'il y a plutôt disparition des 2-décènes (E et Z) (**Figure 75**), nous pouvons dire que le (Z)-2-décène disparaît plus rapidement que le E , pour conduire au (E)-3-décène.

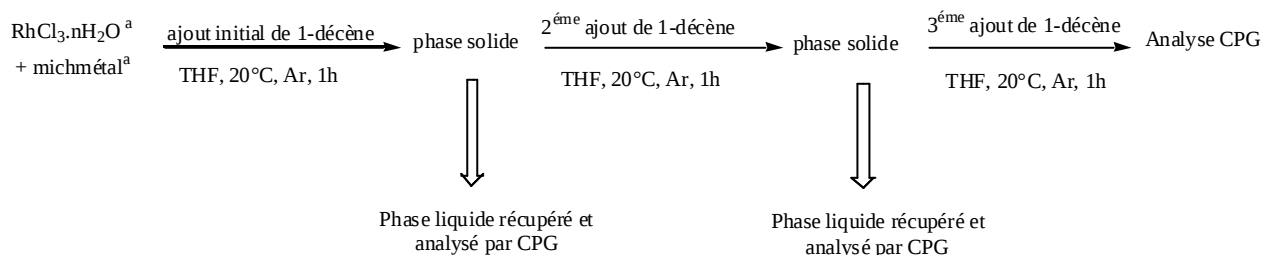
Pour résumer, il apparaît que le 1-décène s'isomérise rapidement en 2-décènes (*E* et *Z*). Les 2-décènes (*E* et *Z*) sont isomérisés en (*E*)-3-décène et c'est le (*Z*)-2-décène qui est transformé le plus rapidement.

Ce système présente donc une réactivité très différente du système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$. Par ailleurs, il est moins onéreux que ce dernier.

IV.1.B Recyclage du catalyseur généré par le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{mischmétal}$

La question du nombre de fois où le catalyseur généré par le système peut être utilisé sans perdre son activité s'est posée. Avec le 1-décène (dans les conditions optimales définies précédemment). Nous avons réalisé l'expérience suivante sur le 1-décène, afin de tester si le catalyseur pouvait être réutilisé.

Nous avons mélangé les deux composants : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et mischmétal (respectivement 2,5% par rapport au 1-décène et 1 équivalent par rapport au trichlorure de rhodium) et ajouté le 1-décène. Après une heure de réaction, le liquide (après décantation du milieu réactionnel) est récupéré et analysé. Au solide resté dans le Schlenck, sont additionnés à nouveau 2 mmol de 1-décène. Au bout d'une heure de réaction, le liquide est récupéré, analysé et 2 mmol de 1-décène sont rajoutés au solide restant (**Figure 77**). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 20**.



a) 2,5 % de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ par rapport au 1-décène, et 1,5 équivalents de mischmétal par rapport au $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Figure 77

Entrée	Ajout	% CPG		
		Taux de conversion	2-décènes <u>1</u> (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-décène <u>2</u>
1	1	100	30 (4)	70
2	2	83	33 (2,88)	50
3	3	50	25 (3,47)	25

Tableau 20

Les résultats obtenus confirment une perte de l'activité catalytique du système ainsi qu'une perte de sélectivité *E* / *Z*. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'effet du vieillissement du catalyseur discuté dans le **paragraphe II.2.B.1** intervient ici aussi.

IV.1.C Autres alcènes isomérisés par le système RhCl₃.nH₂O / mischmétal

Devant les bons résultats obtenus avec le 1-décène, nous avons tenté d'isomériser d'autres alcènes aliphatiques, des dérivés d'allylbenzène ainsi que des alcènes fonctionnalisés. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 21**.

Le système isomérise tous les alcènes testés. On remarquera de nouveau que le 1-nonène (**entrée 1**) s'isomérise lentement et que le rapport *E* / *Z* de 0,85 la première heure montre une préférence pour la formation du (*Z*)-2-nonène. Après 20 h de réaction ce rapport est légèrement en faveur du (*E*)-2-nonène mais sa valeur reste faible (1,34). De même pour le 10-undécénal (**entrée 8**).

Tous les alcènes testés (sauf le 1-octèn-3-ol) sont isomérisés plus ou moins rapidement et dans tous les cas, en 20 h, la réaction est terminée.

On remarquera que ce système aussi n'isomérise pas le 1-octen-3-ol (**entrée 9**). Nous évoquerons de nouveau, la proximité du groupement OH et de la double liaison sur cette molécule pour expliquer cela.

Entrée	1-alcène	Temps de réaction (heures)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport E / Z)	(E)-3- alcène	
1	1-Nonène	1	28	26 (0,85)	2	-
		20	87	76 (1,34)	11	32
2	1-Décène	1	98	38 (4)	70	79
3	1-Hexadécène	1	11	11 (2)	0	-
		20	98	44 (2,18)	54	91
4	Allylbenzène	1	88	88 (6,91)	×	-
		20	96	96 (7,64)	×	34
5	1,2-Diméthoxy-4- allylbenzène	1	96	96 (4,22)	×	-
		20	100	100 (6)	×	93
6	2,6-Diméthoxy-4- allylbenzène	1	11	11 (2)	×	-
		20	98	98 (12,57)	×	91 ^a
7	10-Undécène-1-ol	1	70	70 (1,23)	-	-
		20	100	65 (2,37)	35	83
8	10-Undécénal	1	53	53 (0,7)	-	-
		20	100	81 (1,86)	19	84
9	1-Octène-3-ol	20	-	-	-	-

Tableau 21 : a) Le produit obtenu est le mélange des différents alcènes obtenus y compris d'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

IV. 2. Systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal

L'association du trichlorure de ruthénium hydraté et du mischmétal n'a pas permis d'isomériser le 1-décène. Quelque soient les quantités des deux composants introduits, aucune trace de produits isomérisés n'a été observée.

Les résultats obtenus avec le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal sont présentés dans le **Tableau 22**.

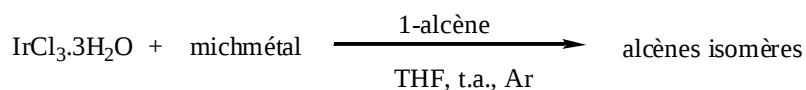


Figure 78

Entrée	1-alcène	Tps de réaction en heures	Taux de conversion (%)
1	1-nonène	20	0
2	1-décène	20	64
3	1-hexadécène	20	20

Tableau 22 : Conditions : 2,5% de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par rapport au 1-alcène, 1,5 équivalents de mischmétal par rapport au $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 1-alcène : 2 mmol dans 5 mL de THF.

Seulement 64% de 1-décène sont isomérisés après 20 h de réaction (**entrée 2**). Sur le 1-nonène (**entrée 1**), on observe aucune trace d'activité et avec le 1-hexadécène, le taux de conversion après 20 h est faible (20%).

Les systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal paraissent peu efficaces pour l'isomérisation.

IV. 3. Comparaison des systèmes trichlorure de métal hydraté / mischmétal et conclusion

Le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal présente une réactivité très intéressante. En revanche, les systèmes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal présentent une activité faible, voir nulle.

Le manque total d'activité du système $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal est étonnant surtout si on considère les bons résultats obtenus lorsque le diiodure de samarium est utilisé à la place du mischmétal. Avec le système $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal, on observe une activité non nulle mais cependant très faible.

Au vu de ces différences de réactivité entre les systèmes, il se pourrait que les espèces générées soient très différentes.

Le Lanthane, le Cérium et le Néodyme qui composent principalement le mischmétal sont tous nettement plus réducteurs que le samarium (**Figure 73** : Potentiels d'oxydo-réduction des couples Mn^+ / M). Nous pouvons suggérer que la réduction des différents trichlorures de métaux hydratés ne s'arrête pas au même degré d'oxydation lorsqu'elle est effectuée par le mischmétal et par le diiodure de samarium. Il se pourrait que la réduction par

le mischmétal réduit directement les trichlorures étudiés jusqu'au stade métallique alors qu'avec le diiodure de samarium, on puisse s'arrêter au stade divalent pour le trichlorure de ruthénium hydraté et au stade monovalent pour les trichlorures hydratés de rhodium et d'iridium.

Par ailleurs, la présence des iodures venant du diiodure de samarium dans le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 n'est peut-être pas sans influence et pourrait expliquer les différences d'activité entre ce dernier et le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal.

V. Autres systèmes : trichlorure de rhodium hydraté / Lanthanide métallique

Au vu des bons résultats obtenus avec le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal, nous avons naturellement voulu tester l'isomérisation en utilisant d'autres métaux lanthanides (**Figure 79**). Le lanthane, le samarium et le gadolinium ont été testés sur le 1-décène, l'allylbenzène et le 10-undécène-1-ol.

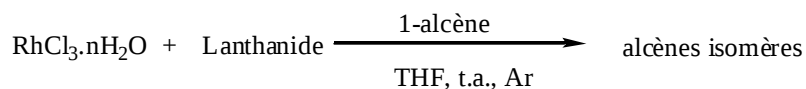


Figure 79

V. 1. Système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Lanthane

Le lanthane est l'un des principaux métaux qui compose le mischmétal. Il a été testé dans les conditions suivantes : 2,5 % de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (par rapport au 1-alcène), 1,5 équivalents de lanthane (par rapport au $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et 2 mmol de 1-alcène dans 7 mL de THF. Les résultats sont consignés dans le **Tableau 23**.

Ce système permet de réaliser l'isomérisation des alcènes terminaux aussi. Si on le compare à celui qui utilise le mischmétal, il est un peu moins actif que ce dernier sur le 1-décène et l'allylbenzène (**entrée 1 et 2**, en une heure les taux de conversions sont légèrement plus faibles).

Entrée	1-Alcène	Temps de réaction (heure)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-alcène	
1	1-Décène	1	59	<u>1</u> : 38 (4,43)	<u>2</u> : 21	-
		20	100	<u>1</u> : 29 (4,80)	<u>2</u> : 71	71
2	Allylbenzène	1	64	<u>3</u> : 64 (8,14)	-	-
		20	87	<u>3</u> : 87 (9,88)	-	29
3	10-Undécène-1-ol	1	73	<u>10</u> : 73 (1,28)	-	-
		20	100	<u>10</u> : 78 (2,39)	22	70

Tableau 23 : Conditions : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 2,5% ; La : 1,5 équivalents par rapport au $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 1-alcène : 2 mmol dans 7 mL de THF ; a) le rendement isolé est le mélange des alcènes récupérés y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

Néanmoins, en 20 h, la réaction est terminée et les rapports *E* / *Z* des 2-décènes et des méthylstyrènes obtenus avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Lanthane sont plus élevés que ceux obtenus avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal. Ce système s'avère donc encore plus sélectif en faveur de L'isomère *E* que celui qui utilise le mischmétal. On remarquera que la même quantité de 3-décène (71%) est obtenue avec les deux systèmes.

Avec le 10-undécène-1-ol (**entrée 3**), les mêmes taux de conversion et les mêmes rapports *E* / *Z* sont obtenus avec les deux systèmes.

Pour résumer, malgré quelques faibles différences de d'activité, les systèmes $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Lanthane et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal semblent présenter la même réactivité.

V. 2. Système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Samarium

Nous avons aussi testé le samarium métallique pour avoir un système assez proche du système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 . Il a été testé dans les conditions suivantes : 2,5 % de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (par rapport au 1-alcène), 3 équivalents de samarium (par rapport au $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et 2 mmol de 1-alcène dans 7 mL de THF. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 24**.

Ce système est capable de catalyser l'isomérisation aussi. Il paraît avoir quasiment la même réactivité que le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / La, puisque les résultats obtenus sur les trois alcènes testés sont très proches (**Tableau 20** et **Tableau 21**).

En revanche, on remarquera que la réactivité du système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Sm semble différente de celle du système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 (quantité de 3-alcène, rapport *E* / *Z* des 2-alcènes très différentes). Pour expliquer cela, on peut suggérer que la présence des iodures du diiodure de samarium dans le système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / SmI_2 modifie le milieu et aussi que les espèces de rhodium générées sont très différentes.

Entrée	1-Alcène	Temps de réaction (heure)	% CPG			Rdt isolé ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-alcène	
1	1-Décène	1	48	<u>1</u> : 32 (3,83)	<u>2</u> : 16	-
		20	100	<u>1</u> : 31 (4,80)	<u>2</u> : 69	64
2	Allylbenzène	1	72	<u>3</u> : 72 (6,20)	-	-
		20	84	<u>3</u> : 84 (6,55)	-	55
3	10-Undécène-1-ol	1	100	<u>10</u> : 78 (3,75)	22	-
		20	100	<u>10</u> : 67 (2,88)	33	75

Tableau 24 : Conditions : 2,5% de $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ par rapport au 1-alcène ; 3 équivalents de Sm : par rapport au $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$; 1-alcène : 2 mmol dans 7 mL de THF ; a) le rendement isolé est le mélange des alcènes récupérés y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

V. 3. Système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Gadolinium

Le potentiel d'oxydo-réduction du couple Gd^{3+} / Gd étant de -2,28 V (Figure 73 : Potentiels d'oxydo-réduction des couples Mn^{+} / M) il se situe entre le lanthane et le samarium. Nous l'avons testé dans un système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Gd. Par ailleurs, de tous les métaux testés dans les systèmes que nous décrivons, le gadolinium est le seul disponible en un seul état d'oxydation, l'état (+III), probablement du fait de la stabilité que lui confère sa couche 4f qui est à demie remplie avec 7 électrons. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 25**.

Entrée	1-Alcène	Temps de réaction (heure)	% CPG			Rdt isolé (%) ^a
			Taux de conversion	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)	(<i>E</i>)-3-alcène	
1	1-Décène	1	100	<u>1</u> : 29 (4,8)	<u>2</u> : 71	-
		20	100	<u>1</u> : 29 (4,8)	<u>2</u> : 71	86
2	Allylbenzène	1	93	<u>3</u> : 93 (7,45)	-	-
		20	100	<u>3</u> : 100 (24)	-	62
3	10-Undécène-1-ol	1	78	<u>10</u> : 78 (1,23)	-	-
		20	85	<u>10</u> : 58 (5,44)	27	80

Tableau 25 : Conditions : $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$: 2,5% ; Gd : 3 équivalents par rapport au $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$; 1-alcène : 2 mmol dans 7 mL de THF ; a) le rendement isolé est le mélange des alcènes récupérés y compris l'alcène de départ restant, après élimination des sels métalliques.

Ce système s'avère très efficace. Sur le 1-décène (**entrée 1**), le même rapport E / Z (4,8) des 2-décènes et la même quantité de 3-décène (71%) sont obtenus au bout de 20 h comme avec les autres systèmes. Mais il est un peu plus rapide car on remarque qu'en 1 h, ces valeurs sont atteintes et qu'elles n'évoluent plus.

Avec l'allylbenzène (**entrée 2**), on atteint 100% de conversion. C'est le seul système du type $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Lanthanide métallique parmi ceux que nous venons de décrire qui nous permet d'isomériser totalement ce composé avec un rapport E / Z aussi élevé après 20 h.

Le 10-undécène-1-ol (**entrée 3**), n'est pas totalement isomérisé en 20 h, mais la sélectivité E / Z des 9-undécène-1-ol **10** est plus élevée qu'avec les autres systèmes.

La quantité de 3-alcène obtenu reste quasiment la même avec les trois systèmes $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Lanthanide métallique que nous venons de décrire.

V. 4. Comparaison des systèmes $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / lanthanide métallique, conclusion

Si ces systèmes restent onéreux à cause du prix élevé des composants, il était intéressant de les décrire d'un point de vue réactivité.

Les trois systèmes $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / La, $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Sm et $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Gd sont efficaces pour l'isomérisation des alcènes terminaux et les résultats obtenus avec les trois sont très proches même si le système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / Gd semble un peu plus efficace que les deux autres.

De même, les résultats obtenus avec ces systèmes sont voisins de ceux obtenus avec le système $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal. Il se pourrait que la composition du mélange obtenu avec ces systèmes $\text{RhCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ / lanthanide (y compris le mischmétal) que nous venons de décrire ((E)-2-décène : 24%, (Z)-2-décène : 5%, (E)-3-décène : 71%) reflète les stabilités thermodynamiques de ces alcènes et que les équilibres soient effectivement atteints. Toujours du fait de la composition du mélange des alcènes obtenus très proche, il se pourrait que l'espèce catalytique responsable de la réaction d'isomérisation soit du même type (degré d'oxydation) pour l'ensemble de ces systèmes.

Etant donné que les métaux des lanthanides séparés coûtent beaucoup plus chers que le mischmétal, le système $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / mischmétal présente le rapport coût du système / efficacité.

VI. Conclusion générale de la partie I

Nous avons montré que l'utilisation de quantités catalytiques de trichlorures hydratés de rhodium, d'iridium et de ruthénium en présence de quantités catalytiques de diiodure de samarium ou de métaux lanthanides permet de réaliser l'isomérisation d'alcènes terminaux.

Nous avons mis au point plusieurs systèmes catalytiques capables de réaliser la réaction d'isomérisation : $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{SmI}_2$, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{mischmétal}$, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{La}$, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Sm}$, et $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Gd}$.

Ces systèmes permettent d'isomériser des alcènes terminaux aliphatiques, des dérivés d'allylbenzène ainsi que des alcènes terminaux fonctionnalisés, rapidement, à température ambiante avec une bonne sélectivité *E / Z* d'isomères.

Nous avons mis en évidence des différences de comportement entre les systèmes trichlorures de métaux hydratés / diiodure de samarium et les systèmes trichlorures de métaux hydratés / Lanthanides métalliques décrits.

Les modes d'actions de ces systèmes qui sont très complexes restent à étudier : nature des espèces mises en jeu (degré d'oxydation, taille des particules), processus de désactivation, nature des complexes métaux-alcènes intermédiaires (études de deutération). Ces problèmes seront probablement très difficiles à résoudre mais pourraient permettre d'améliorer les performances de ces catalyseurs qui s'avèrent d'ores et déjà très intéressants.

Partie II

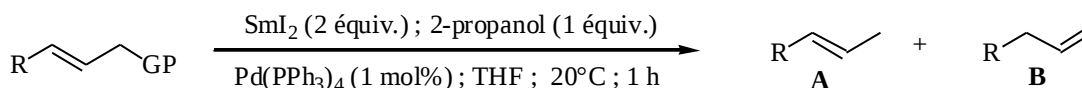
**Allylations de composés carbonylés par
des esters allyliques induites par le
système Mischmétal/[SmI₂/Pd(0)_{cat.}']_{cat.}**

I. Introduction

I.1 Utilisation du système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$

Le système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$ a été utilisé pour réaliser des réductions d'esters allyliques et propargyliques en alcènes, alcynes et allènes ainsi que des réactions de type Barbier entre ces mêmes substrats et des composés carbonylés.

Ainsi, J. Inanaga et coll. ont décrit en 1986, la réduction d'acétates¹¹⁰ allyliques en alcènes par 1 équivalent de 2-propanol et 2 équivalents de SmI_2 en présence d'une quantité catalytique de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (**Figure 80**). Ils ont montré que la réaction ne se produisait pas en absence de $\text{Pd}(0)$ et que le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pouvait être remplacé par les complexes PdCl_2 et $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en présence de PPh_3 . La régiochimie de la double liaison des alcènes ainsi générée dépend du substrat utilisé ou de la source de proton. Ces mêmes auteurs, ont étendu leurs études à la réduction des phosphates et des carbonates de cinnamyle.¹¹¹ Ils ont alors montré que la durée de la réaction dépend du groupement partant et qu'elle augmente dans le sens suivant : phosphate de cinnamyle (20 minutes) > carbonate de cinnamyle (1 heure) > acétate de cinnamyle (2 heures). Le phosphate de cinnamyle est donc le plus rapidement réduit.



GP = OAc, OPO(OEt)₂, OCOOMe

Figure 80

Par ailleurs, ils ont montré que le système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$ permet aussi la réduction régiosélective d'acétates¹¹² et de phosphates¹¹³ propargyliques en allènes en présence d'un alcool. Les produits sont obtenus avec de bons rendements (**Figure 81**).

¹¹⁰ Tabuchi T. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 601-602.

¹¹¹ Yoshida A. ; Hanamoto T. ; Inanaga J. ; Mikami K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1777-1780.

¹¹² Tabuchi T. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5237-5240.

¹¹³ Mikami K. ; Yoshida A. ; Matsumoto S. ; Feng F. ; Matsumoto Y. ; Hanamoto T. ; Inanaga J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 907-908.

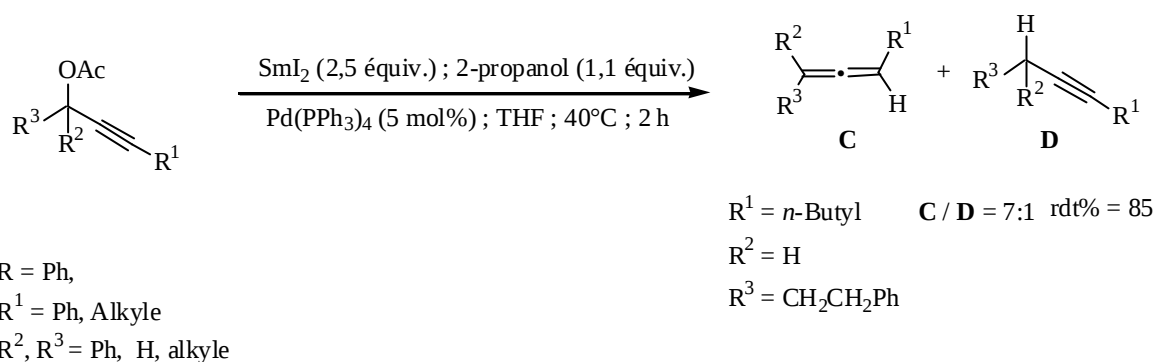


Figure 81

Dans le même temps, J. Inanaga^{114, 115} et coll. ont utilisé le système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$ pour réaliser le couplage de type Barbier de ces mêmes composés avec des composés carbonylés (**Figure 82**). Lorsqu'ils réalisent le couplage de l'acétate de cinnamyle et de la cyclohexanone avec le système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$ l'alcool correspondant est obtenu avec un rendement en produit isolé de 75% après 2 h 30 de réaction à température ambiante.

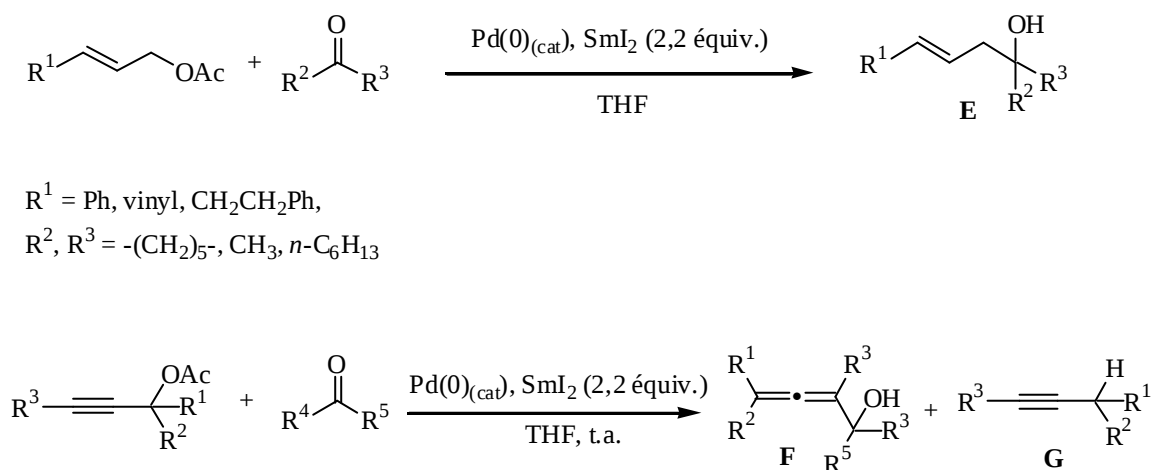


Figure 82

K. Mikami¹¹³ et coll. ont décrit le couplage de phosphates propargyliques et de cétones cycliques et M. J. Aurecochea^{116, 117} et coll. ont décrit des couplages intramoléculaires d'esters propargyliques des composés électrophiles.

¹¹⁴ Tabuchi T. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1195-1196.

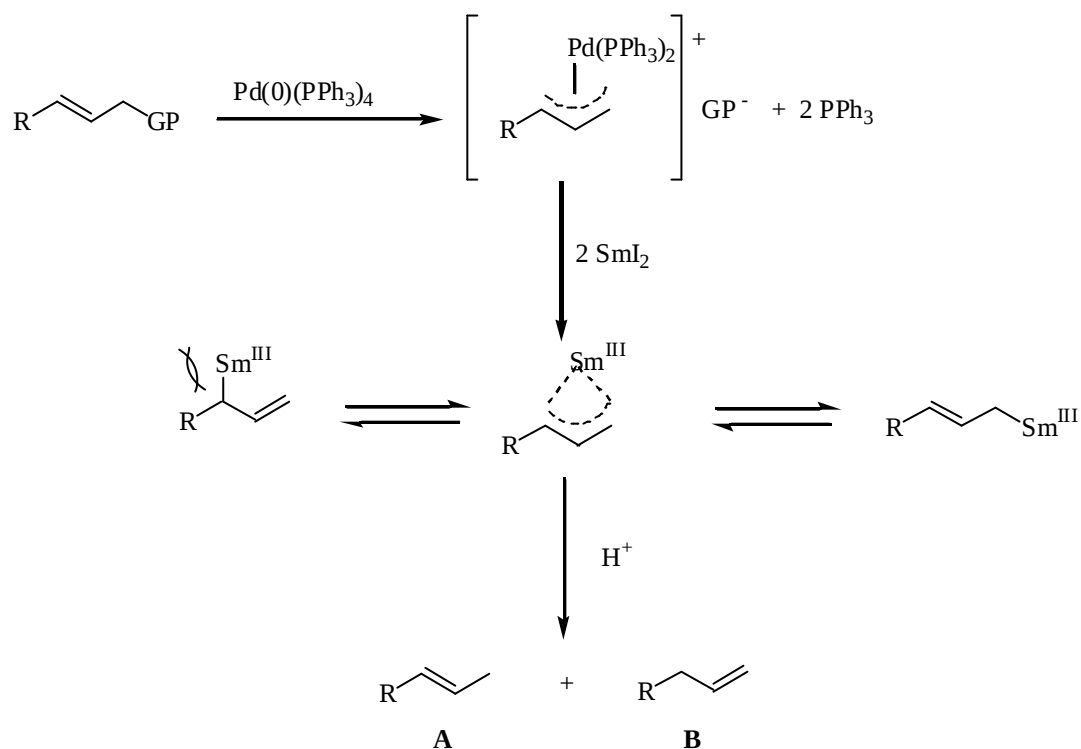
¹¹⁵ Tabuchi T. ; Inanaga J. ; Yamagushi M. *Chem. Lett.* **1987**, 2275-2278.

¹¹⁶ Aurecochea M. J. ; Anton R. F. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 702-704.

¹¹⁷ Aurecochea M. J. ; Lopez B. ; Gil J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 59, 7111-7121.

I.1.A. Mécanismes de la réaction de réduction par le système $\text{SmI}_2 / \text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$

La réduction des composés allyliques, procéderait *via* la formation d'un intermédiaire π -allylique de palladium, lequel par réduction-transmétallation avec le diiodure de samarium conduirait à des organosamariens en équilibre selon le schéma de la **Figure 83**. Ce sont ces derniers qui après hydrolyse généreraient les composés attendus. L'attaque la plus facile se faisant du côté le moins encombré, le composé **A** est souvent obtenu majoritairement.



$\text{GP} = \text{OAc}, \text{OPO}(\text{OEt})_2, \text{OCO}_2\text{Me}$

Figure 83

La réduction des composés propargyliques procéderait aussi *via* un intermédiaire organopalladium, lequel après réduction-transmétallation par le diiodure de samarium génèrerait les organosamariens (en équilibre) présentés dans la **Figure 84**. C'est la protonation de ces derniers qui fournirait les composés attendus. Sachant qu'elle se fait majoritairement du côté le moins encombré, le composé allénique **C** est souvent obtenu majoritairement.

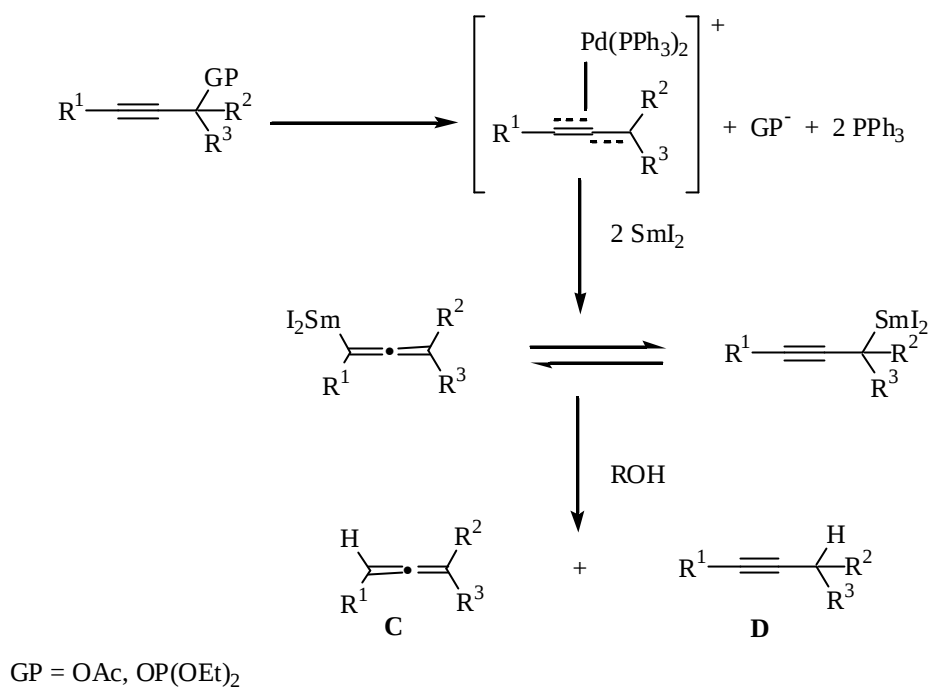


Figure 84

I.1.B. Mécanismes de la réaction de couplage de ces composés avec des électrophiles par le système SmI₂ / Pd(0)_(cat.)

Le couplage des acétates de allyliques et des composés carbonylés procèderait aussi *via* un intermédiaire π -allylique de palladium, lequel par une réduction-transmétallation avec le diiodure de samarium conduirait à un organosamarien et c'est ce dernier qui réagirait sur les électrophiles pour générer les alcools attendus (**Figure 85**).

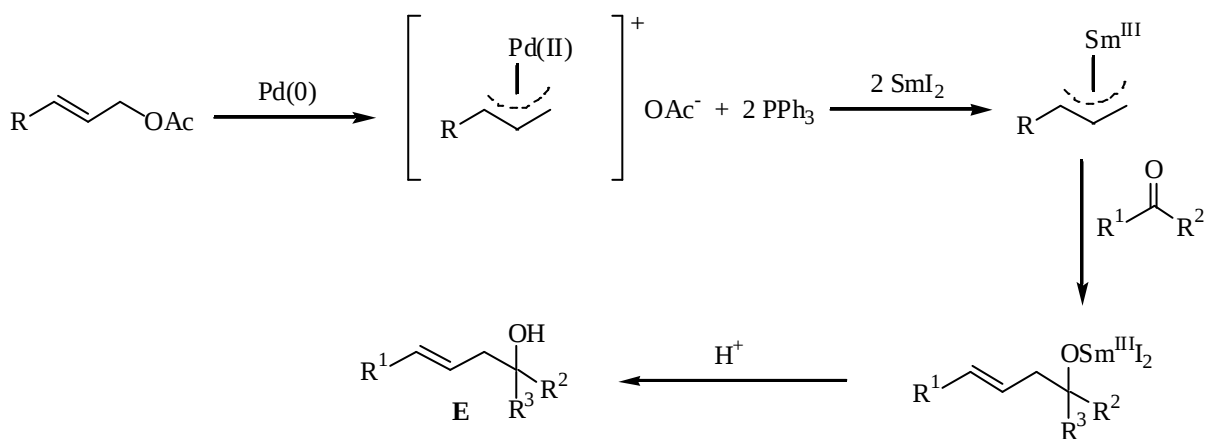


Figure 85

Le couplage des acétates propargyliques et des composés carbonylés se fait probablement *via* la formation d'un organopalladium subissant aussi un réduction-transmétallation par le diiodure de samarium. L'organosamarien ainsi obtenu réagirait sur les composés carbonylés pour donner les alcools attendus (**Figure 86**).

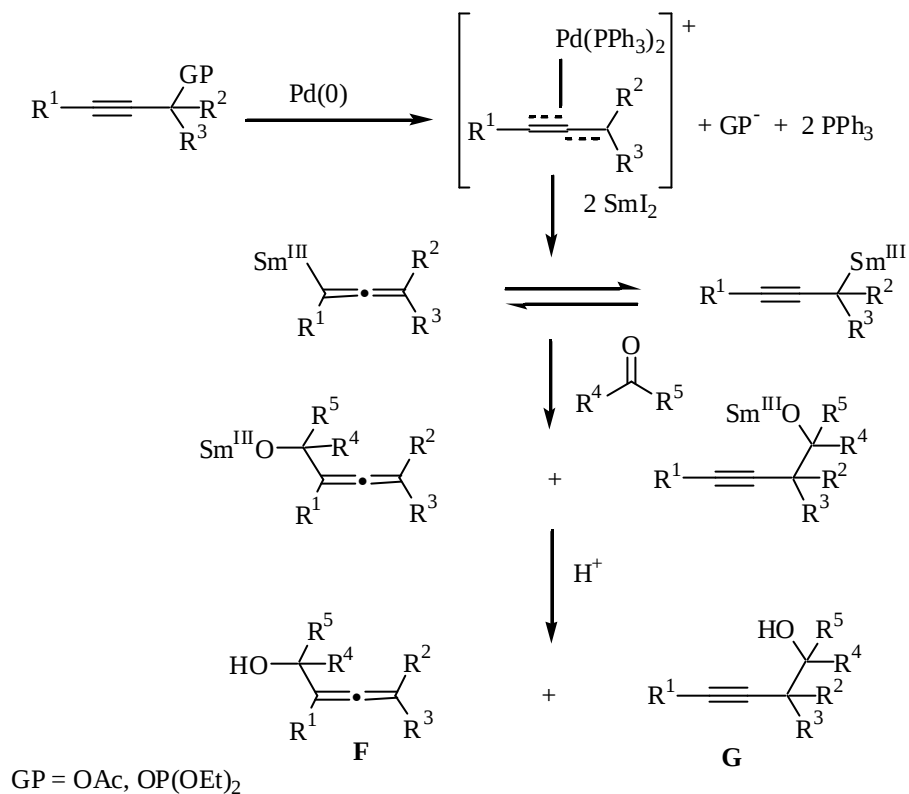


Figure 86

Pour une réaction intramoléculaire, l'organosamarien serait formé puis la cyclisation se ferait comme présenté dans le schéma de la **Figure 87**.

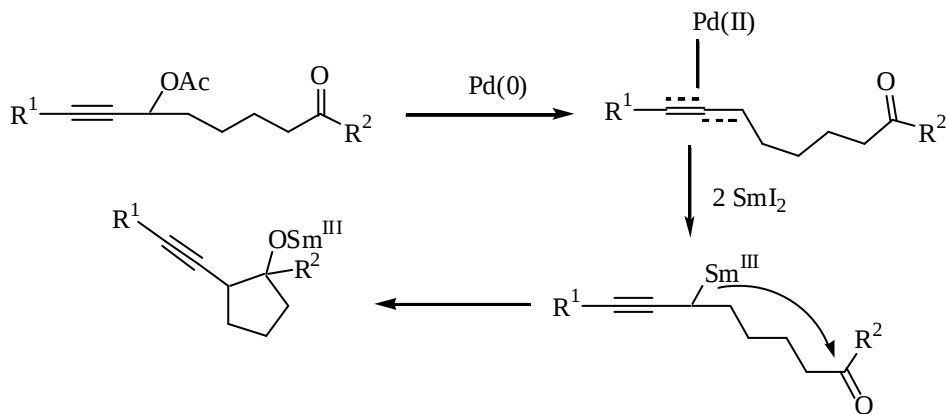


Figure 87

I.2 Travaux antérieurs décrivant l'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique, utilisation du mischmétal comme co-réducteur, objectifs de ce travail

Le diiodure de samarium étant un réactif coûteux, son utilisation en quantité stœchiométrique (2 équivalents au minimum par rapport au substrat) est une limitation à son emploi en chimie organique. Quelques exemples dans la littérature ont décrits son utilisation en quantité catalytique en présence d'un co-réducteur.

Un bon co-réducteur devrait posséder les propriétés suivantes :

- être peu coûteux
- être inactif vis-à-vis des substrats et des produits de la réaction
- être capable de régénérer le samarium(II) *in-situ* à partir du samarium(III) formé au cours de la réaction
- être capable de couper la liaison Sm-O dans les alcoxydes de samarium(III) formés.

I.2.A. Travaux antérieurs décrivant l'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique en présence d'un co-réducteur

T. Endo¹¹⁸ et coll. ont décrit l'utilisation du diiodure de samarium en quantité catalytique en présence d'un co-réducteur. Ils ont ainsi réalisé le couplage pinacolique de cétones et d'aldéhydes par le système Mg / TMSCl. Le TMSCl permet la coupure des alcoxydes de samarium formés ce qui libère le samarium (III) dans le milieu. Ce dernier est immédiatement réduit par le magnésium et le samarium (II) est ainsi régénéré (**Figure 88**).

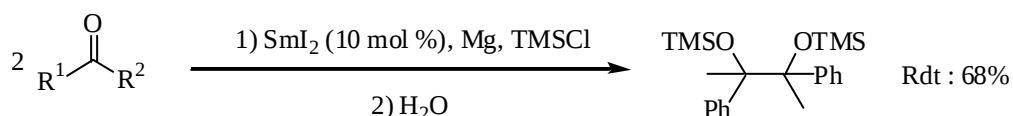


Figure 88

¹¹⁸ Nomura R. ; Matsuro T. ; Endo T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666-11667.

E.J. Corey¹¹⁹ et coll. ont décrit un système catalytique en diiodure de samarium utilisant le zinc amalgamé comme co-réducteur, le triflate de triméthylsilyle et l'iodure de lithium pour la formation de spirolactone à partir de cétones cycliques et d'esters α,β -insaturés régénéré (**Figure 89**).

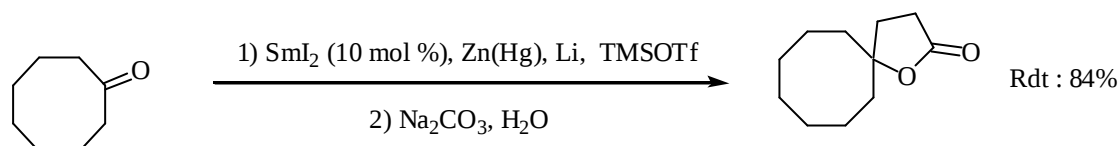


Figure 89

En 1998, R. Annunziata¹²⁰ et coll. ont décrit le couplage réducteur d'imines aromatiques en présence d'une quantité catalytique de diiodure de samarium avec le magnésium comme co-réducteur.

Cependant, l'utilisation de ces systèmes est ponctuelle car le magnésium et le zinc sont réactifs vis-à-vis de nombreux substrats. On remarquera aussi que de grandes quantités de ces métaux sont nécessaires.

I.2.B. Utilisations antérieures du mischmétal comme co-réducteur par J-L. Namy et son équipe

I.2.B.1. Caractéristiques du mischmétal

J-L. Namy et son équipe ont utilisé le mischmétal (alliage de métaux lanthanides légers) comme co-réducteur des dihalogénures de samarium. Ces derniers sont alors utilisés en quantité catalytique. Le mischmétal possède les propriétés citées précédemment. En effet, les quatre métaux qui le composent (Ce : 50%, La : 33%, Nd : 12%, Pr : 4%, Sm et autres lanthanides : 1%) sont extrêmement réducteurs (plus réducteurs que le magnésium) ce qui implique qu'ils sont capables de réduire le Sm(III) en Sm(II) . Par ailleurs, l'énergie des liaisons Ln-O ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) de ces quatre métaux étant supérieure à celle de la liaison Sm-O et de l'ordre de celle de la liaison Si-O , le mischmétal peut effectuer

¹¹⁹ Corey E. J. ; Zheng G. Z. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2045-2048.

¹²⁰ Annunziata R. ; Benaglia M. ; Cinquini M. ; Cozzi F. ; Raimondi L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3333-3336.

la coupure de la liaison Sm-O des alcoxydes de samarium (**Figure 90**), sans qu'il soit nécessaire d'utiliser le TMSCl.

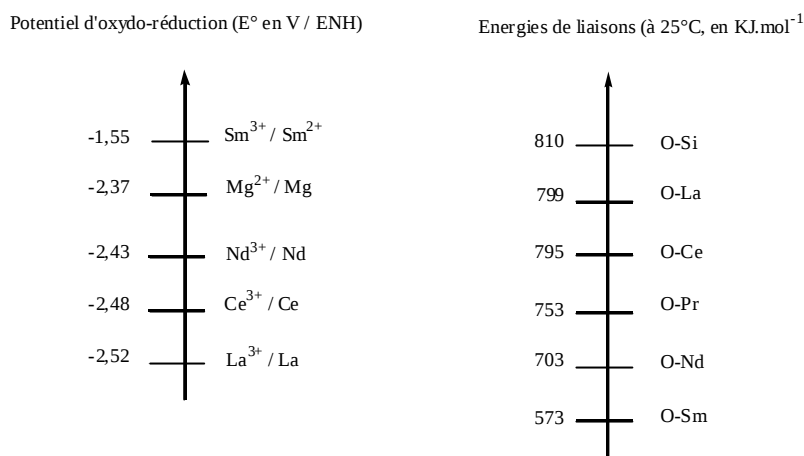


Figure 90

Enfin, le mischmétal est un matériau industriel peu coûteux (Fluka : 8 €/100g), son prix est quatorze fois moins élevé que celui du samarium (Acros : 113 €/100g). Son prix industriel est approximativement de 3 €/Kg. Il est aussi moins sensible à l'air et donc plus facile à manipuler que les autres métaux lanthanides.

I.2.B.2. Utilisations antérieures du système Mischmétal / $\text{SmI}_{2(\text{cat.})}$

Cet alliage a été testé au Laboratoire de Catalyse Moléculaire en présence d'une quantité catalytique de diiodure de samarium (10% en mol) dans diverses réactions, notamment dans des réactions de type Barbier (couplage d'halogénoalcanes avec des cétones ou des aldéhydes), des réductions d'halogénures, des réactions de condensation pinacolique de cétone ou des réactions de couplage de chlorures d'acides (**Figure 91**).²⁶ Les rendements en produits isolés sont corrects à très bons (60 à 90%) selon les réactions.

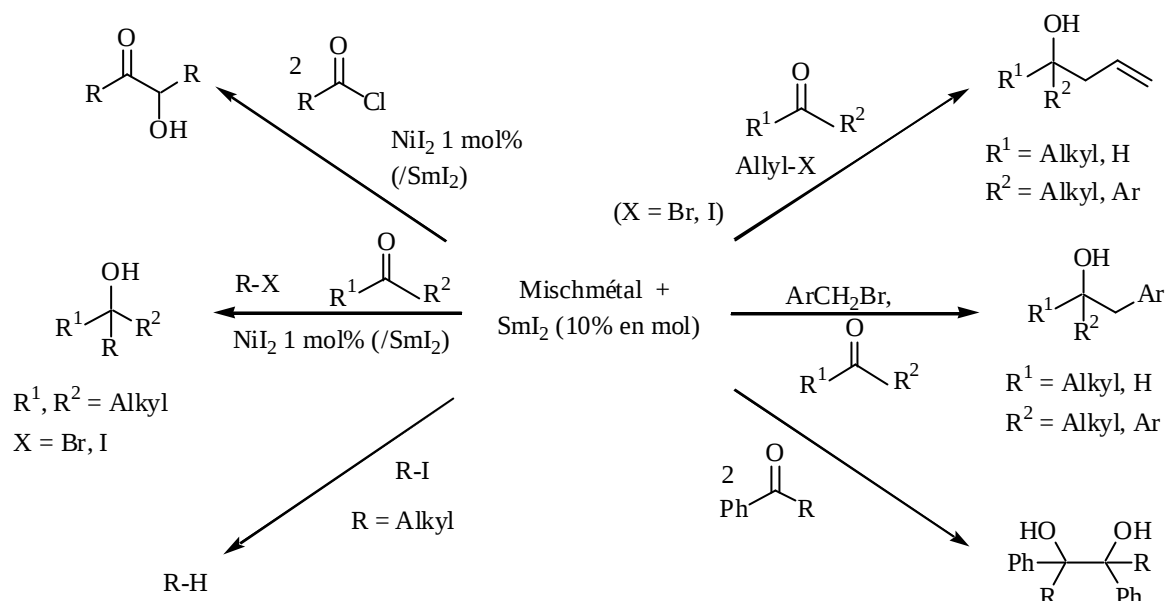


Figure 91

Par la suite, d'autres réactions d'allylation et de benzylation de composés carbonylés (**Schéma 1 et 2, Figure 92**),¹²¹ ainsi que des alkylations de lactones⁴⁰ (**Schéma 3, Figure 92**) ont été réalisées en utilisant ce système ($\text{Mischmetal} / \text{SmI}_{2(\text{cat.})}$).

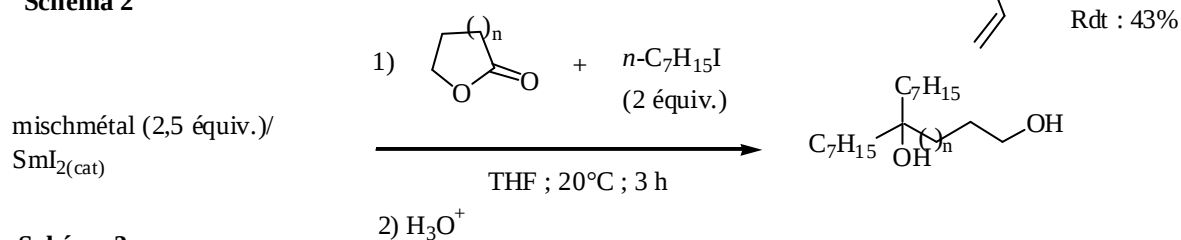
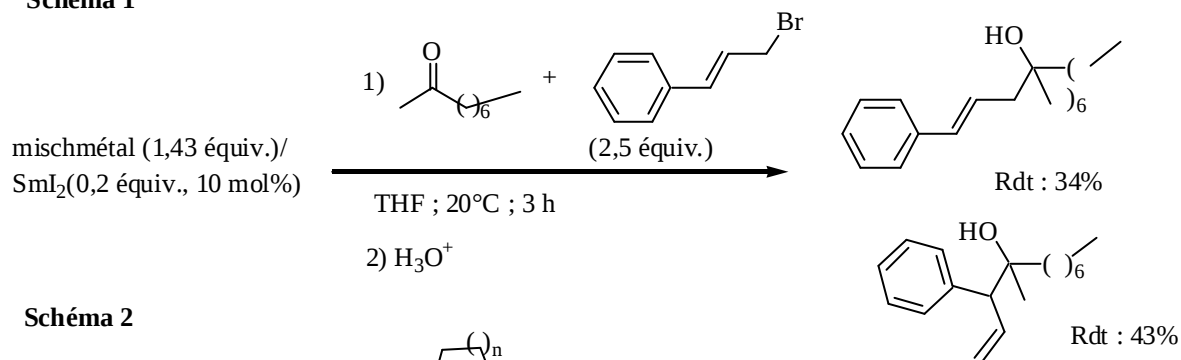
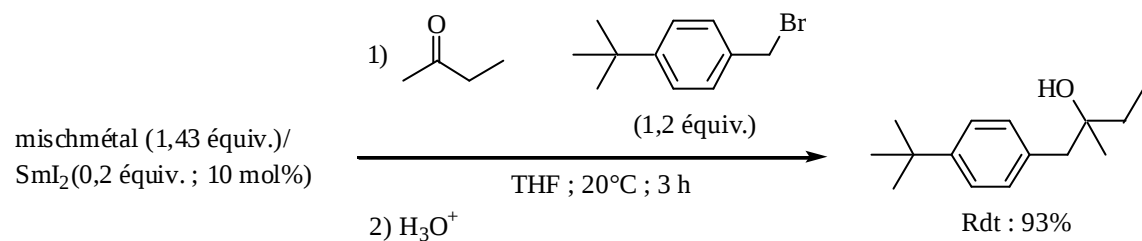


Figure 92

¹²¹ Di Scala A. ; Garbacia S. ; Hélion F. ; Lannou M-I. ; Namy J-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2989-2995.

I.2.B.3. Mécanismes de ces transformations utilisant le système Mischmétal / $\text{SmI}_2(\text{cat.})$

Deux mécanismes ont été envisagés pour rendre compte de ces transformations.²⁶

Selon le premier mécanisme présenté sur la **Figure 93**, un organosamarien initialement formé s'additionnerait sur le composé carbonylé pour fournir un alcoolate de samarium. Ce dernier subirait une réduction-transmétallation par le mischmétal donnant ainsi un alcoolate de lanthanide en régénérant le dihalogénure de samarium.

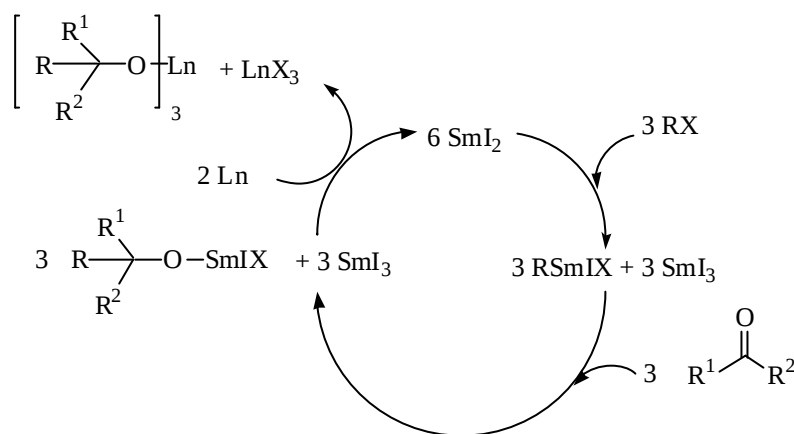


Figure 93

Selon le second mécanisme (**Figure 94**), l'organosamarien initialement formé subirait une transmétallation conduisant à un autre organolanthanide (La, Ce, Pr, Nd) avec régénération du dihalogénure de samarium. C'est l'organolanthanide ainsi généré qui s'additionnerait sur le composé carbonylé pour fournir un alcoolate de lanthanide.

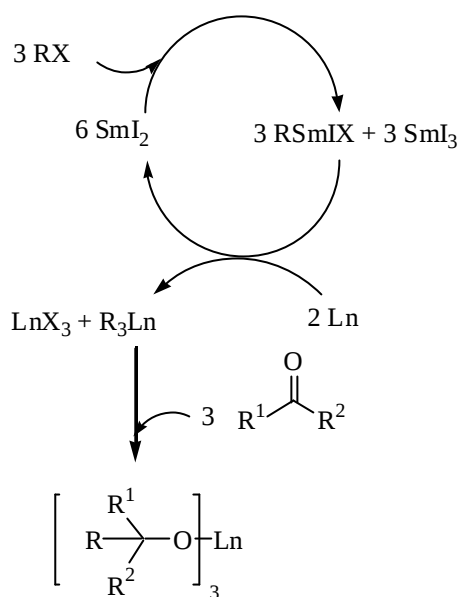


Figure 94

La constatation que dans les cas décrits dans les **Figure 91** et **Figure 92**, les réactions puissent être conduites de façon séquentielle (addition du dérivé halogéné au système réducteur suivie de celle de l'électrophile), jointe au fait que les organosamariens du type RSmX_2 ne sont pas stables, conduit à retenir le second mécanisme (transmétallation de l'organosamarien en organolanthanide stable).

I.3. Objectifs de ce travail

Ces résultats préliminaires très encourageants nous ont emmenés à tenter d'élargir la gamme de réactions induites par le système Mischmétal / $\text{SmI}_{2(\text{cat.})}$ et par ailleurs, à rendre catalytique en SmI_2 les réactions qui utilisent le système $\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$

Nous rapportons donc nos résultats concernant l'utilisation du système Mischmétal / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ pour réaliser des allylations de composés carbonylés par des esters allyliques variés. Il s'agit donc là de mettre en œuvre une catalyse « gigogne ». Remarquons que dans sa thèse effectuée au Laboratoire de Catalyse Moléculaire, M-I. Lannou a déjà décrit l'utilisation d'un système formellement analogue Mischmétal / $[\text{SmI}_2 / \text{NiI}_{2(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ pour effectuer des alkylations de lactones (**Figure 95**).⁴⁰

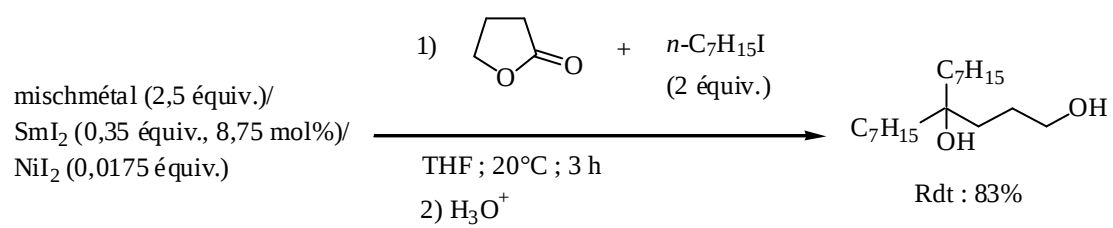


Figure 95

II. Systèmes SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ et Mischmétal / $[\text{SmI}_2$ / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}]\text{I}_{(\text{cat.})}$

II.1. Système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ Résultats et discussion

Divers acétates allyliques ont été utilisés pour effectuer des allylations de composés carbonylés (cétones et aldéhydes), une réaction intramoléculaire a aussi été décrite. A notre connaissance, les carbonates allyliques ont été engagés dans des réactions conduisant à leur réduction en alcènes¹¹¹ mais non dans des réactions d'allylation de composés carbonylés.

J. C. Walsike¹²² et coll. ont utilisé les phosphates allyliques pour réaliser des allylations de cétones et aldéhydes induites par SmI_2 , et ont montré que la présence d'un complexe du palladium n'est pas requise. Cependant, Y. Butsugan¹²³ et coll. ont signalé que ces substrats réagissaient beaucoup plus rapidement avec SmI_2 en présence de $\text{Pd(PPh}_3)_4$.

II.1.A Présentation des résultats

Comme nous souhaitons tester une large variété de substrats dans des réactions induites par le système Mischmétal / $[\text{SmI}_2$ / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}]\text{I}_{(\text{cat.})}$, nous avons tout d'abord testé la réactivité des carbonates et phosphates allyliques dans des allylations de cétones induites par le système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$.

Lorsque le système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ est appliqué aux carbonates allyliques (**Figure 96**), les résultats sont présentés dans le **Tableau 26**.

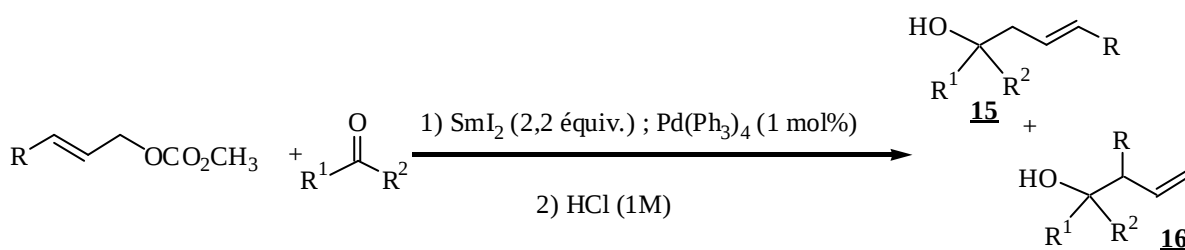


Figure 96

¹²² Wasilke J. C. ; Obrey S. J. ; Baker R. T. ; Bazan G. C. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020.

¹²³ Araki S. ; Ho M. ; Ito H. ; Butsugan Y. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 329-335.

Entrée	R ¹ , R ²	Rdt en produit isolé (% : 15 + 16)	
		(rapport 15 / 16)	
		R = phényl	R = H (15 = 16)
1	-(CH ₂) ₅ -	74 (2,8)	27
2	-(CH ₂) ₅ ^a -	49 (2,65)	-
3	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	68 (0,8)	45
4	CH ₃ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ ,	78 (3,12)	52
5	Ph, H	63 (6,54)	Mélange complexe

Tableau 26 : Conditions : 2,2 équivalents de diiodure de samarium et 1 mol % de Pd(PPh₃)₄ par rapport au réactif limitant, sont introduits dans un Schlenck purgé au préalable. 2 mmol du dérivé allylique et 2 mmol de la cétone, dilués dans 7 mL de THF sont rajoutés simultanément au pousse-seringue pendant 3 h. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h. a) sans Pd(PPh₃)₄ ; 12 h.

Les rendements en alcools homoallyliques obtenus avec le carbonate de cinnamyle sont satisfaisants. On obtient un mélange des produits linéaires **15** et ramifiés **16**. Le produit linéaire est dominant sauf dans le cas de la 5-nonanone (**entrée 3**). Dans tous les cas les produits secondaires, qui sont les diènes qui résultent du couplage des esters de cinnamyle (**Figure 97**) sont obtenus. La réaction de formation des alcools est observée aussi en l'absence de palladium (**entrée 2**, cependant elle est lente, il faut 16 heures pour obtenir un rendement de 49%. Le rapport **15** / **16** est faiblement dépendant de la présence de palladium (**entrées 1 et 2**)

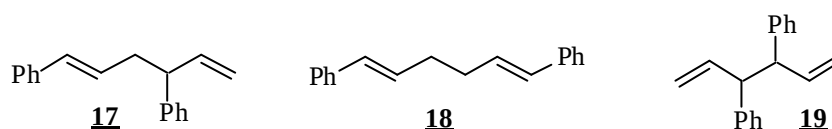


Figure 97

Avec le carbonate d'allyle, les rendements en alcools espérés sont plus faibles, le produit secondaire éventuellement formé est difficilement observable (hexa-1,5-diène ; Eb°C = 59,5) dans les conditions réactionnelles utilisées ici (solvant THF).

Lorsque SmI₂ / Pd(0)_(cat.) est appliqué au phosphate de cinnamyle, les résultats sont présentés dans la **Figure 98**. Dans ce cas, l'utilisation du complexe permet d'améliorer modérément les rendements en alcools par rapport au cas où seul SmI₂ est présent (64% contre 51%). Les rapports **15a** / **16a** sont très voisins dans les deux cas (2,24 et 2,40). Il est à noter que dans le cas de la réaction catalysée par le complexe de palladium, la prolongation du

temps de réaction (12 h au lieu d'1 h) n'améliore pas sensiblement les rendements (65% en 12 h contre 64% en 1 h).

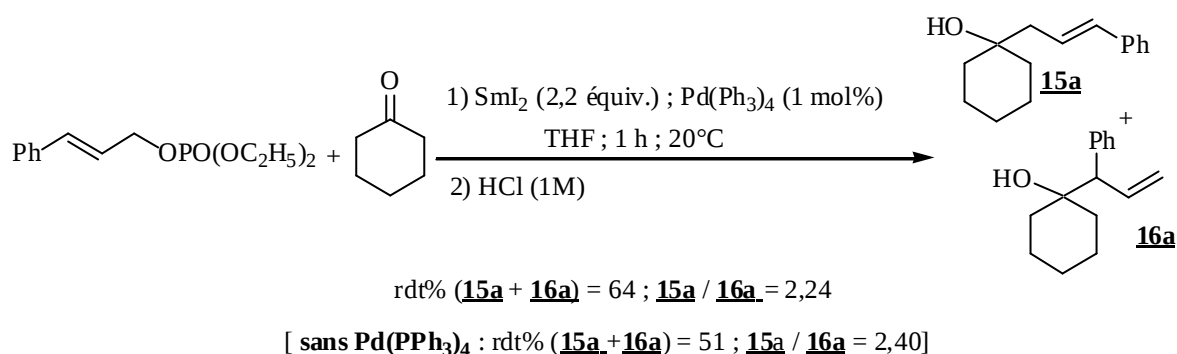


Figure 98

A noter enfin que les rendements obtenus en l'absence de palladium sont sensiblement meilleurs que ceux rapport\u00e9s dans la litt\u00e9rature par Y. Butsungan¹²³ et coll (37% rapport\u00e9 et 51% obtenu), les conditions de r\u00e9actions \u00e9tant pourtant les m\u00eames ; en revanche, les rapports de produits (**15a** + **16a**) sont tr\u00e8s proches (2,33 d\u00e9crit et 2,40 obtenu).

II.1.B M\u00e9canisme pr\u00e9sum\u00e9

Comme le syst\u00e8me SmI₂ / Pd(0)_(cat.) a d\u00e9j\u00e0 \u00e9t\u00e9 d\u00e9crit dans l'introduction de cette partie, le m\u00e9canisme est le m\u00eame que celui d\u00e9crit dans la **Figure 85**, sauf qu'ici les groupements partants sont le carbonate et le phosphate. Ainsi, cette r\u00e9action proc\u00e9derait aussi *via* un interm\u00e9diaire π -allylique de palladium, lequel par r\u00e9duction-transm\u00e9tallation avec le diiodure de samarium conduirait \u00e0 un organosamarien et c'est ce dernier qui r\u00e9agirait sur les \u00e9lectrophiles pour g\u00e9n\u00e9rer les compos\u00e9s **15** et **16**.

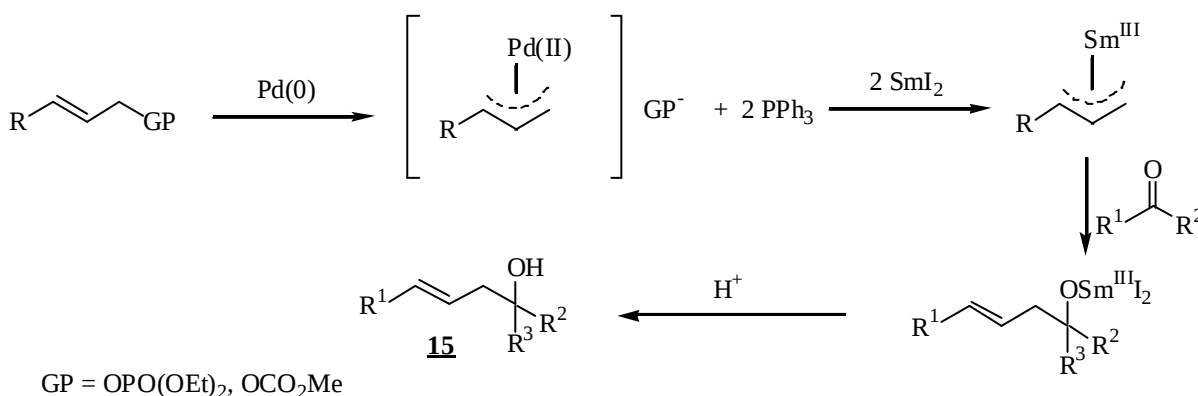


Figure 99

II.2. Système Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.)

Afin de rendre l'utilisation du diiodure de samarium dans le système SmI₂ / Pd(0)_(cat.) catalytique et d'élargir la gamme des réactions induites par le système Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.), nous avons testé les réactions de couplage entre divers acétates, phosphates et carbonates allyliques et des composés carbonylés.

II.2.A Mise au point du système pour le couplage de l'acétate de cinnamyle et de la cyclohexanone

Nous avons testé et mis au point le système Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.) sur la réaction de couplage de l'acétate de cinnamyle et la cyclohexanone (**Figure 100**). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 27**.

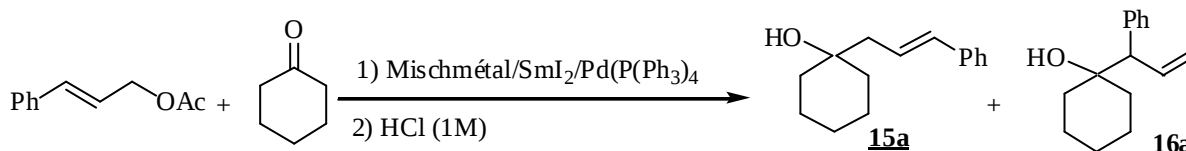


Figure 100

Il apparaît que le système est efficace pour ce type de transformation. Un mélange d'alcools homoallyliques ramifiés et linéaires en quantités sensiblement équivalentes est obtenu (le rapport des produits **15a** / **16a**) est voisin de 1 avec cependant une légère prédominance du produit linéaire). Les **entrées 9** et **10** montrent que les trois composants du système [mischmétal-SmI₂-Pd(0)] sont indispensables. Le taux optimum de complexe du palladium est de l'ordre de 2,5 mol% ; une baisse de celui-ci à 1 mol% (**entrée 7** et **8**) entraîne une baisse notable de rendement. L'addition de triphénylphosphine permet alors d'améliorer légèrement celui-ci (**entrée 8**). Le remplacement de Pd(PPh₃)₄ par PdCl₂ et 4 équivalents de triphényl phosphine n'a pas permis d'obtenir les produits attendus. Lorsque la réaction est effectuée en 2 heures au total (**entrée 6**), un rendement de 50% en alcools est obtenu. Les conditions optimales de la réaction semblent donc être celles qui sont indiquées dans l'**entrée 2** du **Tableau 27**.

Entrée	Acétate de cinnamyle (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Pd(PPh ₃) ₄ (mol %) ^a	Rdt en produit isolé (% 15a + 16a) rapport (15a / 16a)
1	3	5	2,5	49 (1,2)
2	4	4	2,5	68 (1,12)
3 ^b	4	4	2,5	60 (1,04)
4	5	3,5	2,5	62 (1,0)
5 ^b	5	3,5	2,5	54 (1,06)
6 ^c	4	4	2,5	50 (1,0)
7	5	3,5	1	34 (1,04)
8	4	4	1 ^d	45 (1,07)
9 ^e	5	3,5	2,5	0
10	5	3,5	0	0

Tableau 27 : Conditions : 1,4 équivalents de mischmétal, 0,17 équivalent de diiodure de samarium et Pd(PPh₃)₄, sont introduits dans un Schlenck placé sous argon au préalable. Le dérivé allylique et la cétone, dilués dans 7 mL de THF sont rajoutés simultanément au pousse-seringue pendant 3 h (sauf cas b et c). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h. a) mol % par rapport au réactif limitant. b) addition des réactifs en 9 h. c) addition des réactif en 1 h puis agitation pendant 1 h. d) En présence de 30 mol % de PPh₃. e) sans SmI₂.

Nous avons effectué un essai en additionnant les réactifs dans le milieu de façon séquentielle selon la procédure de Grignard mais les alcools attendus n'ont pas été obtenus (**Figure 101**). Cependant, nous avons observé exclusivement, le composé **15**, résultant du couplage C(1)-C(3) des groupes cinnamyle.

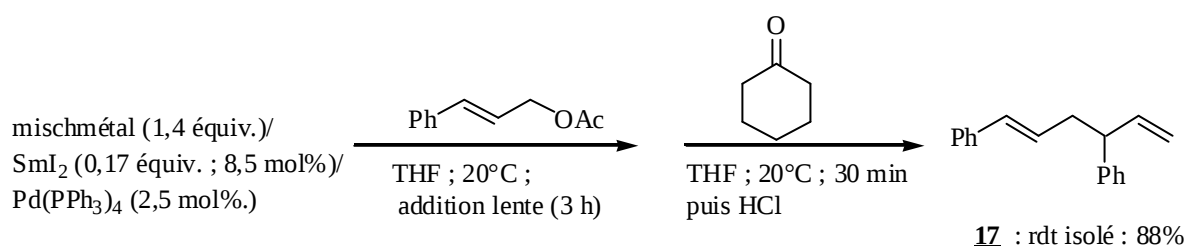


Figure 101

Les réactions ne peuvent donc être menées dans des conditions de Grignard, ce qui est une situation complètement différente par rapport au cas des halogénures de cinnamyle antérieurement décrit au laboratoire.⁴⁰

On remarquera aussi que le rapport des produits **15a** / **16a** est largement différent de celui qui est observé dans les réactions où le diiodure de samarium est utilisé en quantité

stœchiométrique (**Figure 102**). Ces résultats laisse présager que l'espèce organométallique qui réagit avec le composé carbonylé n'est pas la même.

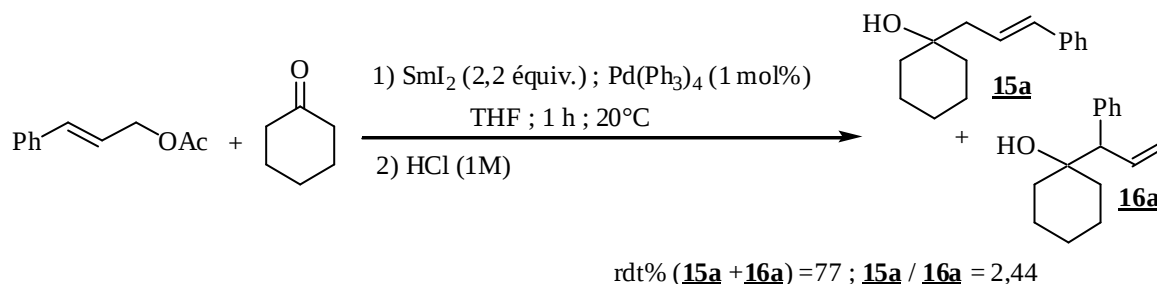


Figure 102

Comme le lanthane et le cérium sont les principaux composants du mischmétal, nous les avons testés dans cette réaction. On constate ainsi que s'il est possible de remplacer le mischmétal par le lanthane ou le cérium (**Figure 103**), les alcools homoallyliques sont obtenus avec des rendements plus faibles qu'avec le mischmétal. Les rapports **15a** / **16a** sont voisins de 1 comme pour l'alliage.

Le gadolinium a aussi été testé (**Figure 103**). Si le gadolinium est utilisé, le rendement en alcools est de 10% avec un rapport **15a** / **16a** de 2,4 proche de celui qui est observé pour la réaction stœchiométrique en SmI₂ (**Figure 102**). Dans ce cas il apparaît probable que le gadolinium ne joue aucun rôle et que la formation des alcools homoallyliques est seulement imputable à la présence du diiodure de samarium (10 mol%).

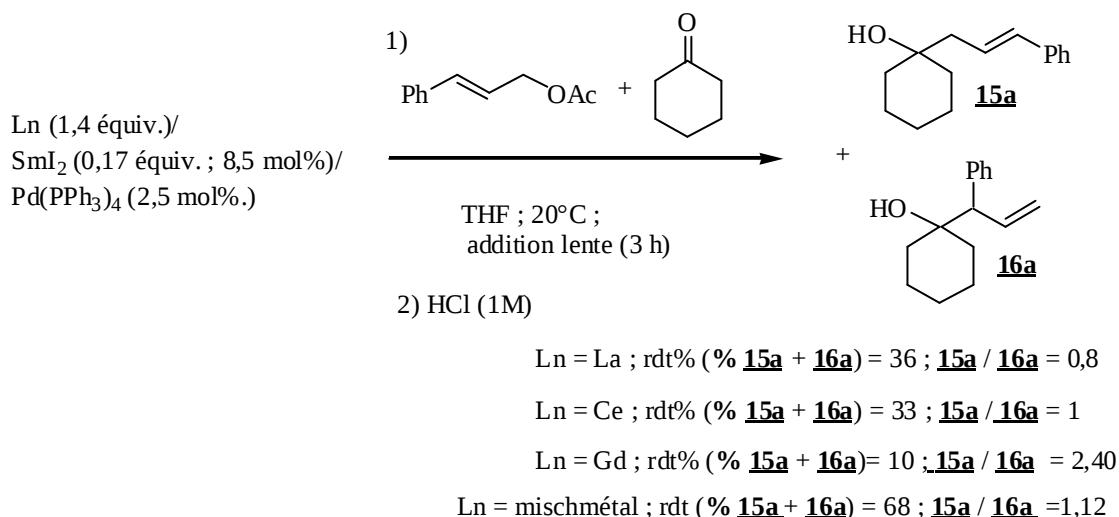


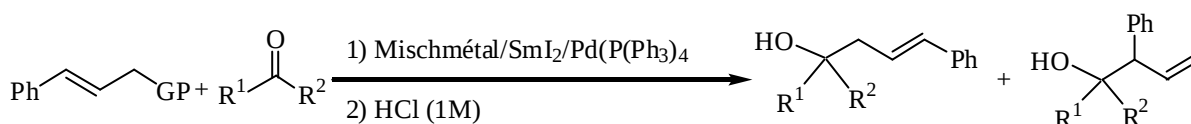
Figure 103

II.2.B. Tentatives d'allylations de composés carbonylés par des esters allyliques induites par le système Mischmétel / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.)

Pour élargir la gamme des réactions d'allylations de composés carbonylés induites par le système Mischmétel / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.) l'acétate, le carbonate et le phosphate de cinnamyle ainsi que l'acétate, le carbonate et le phosphate d'allyle ont été testés pour le couplage avec divers composés carbonylés.

II.2.B.1. Allylations de composés carbonylés par des esters de cinnamyle

Le couplage de diverses cétones avec l'acétate, le phosphate et le carbonate de cinnamyle a donc été essayé (**Figure 104**). Les résultats sont indiqués dans le **Tableau 28**.



GP = OAc, OPO(OEt)₂, OCOOMe

Figure 104

Entrée	Produits	R ¹ , R ²	Ester de cinnamyle : GP =		
			-OCOCH ₃	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	-OC(O) ₂ CH ₃
			rdt isolé (% 15 + 16) (rapport 15 / 16)	rdt isolé (% 15 + 16) (rapport 15 / 16)	rdt isolé (% 15 + 16) (rapport 15 / 16)
1	15a + 16a	-(CH ₂) ₅ -	68 (1,12)	63 (1,8)	62 (1,26)
2	15b + 16b	4- <i>tert</i> butyl cyclohexanone	25 (1,8)	31 (1,26)	n.d.
3	15c + 16c	CH ₃ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	29 (1,6)	18 (1,35)	19 (1,85)
4	15d + 16d	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	70 (0,36)	77 (0,58)	73 (0,6)
5	15e + 16e	H, Ph	51 (1,4)	40 (1,18)	54 (1,85)

Tableau 28 : Conditions : 1,4 équivalents de mischmétel, 0,17 équivalent de diiodure de samarium et 2,5 mol % de Pd(PPh₃), sont introduits dans un Schlenckplacé sous ragon au préalable. Un mélange équimolaire du dérivé allylique et de la cétone, dilués dans 7 mL de THF sont rajoutés simultanément au pousse-seringue pendant 3 h. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h.

Les rendements en alcools homoallyliques sont proches pour les trois types d'alcools et sont globalement satisfaisants. Un mélange d'alcools linéaire **15** et ramifié **16** est obtenu

dans tous les cas. Les rapports **15** / **16** sont très variables et dépendent de l'esther utilisé et de la cétone. Le produit linéaire et toujours majoritaire sauf dans le cas de la 4-nonanone.

En l'absence de complexe du palladium, la réaction d'allylation de la cyclohexanone par le phosphate de cinnamyle conduit à 25% d'alcools homoallyliques (contre 63% comme indiqué dans l'entrée **1**), les diènes résultant du couplage des groupes cinnamyle étant les produits majoritaires dans ce cas.

II.2.B.2. Allylations de composés carbonylés par des esters d'allyle

Le système Mischmétal / [SmI₂ / Pd(0)_(cat'.)]_(cat.) permet aussi d'effectuer les réactions d'allylation de cétones et d'aldéhydes avec des esters d'allyle (acétate, carbonate et phosphate) dans les conditions expérimentales optimales indiquées ci-dessus (**Tableau 27**, entrée **2**). Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 29**.

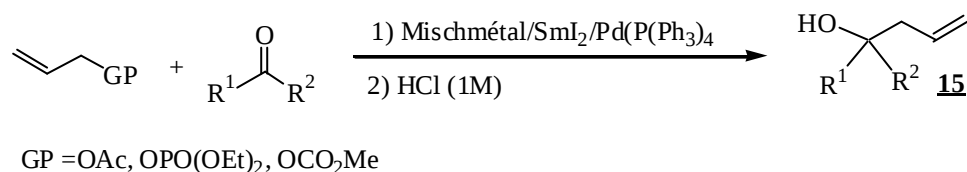


Figure 105

Entrée	Produits	R ¹ , R ²	Ester d'allyle : Y =		
			-OCOCH ₃	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	-OC(O) ₂ CH ₃
			Rdt isolé (% 15)	Rdt isolé (% 15)	Rdt isolé (% 15)
1	15f	-(CH ₂) ₅ -	43	47	34
2	15g + 15h	4-tert butyl cyclohexanone	47 ^a	46 ^b	40 ^c
3	15i	CH ₃ , <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	36	45	18
4	15j	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	43	46	52
5	15k	CH ₃ , PhCH ₂ CH ₂	26	60	23
6	15l	Ph, H	Mélange complexe	34	Mélange complexe

Tableau 29 : Conditions : 1,4 équivalents de mischmétal, 0,17 équivalent de diiodure de samarium et 1 mol % de Pd(PPh₃)₄ sont introduits dans un Schlenck placé sous argon au préalable. Un mélange équimolaire du dérivé d'allyle et de la cétone, dilués dans 7 mL de THF sont rajoutés simultanément au pousse-seringue pendant 3 h. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h. a) cis-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol / trans-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol : **15g** / **15h** = 2,6. b) cis-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol / trans-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol : **15g** / **15h** = 2,5. c) cis-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol / trans-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol : **15g** / **15h** = 0,9.

Les alcools homoallyliques sont obtenus avec des rendements moyens, comparables à ceux qui sont obtenus en conditions stœchiométriques en SmI_2 . Le phosphate d'allyle donne les meilleurs résultats. Le produit secondaire issu du couplage des esters sur eux même, le 1,5-hexadiène est probablement formé ici aussi.

II.2.C Discussion et mécanismes envisagés pour expliquer ces transformations

II.2.C.1. Discussion et mécanismes des allylations de composés carbonylés par les esters allyliques et les esters d'allyle.

Compte tenu des résultats obtenus précédemment concernant les réactions du bromure de cinnamyle induites par le système Mischmetal / $\text{SmI}_{2(\text{cat.})}$ (**Figure 93**) et des interprétations concernant les réactions induites par le système SmI_2 / $\text{Pd}(0)_{(\text{cat.})}$ (**Figure 85** et **Figure 99**), il paraît logique d'interpréter les réactions décrites ici avec le système Mischmetal / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd}(0)_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ par le schéma catalytique de la **Figure 106**.

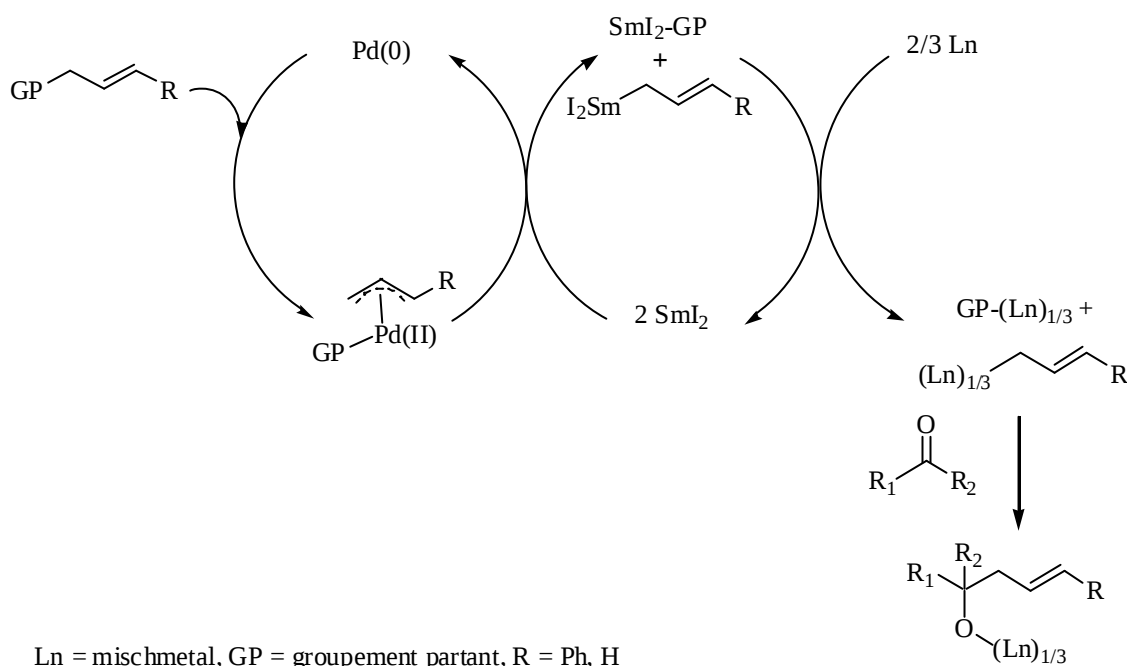


Figure 106

Ceci implique la formation d'un organolanthanide allylique, le métal n'étant pas le samarium. Comme nous avons démontré qu'un tel organométallique est suffisamment stable pour que les réactions puissent être effectuées de façon séquentielle avec le bromure de cinnamyle, il est surprenant qu'il n'en soit pas de même ici où les essais de réaction

séquentielle ont conduit principalement aux diènes résultant d'un couplage de type Wurtz des groupes allyliques. On pourrait supposer qu'avec les esters allyliques les réactions soient différentes et que la transmétallation ne se produise pas et donc que ce soit un organosamarien qui s'additionne sur le composé carbonylé, la régénération du diiodure de samarium intervenant au niveau de l'alcoolate formé comme présenté par le schéma de la **Figure 107**.

Cependant, ce schéma paraît peu plausible pour deux raisons :

- 1) il est peu compréhensible que la transmétallation intervienne dans un cas (à partir du bromure de cinnamyle) et non dans l'autre (à partir de l'acétate, du carbonate et du phosphate de cinnamyle),
- 2) le rapport **15** / **16** (linéaire/ramifié) est très différent selon que les réactions sont effectuées avec le système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ ou avec le système Mischmétal / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ ce qui semble impliquer que les organométalliques qui réagissent ne sont pas les mêmes et donc qu'une transmétallation s'est produite.

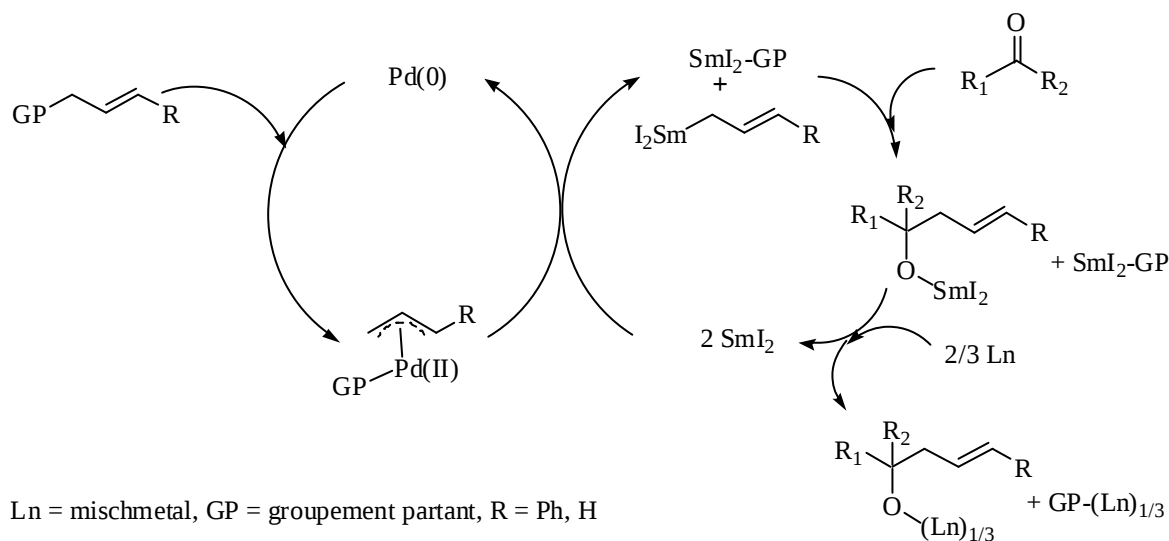


Figure 107

Nous avons aussi envisagé l'hypothèse selon laquelle l'addition sur l'électrophile de l'organométallique généré par réaction d'un ester allylique avec le système Mischmétal / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ ou avec le système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ pourrait se faire par l'intermédiaire d'un complexe bis π -allylique du palladium. Y. Yamamoto¹²⁴ et coll. ont en effet démontré qu'une telle espèce avait une réactivité nucléophile. Dans une telle hypothèse, il faut aussi

¹²⁴ Nakamura H. ; Iwama H. ; Yamamoto Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6641-6647.

cependant supposer qu'un complexe des lanthanides est aussi impliqué dans la réaction puisqu'il est observé que le rapport des alcools homoallyliques linéaires et ramifiés (**15** / **16**) dépend de la nature du lanthanide mis en œuvre. Le schéma suivant peut être envisagé (**Figure 108**) :

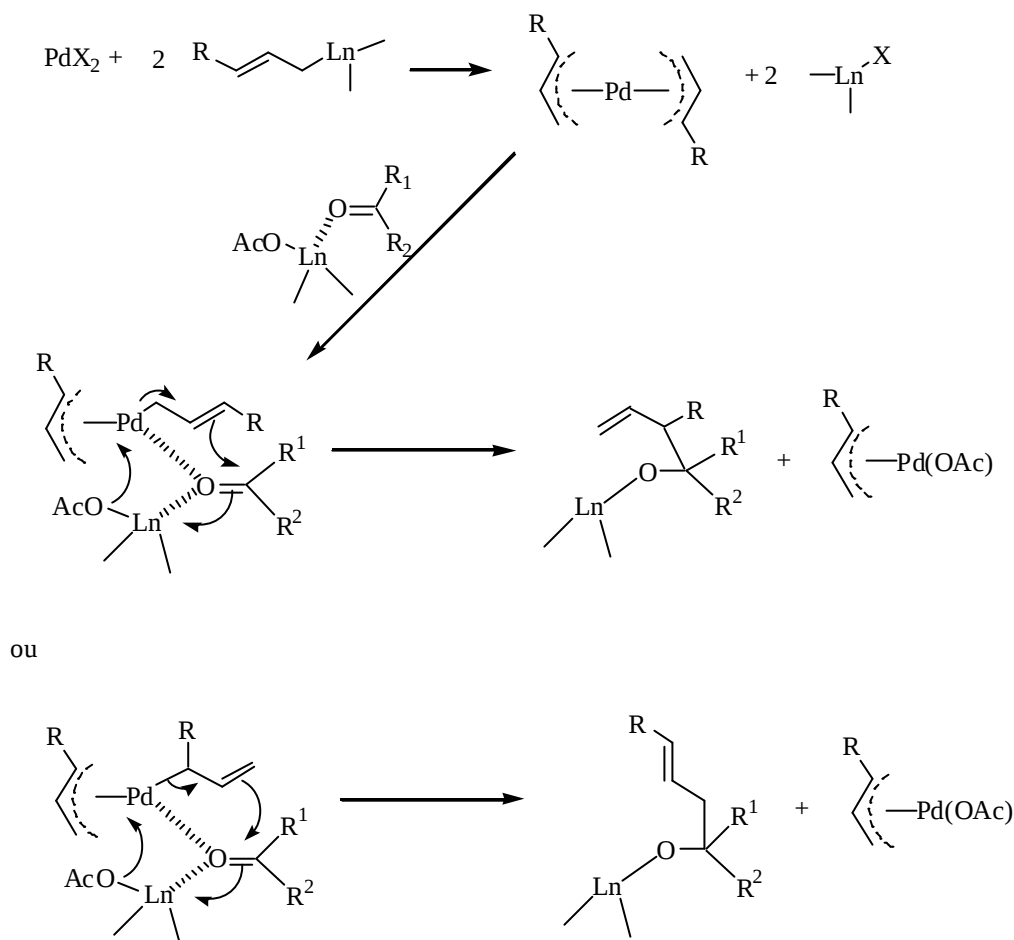


Figure 108

Pour étudier cette hypothèse, nous avons préparé les organométalliques dérivant du bromure de cinnamyle ainsi qu'il est indiqué par J-L. Namy²⁶ et coll. et nous avons étudié l'addition de ces espèces sur la cyclohexanone en présence et en absence d'un complexe de palladium (**Figure 109**). Nous avons utilisé PdCl_2 associé à quatre équivalents de triphénylphosphine et comme le milieu contient aussi des espèces du samarium(II), PdCl_2 est très probablement réduit en complexe du palladium(0). Les résultats sont consignés dans le **Tableau 30**.

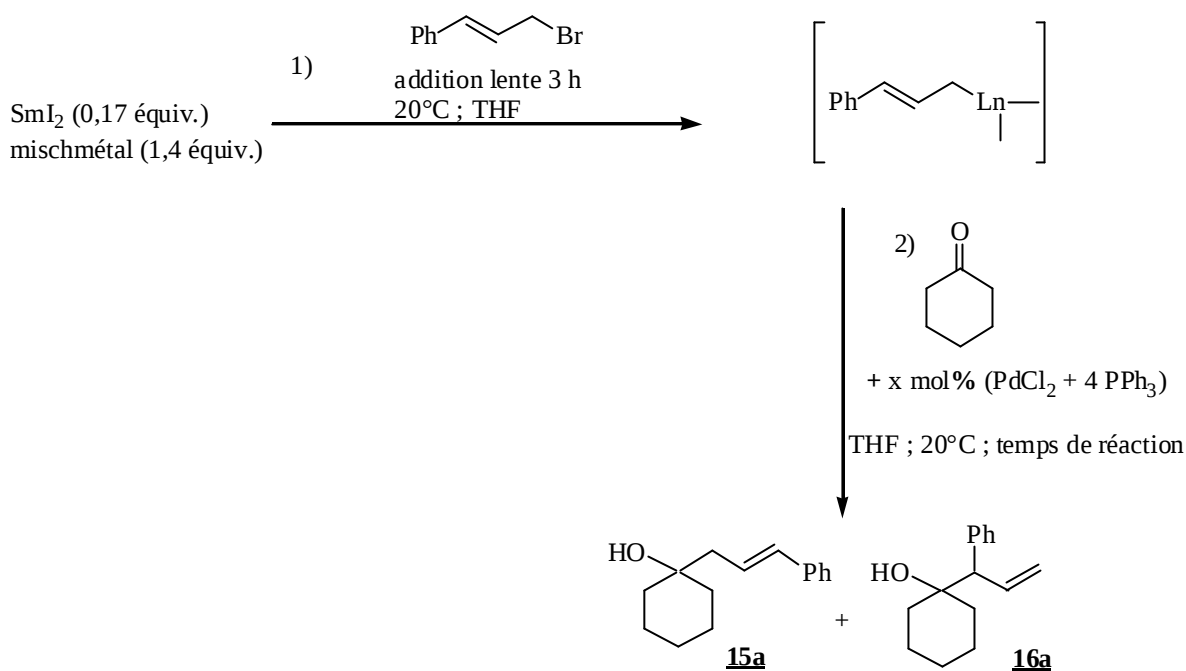


Figure 109

Entrée	X	Temps de réaction (h)	Rdt en produit isolé (% 15a + 16a) ; rapport (15a / 16a)
1	0	0,5	16 (0,88)
2	2,5	0,5	27 (0,84)
4	0	1,5	52 (0,96)
4	2,5	1,5	80 (0,95)

Tableau 30

Plusieurs constatations peuvent être faites :

- 1) l'addition de ces organométalliques sur la cyclohexanone est lente et nécessite plusieurs heures,
- 2) la présence d'un complexe du palladium a une influence très notable sur les rendements en produits d'addition, peut-être en augmentant la vitesse d'addition de l'organométallique,
- 3) le rapport **15a** / **16a** est sensiblement le même en présence et en absence de complexe du palladium.

Ceci signifie donc que bien que le complexe du palladium ait une influence très notable sur la réactivité de l'organométallique, il ne le transforme pas fondamentalement et donc que le schéma indiqué par la **Figure 108** n'est vraisemblablement pas correct. Il restera donc à interpréter le rôle exact du dérivé du palladium dans la réaction d'addition de l'organolanthanide sur l'électrophile.

Ainsi les complexes de palladium paraissent agir à deux niveaux dans les réactions étudiées :

- pour permettre la formation d'un organolanthanide à partir d'un ester allylique,
- pour faciliter l'addition de cet organométallique sur l'électrophile.

II.2.C.2. Discussion et mécanismes envisagés pour expliquer la formation des diènes

L'interprétation la plus probable est que la formation des diènes résulte d'une réaction très facile en l'absence d'électrophile entre un organométallique allylique et un complexe π -allylique du palladium (**Figure 110**) ce qui interdit les procédures séquentielles.

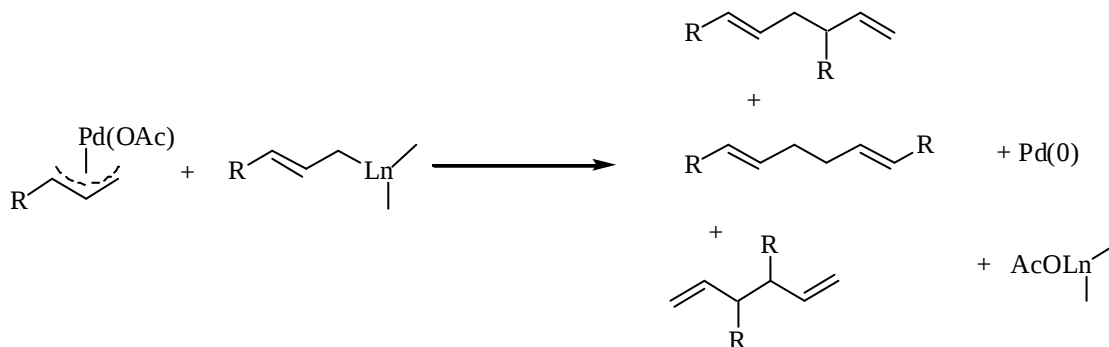


Figure 110

Ce type de couplage pourrait aussi expliquer les rendements moyens en alcool homoallylique obtenus avec les esters d'allyle. Il est aussi remarquable de constater qu'avec l'acétate de cinnamyle, le couplage conduit quasi exclusivement à un produit : le diphényl-1,4-hexa-1,5-diène **17**, comme indiqué dans la **Figure 101**.

Ce type de réaction de couplage est bien connu dans la chimie du palladium et a été signalé par J. Inanaga¹²⁵ et coll. Le couplage d'un organométallique avec un complexe π -allylique du palladium peut se faire dans le cas d'un organométallique¹²⁶ « dur » (cas des organolanthanides) selon le schéma suivant (**Figure 111**) :

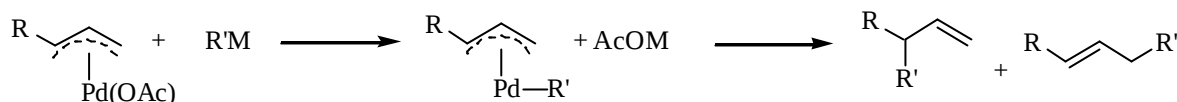


Figure 111

Le produit exclusivement obtenu dans le cas de l'acétate de cinnamyle, le diphényl-1,4-hexa-1,5-diène **17** (**Figure 101**), pourrait aussi résulter d'une élimination réductrice sur un complexe bis π -allylique du palladium se faisant suivant le processus indiqué dans la **Figure 112**.

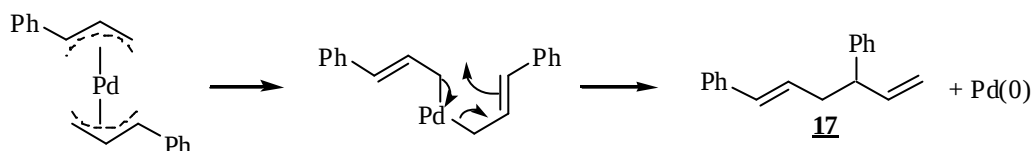


Figure 112

Pour étayer ces hypothèses, nous avons vérifié que l'organométallique obtenu à partir du bromure de cinnamyle selon la méthode décrite par J-L Namy et F. Helion,²⁶ était bien susceptible de réagir avec l'acétate de cinnamyle en présence d'un complexe du palladium(0), (**Figure 113**).

¹²⁵ Hamamoto T. ; Sugino A. ; Kikukawa T. ; Inanaga J. *Bull. Soc.Chim. Fr.* **1997**, 134, 391-394.

¹²⁶ a) Matsuhita H. ; Negishi E. I. *J. Chem. Soc. Commun.* **1982**, 118, 160-161.

b) Fiaud J. C. ; Legros J. Y. ; *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1907-1911.

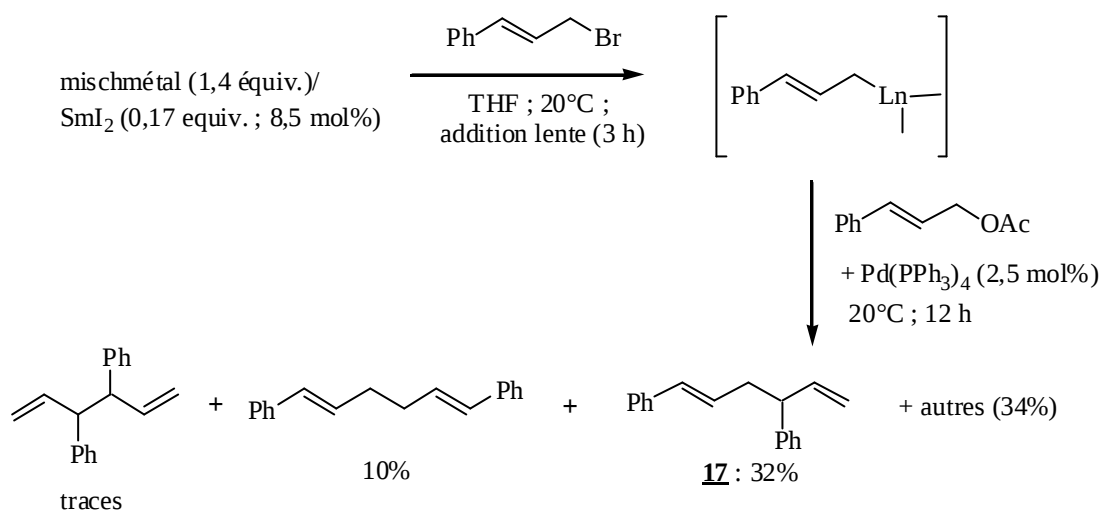


Figure 113

Outre les produits de couplage attendus, on forme aussi dans ce cas du 4-méthyl-1,5-diphényl hepta-1,6-diéol et du 4-méthyl-1,7-diphényl hepta-1,6-diéol (34%), résultant de la réaction de l'organométallique sur le groupe ester.

III. Comparaison de tous les systèmes : SmI_2 , $\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ Mischmétal / $\text{SmI}_2_{(\text{cat.})}$, Mischmétal / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$ Lanthane / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$, Cérium / $[\text{SmI}_2 / \text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$

III.1. Présentation de l'ensemble des résultats

Dans les réactions qui utilisent un ester de cinnamyle, nous avons noté que les alcools homoallyliques formés sont constitués d'un mélange de produit à chaîne cinnamyle linéaire **15** et de produit à chaîne ramifiée **16**. Le rapport **15** / **16** est variable et les alcools de type **15** prédominent en général. Les résultats sont présentés ci-dessous, ceux qui concernent le bromure de cinnamyle ont aussi été inclus (**Tableau 31**) :

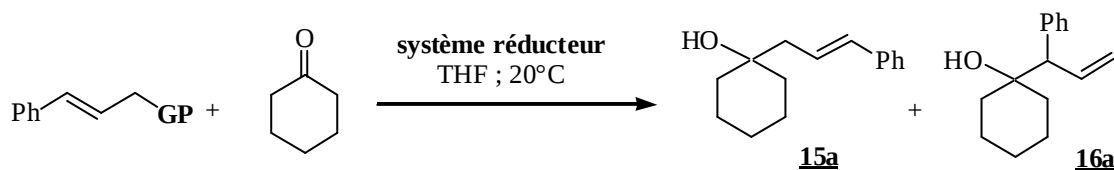


Figure 114

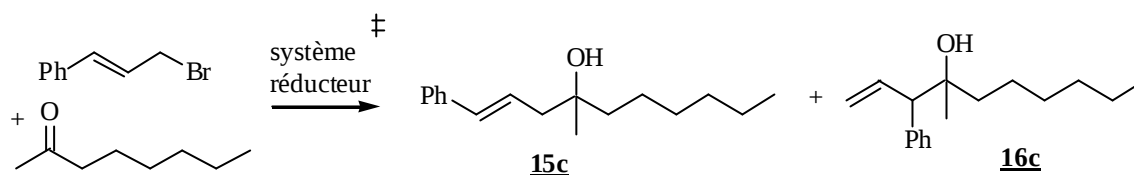
Entrée	Système réducteur	GP	15a / 16a
1	SmI ₂	-OCOCH ₃	p.d.r.
2	"	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	2,24
4	"	-OC(O) ₂ CH ₃	2,65
4	"	-Br	2,76
5	SmI ₂ / Pd(0) _(cat.)	-OCOCH ₃	2,44
6	"	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	2,40
7	"	-OC(O) ₂ CH ₃	2,80
8	"	-Br	2,85
9	"	-OCOCH ₃	p.d.r.
10	"	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	0,96
11	"	-OC(O) ₂ CH ₃	p.d.r.
12	"	-Br	0,96
13	Mischmétal / [SmI ₂ / Pd(0) _(cat'.)] _(cat.) .	-OCOCH ₃	1,12
14	"	-OPO(OC ₂ H ₅) ₂	1,83
15	"	-OC(O) ₂ CH ₃	1,26
16	"	-Br	0,95
17	La / [SmI ₂ / Pd(0) _(cat'.)] _(cat.) .	-OCOCH ₃	0,8
18	Ce / [SmI ₂ / Pd(0) _(cat'.)] _(cat.) .	-OCOCH ₃	1,0

Tableau 31

Il faut aussi considérer les résultats du **Tableau 28** où sont donnés les valeurs du rapport **15** / **16** pour différents esters allyliques et des cétones variées. L'interprétation des données n'est pas simple, le rapport **15** / **16** dépend du composé allylique, de l'électrophile et du réducteur.

Si on considère le cas de la cyclohexanone, il apparaît que le rapport **15a** / **16a** est compris entre 2,24 et 2,80 lorsque le diiodure de samarium est présent en quantité stœchiométrique et entre 0,8 et 1,26 lorsque le diiodure de samarium est en quantité catalytique associé au mischmétal au lanthane ou au cérium utilisés comme co-réducteurs. Dans le premier cas il est très probable qu'un organosamarien est formé et qu'il s'additionne sur le composé carbonylé, dans le deuxième cas c'est un organolanthane et/ou un organocérium qui réagissent.

Ce type de phénomène se retrouve aussi dans les réactions avec la 2-octanone (Tableau 26, entrée 4 et Tableau 28 entrée 4 : Figure 115^{26, 127}).



$$\ddagger \quad 2 \text{ SmI}_2 : \mathbf{15c} / \mathbf{16c} = 1,68$$

$$\text{mischmétal/SmI}_2 (\text{cat.}) : \mathbf{15c} / \mathbf{16c} = 0,81$$

Figure 115

III.2. Discussion et mécanisme pour expliquer la répartition alcool linéaire / alcool ramifié

Pour interpréter les résultats sur la répartition entre attaque par le carbone le moins encombré (allylation α , formation de l'adduit α) et attaque par le carbone le plus encombré (allylation γ , formation de l'adduit γ), on considère généralement que deux types d'organométalliques peuvent intervenir :

- 1) Les organométalliques de type η^3 allyl (pour le cas où la liaison serait essentiellement ionique) qui donnent préférentiellement l'attaque par le carbone le moins encombré (attaque α) (**Figure 116**).
- 2) Les organométalliques de type η^1 allyl (dans le cas où les liaisons sont covalentes) qui donnent surtout l'attaque par le carbone le plus encombré (attaque γ) selon le transfert à 6 centres indiqué dans la **Figure 116**.

¹²⁷ Roush W. R. ; *Comprehensive Organic Synthesis*. **1991**, 2, 1-53.

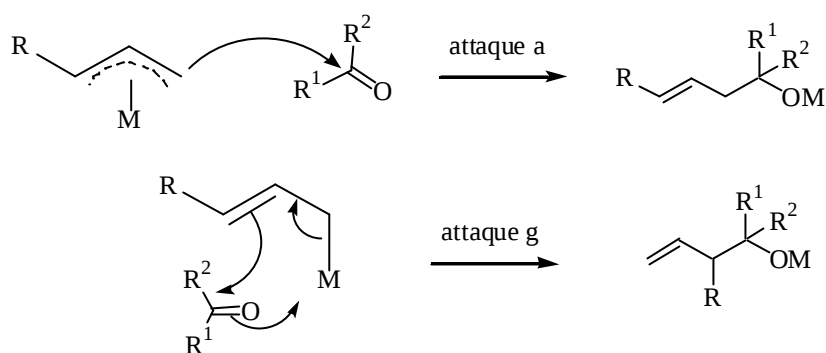


Figure 116

Les phénomènes d'encombrement au niveau de l'organométallique et de l'électrophile peuvent aussi avoir une influence sur le cours de la réaction.

Si l'on accepte cette interprétation, il faut donc en conclure que l'organosamarium est plutôt un composé du type η^3 allyl (liaison ionique) alors que les organolanthane et organocérium sont des organométalliques à liaisons plus covalentes.

Il convient cependant de rester très prudent dans les interprétations car les milieux utilisés sont très complexes et les processus réactionnels qui interviennent ne sont pas bien connus, par ailleurs la comparaison directe avec les organolanthanides ($RLi-CeCX_3$ ou $RMgX-CeX_3$) qui pourrait être intéressante n'est pas possible car les conditions réactionnelles sont très différentes.

IV. Conclusion

Nous avons montré que l'on pouvait rendre catalytique en diiodure de samarium les réactions précédemment décrites avec le système SmI_2 / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat.})}$ qui permettent de réaliser des réactions d'allylation de composés carbonylés en utilisant des esters allyliques. Pour ce faire, nous avons utilisé le système Mischmétal / $[\text{SmI}_2$ / $\text{Pd(0)}_{(\text{cat'.})}]_{(\text{cat.})}$, les résultats obtenus avec ce système sont très satisfaisants.

Nous avons pu aussi étudier des réactions stœchiométriques en diiodure de samarium, qui n'avaient pas été décrites jusqu'à présent et les rendre catalytiques.

Par ailleurs, nous avons pu proposer des interprétations des résultats obtenus. Plusieurs faits expérimentaux restent à expliquer, notamment le rôle des complexes de palladium qui accélèrent notablement les réactions d'addition des organométalliques sur les cétones ainsi que les évolutions dans les régiosélectivités d'addition des organométalliques allyliques substitués en fonction des métaux des lanthanides utilisés.

Les perspectives seraient d'étendre l'utilisation des systèmes décrits à d'autres réactions qui emploient le palladium(0), en particulier la réaction de Heck. Nous avons effectué des essais préliminaires qui n'ont pas donné de résultats. Cependant une modification des conditions de réaction afin de les adapter à ce type de réaction permettrait peut-être d'obtenir des résultats intéressants.

Partie III :

**Complexes de zirconium et lanthanides :
préparation et réactivité de « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ »**

I.Introduction

Le zirconium est aussi abondant que le carbone dans l'écorce terrestre et aussi facilement disponible. Comparé aux autres métaux de transition, il est peu coûteux. Pourtant la chimie du zirconium n'a réellement débuté qu'en 1954 avec la synthèse du Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) par G. Wilkinson et J. M. Birmingham¹²⁸ et sa véritable utilisation en chimie organométallique a commencé avec la synthèse de l'hydruire Cp_2ZrHCl en 1970 par P. C. Wailes et H. Weigold.¹²⁹ Ce dernier composé a ensuite été utilisé à partir de 1974 par Schwartz¹³⁰ et coll. dans l'hydrozirconation des alcènes.

Les réactions organiques du Zr les plus intéressantes de nos jours sont induites par des dérivés des zirconocènes. Ceux-ci existent sous formes de complexes de type $\text{Cp}_2\text{Zr(IV)}$, $\text{Cp}_2\text{Zr(III)}$, et $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$. Actuellement, la chimie induite par les complexes de $\text{Cp}_2\text{Zr(III)}$ est peu connue et semble présenter peu d'intérêt. En revanche, celle induite par les complexes de $\text{Cp}_2\text{Zr(IV)}$ et $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ est très exploitée. Le dicyclopentadiényle zirconium « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » présente un grand intérêt et sa chimie a été largement explorée.

Le but de ce travail est de générer grâce aux métaux des lanthanides et aux dérivés des lanthanides des équivalents de « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » et de tenter de développer une chimie utilisant cette espèce chimique en quantité catalytique.

I.1. Différentes méthodes pour générer des dérivés de $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$

I.1.A Protocoles antérieurs à celui de Negishi-Takahashi

Bien que très souvent évoquée dans la littérature, l'espèce « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » comme monomère libre n'a jamais été réellement isolée ni même observée. Cependant, différentes méthodes ont été décrites dans le but de la générer.

¹²⁸ Wilkinson G. ; Birmingham J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281-4284.

¹²⁹ Wailes P. C. ; Weigold H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405-411.

¹³⁰ Schwartz J. ; Hart D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 8115-8116.

Les pionniers, G. W. Watt et F. O. Drummond¹³¹ ont rapporté en 1966 que « Cp₂Zr(II) » pouvait être généré par réaction du dichlorozirconocène avec le naphthalène sodium dans le THF (**Figure 117**). Ils affirment avoir observé et isolé le monomère libre « Cp₂Zr(II) » en se basant sur des analyses élémentaires et des spectres infrarouges. Cependant, ces résultats n'ont jamais pu être confirmés.

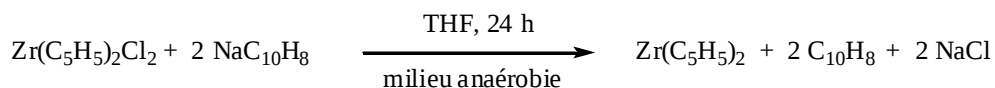


Figure 117

En effet, la réduction de Cp₂ZrCl₂ par du naphthalène potassium dans des conditions rigoureusement anaérobies, réalisée par G. P. Pez¹³² et coll. donne bien un solide noir violet comme décrit par les auteurs précédents avec une bande infrarouge intense à 1200-1500 cm⁻¹ qui correspond en fait à la liaison Zr-H. Une brève exposition à l'air de ce composé dans le nujol entraîne la perte de cette bande et le spectre infrarouge obtenu par la suite ressemble fortement à celui décrit par G. W. Watt et F. O. Drummond.¹³¹

M. D. Rausch¹³³ et coll. ont décrit en 1974, une méthode photochimique pour générer des dérivés de Cp₂M(II) (M = Zr, Hf et Ti) (**Figure 118**). Ils affirment que ces composés sont rapidement obtenus par photolyse de Cp₂M(CH₃)₂ suivie d'un clivage homolytique de la liaison métal-méthyle. Par ce procédé, le métal serait réduit à un bas degré d'oxydation, le radical méthyle généré donnant ensuite d'autres réactions.

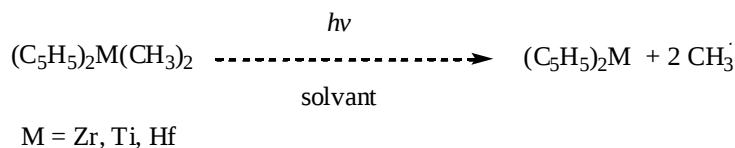


Figure 118

Bien que la génération de Cp₂Zr(II) comme un monomère libre n'ait pas été réellement prouvée, la photolyse réalisée par ces auteurs en présence de diphénylacétylène, fournit le zirconacycle attendu (**Figure 119**).

¹³¹ Watt G. W. ; Drummond F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5926-5927.

¹³² Pez G. P. ; Putnick C. A. ; Suib S. L. ; Stucky G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6933-6937.

¹³³ Rausch M. D. ; Alt H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5936-5937.

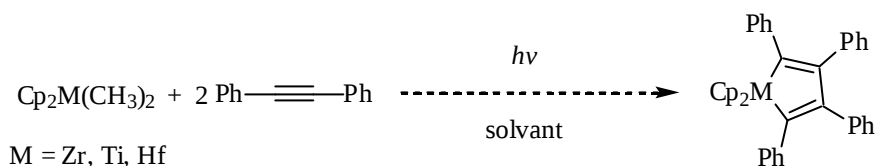


Figure 119

La réduction de Cp_2ZrCl_2 par des métaux électropositifs comme le sodium amalgamé, le magnésium, en présence de HgCl_2 a été étudiée. M. F. Farona¹³⁴ et coll. ont décrit en 1982 une méthode simple pour générer en une seule étape, le bis-(η^5 -cyclopentadiényl)zirconacyclopentadiène (**Figure 120**).

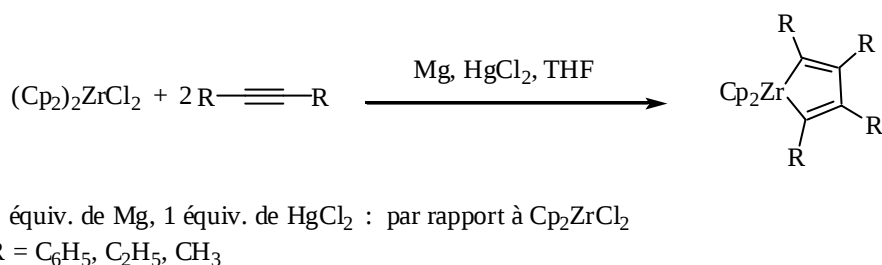


Figure 120

Cependant, la réactivité du magnésium sur les composés organiques ainsi que la toxicité du mercure ont rendu cette méthode peu utilisable.

I.I.B Protocole de Negishi-Takahashi

C'est Ei-ichi Negishi¹³⁵ et coll. qui ont apporté en 1986, la méthode la plus efficace et la plus utilisée de nos jours pour générer un dérivé de « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ ». Ils ont trouvé que le traitement de Cp_2ZrCl_2 par 2 équivalents de *n*-butyllithium à -78°C dans le THF permet d'obtenir facilement et rapidement, un composé équivalent au zirconocène « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » (**Figure 121**).

¹³⁴ Farona M. F. ; Thanedar S. J. *Organomet. Chem.* **1982**, 235, 65-68.

¹³⁵ Negishi E. I. ; Takahashi T. ; Cederbaum F. E. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829-2832.

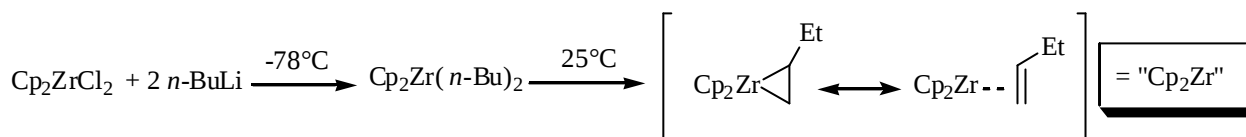


Figure 121

Il semblerait qu'un dibutylzirconocène soit généré dans un premier temps à basse température. Il subirait ensuite une β -fragmentation à température ambiante conduisant à un zirconacyclopropane, ce dernier pouvant aussi être représenté sous la forme d'un zirconocène(II) portant un ligand butène. Ainsi, du fait de la labilité de ce ligand, ce composé pourrait être assimilé à un équivalent de « Cp₂Zr(II) », espèce hypothétique possédant 14 électrons.

Des données expérimentales permettent de confirmer la présence de l'espèce décrite. En effet, une fois le mélange Cp₂ZrCl₂ et 2 équivalents de *n*-BuLi réalisé, il est refroidi à -78°C et son spectre RMN ¹H est enregistré à -78°C après 30 minutes. Le spectre indique la disparition du signal des Cp à 6,61 ppm et l'apparition d'un autre signal à 6,18 ppm. Selon la RMN ¹H, la transformation est totale. Lorsqu'un autre échantillon de Cp₂ZrCl₂-*n*-BuLi est traité par 2 équivalents de I₂ dans le THF (-78°C à 25°C), le spectre RMN ¹H indique la formation de Cp₂ZrI₂ (6,63 ppm).^{135, 136, 137}

Par ailleurs, le zirconacyclopropane a été piégé par la triméthylphosphine (PMe₃) et le complexe correspondant a été isolé (Figure 122).

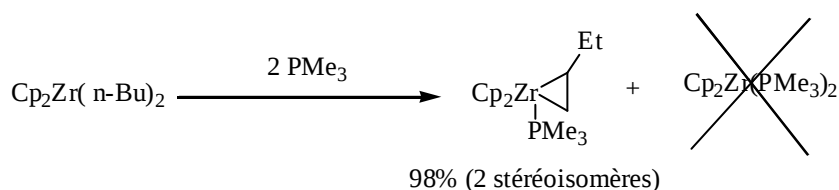


Figure 122

La présence de l'espèce « Cp₂Zr(II) » à 14 électrons n'a cependant jamais été affirmée par cet auteur, étant donné que Cp₂Zr(PMe₃)₂ n'a jamais été obtenu par cette méthode.

¹³⁶ a) Negishi E. ; Cederbaum F. E. ; Swanson D. R. ; Takahashi T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 917-920.

b) Negishi E. ; Holmes S. J. ; Tour J. M. ; Miller J. A. ; Cederbaum F. E. ; Swanson D. R. ; Takahashi T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336-3346.

¹³⁷ Negishi E. *The Royal Society of Chemistry ; Dalton Trans.* **2005**, 827-848.

I.2 Réactions induites par le dérivé de « dicyclopentadiénylzirconium » généré par le protocole Negishi, Takahashi¹³⁵, mécanisme

I.2.A Exemples de quelques réactions induites par le dérivé « Cp₂Zr(II) »

Le Cp₂Zr-butène ainsi généré peut réagir avec des composés insaturés (alcènes, alcynes, imines, azadiènes, éthers allyliques) pour former des zirconacycles, ces derniers pouvant réagir par la suite avec des électrophiles. La liste des réactions induites par ce composé n'a cessé de s'allonger.

La première réaction de ce type a été observée par E. Negishi¹³⁵ et coll., elle est représentée ci-dessous (**Figure 123**).

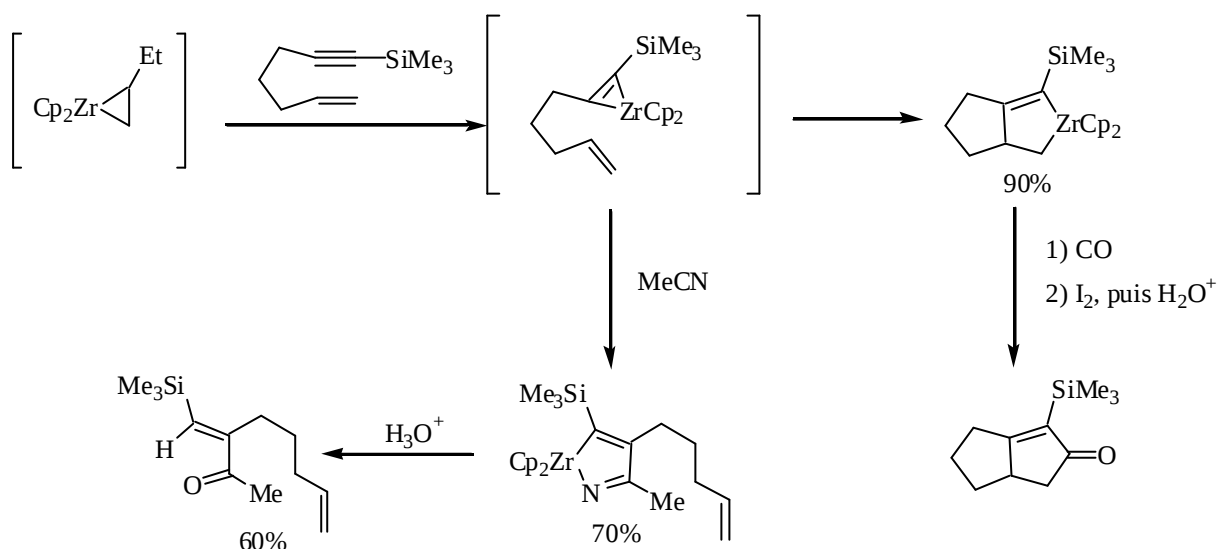


Figure 123

Outre le couplage intermoléculaire d'alcènes^{136, 138} et / ou d'alcynes¹³⁵ (**Figure 124**), E. Negishi et coll. ont décrit le couplage intramoléculaire de diènes¹³⁹ de diynes¹⁴⁰ et d'énynes^{136, 140} (**Figure 125**).

¹³⁸ Negishi E. ; Swanson R. D. ; Rousset C. J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3521-3523.

¹³⁹ Negishi E. ; Maye J P. ; Choueiry D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 51, 4447-4462.

¹⁴⁰ Negishi E. ; holmes S. J. ; Tour J. M. ; Miller J. A. ; Cederbaum E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336-3346.

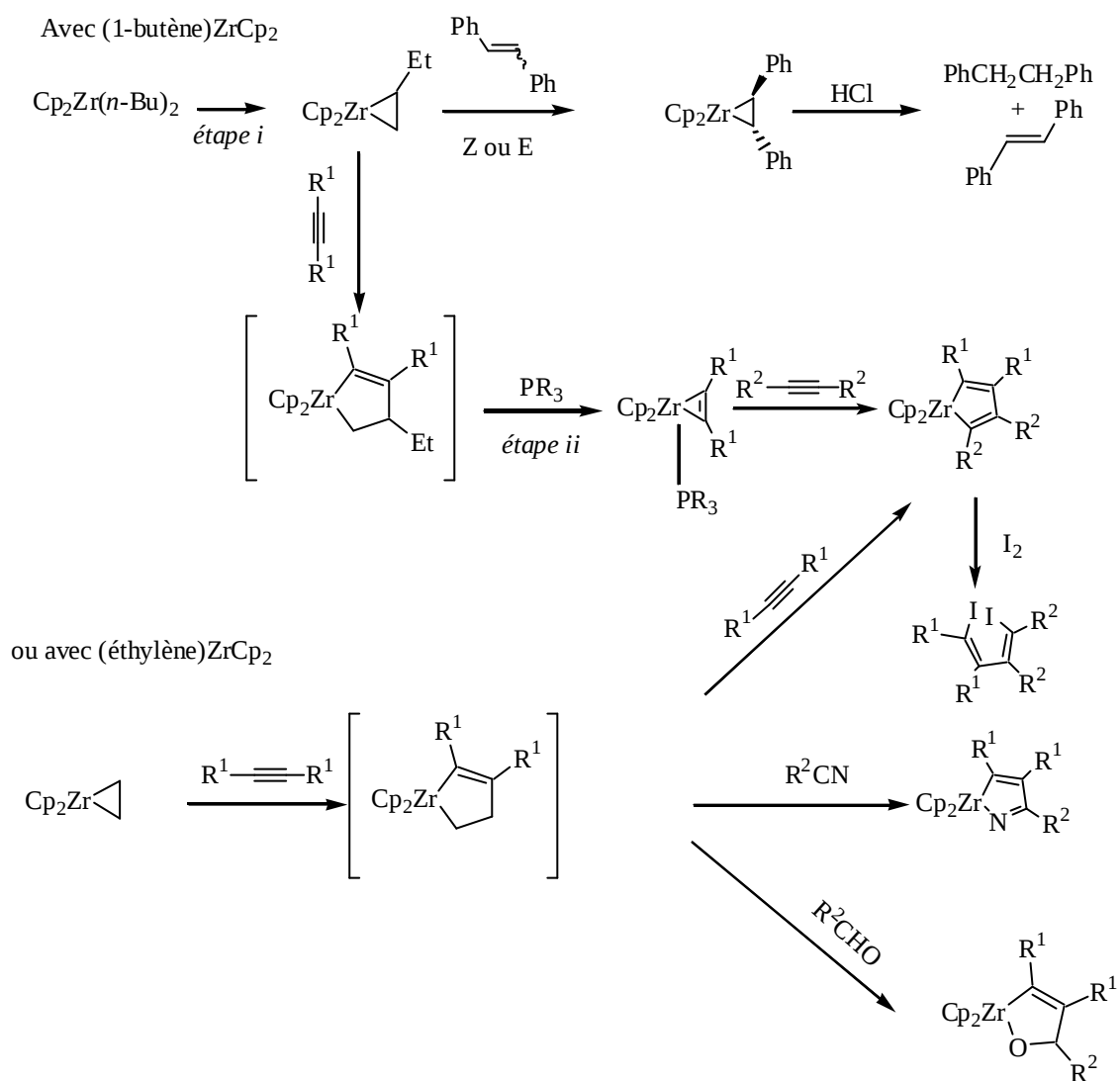


Figure 124

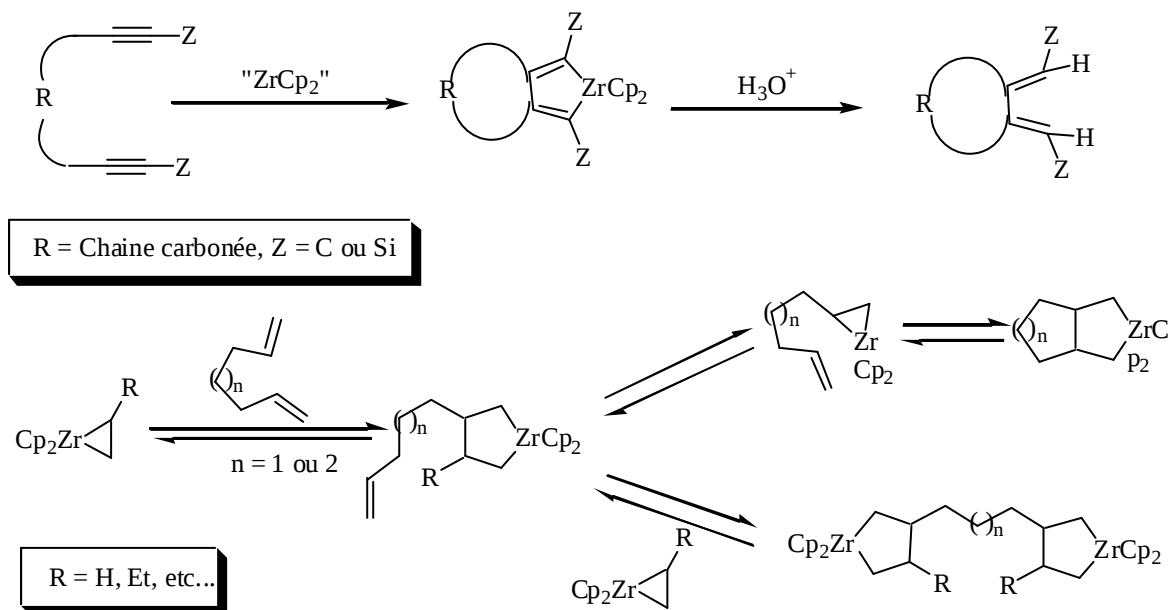


Figure 125

Par ailleurs, de nouvelles transformations induites par « Cp₂Zr » ont été réalisées par diverses équipes, notamment J. Szymoniak et coll., qui ont décrit de nouvelles réactions.

J. Szymoniak¹⁴¹ et coll. ont aussi généré des équivalents d'anions pentadiényles par l'addition de « Cp₂Zr » sur des pentadiényle éther. L'addition de composés carbonylés sur ces derniers permet d'obtenir des alcools polyinsaturés avec une régiosélectivité totale ainsi qu'une diastéréosélectivité *anti* majoritaire (**Figure 126**).

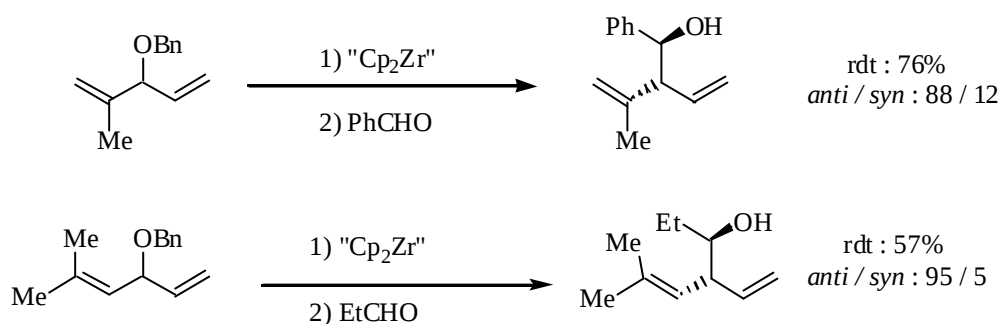


Figure 126

Les auteurs ont étudié aussi la réactivité de « Cp₂Zr » avec les 2-aza-1,3-diènes.¹⁴² Ils ont montré que l'addition de « Cp₂Zr » sur un 3-triméthylsilyloxy-2-aza-1,3-diène générant via un réarrangement de type rétro-Brook du groupe triméthylsilyl un nouveau complexe. L'addition de *n*-BuLi sur ce dernier génère un anion qui peut réagir sur divers électrophiles : halogénures d'alkyle ou d'allyle, chlorotriméthylsilane (**Figure 127**).

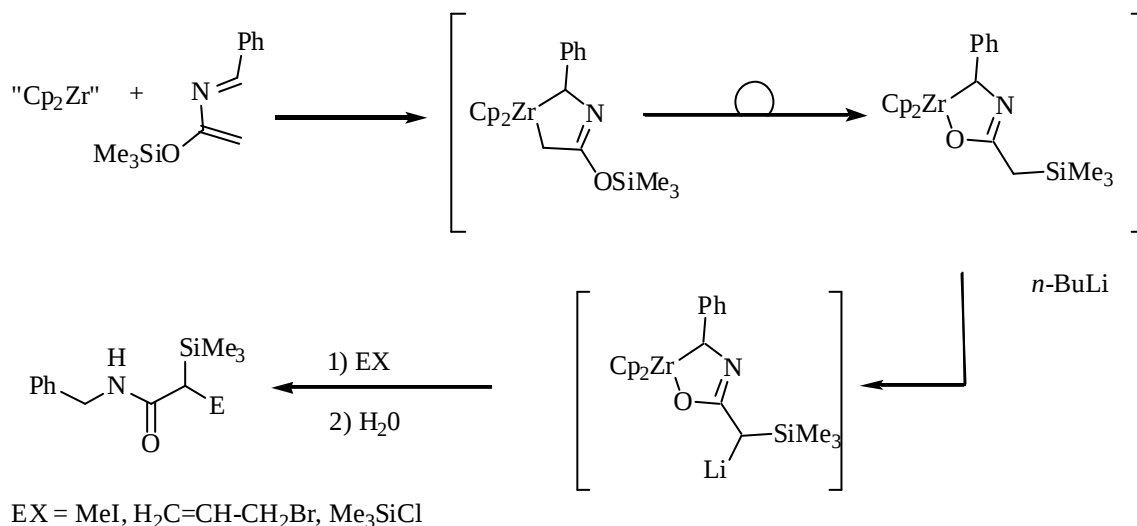


Figure 127

¹⁴¹ Szymoniak J. ; Bertus P. ; Cherouvrier F. ; *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1677-1680.

¹⁴² a) Szymoniak J. ; Bertus P. ; Gandon V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3053-3056.

b) Szymoniak J. ; Bertus P. ; Gandon V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 56, 4467-4472.

I.2.B Mécanisme de la formation du zirconacyclopropane et de la transformation du zirconacyclopropane en zirconacyclopentane

E. Negishi¹³⁷ suggère qu'une espèce supercarbenoïde à 14 électrons possédant 2 orbitales vides non-liantes et une orbitale pleine non-liante réagit sur l'alcène (ou l'alcyne) pour former le zirconacyclopropane à 16 électrons (**Figure 128**). La réaction de ce dernier composé sur les alcènes et les alcyne pour générer des zirconacyclopentanes est expliquée par une « carbozirconation concertée ».

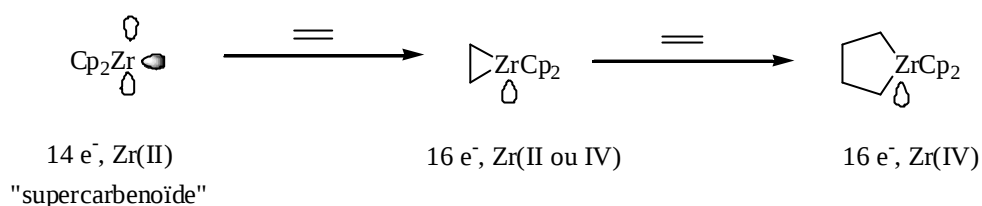


Figure 128

Cet auteur a aussi tenté de répondre aux questions suivantes : comment le dialkylzirconocène se décompose-t-il pour générer le zirconacyclopropane (étape i, **Figure 124**) ? Comment un zirconacyclopentène se contracte-t-il pour générer un zirconacyclopène (étape ii, **Figure 124**) ? Il suggère que les deux transformations pourraient survenir *via* une méthathèse de liaison-s (**Figure 129**).

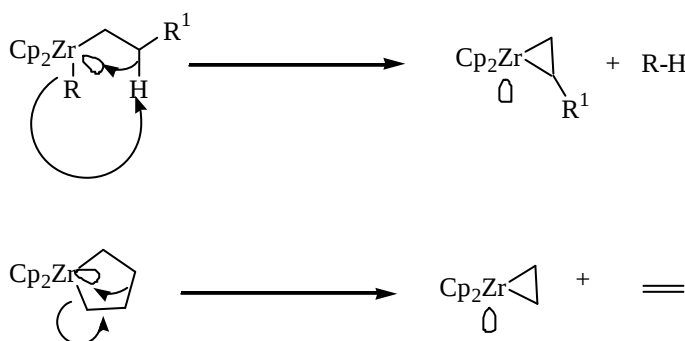


Figure 129

Notons que E. Negishi doute fortement de la possibilité de générer l'espèce « Cp₂Zr(II) » à 14 électrons. D'après lui, cette dernière si elle est générée, serait très probablement rapidement transformée en une espèce dimère de Zr(III) *via* une activation intramoléculaire d'une liaison C-H.

I.3. Objectifs

Ce travail a plusieurs objectifs.

- 1- Etudier la réduction de Cp_2ZrCl_2 par des métaux des lanthanides ou des dérivés de bas degré d'oxydation de lanthanides pour générer des espèces équivalentes à « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ »,
- 2- Etudier la réactivité des espèces ainsi générées et la comparer à celle des réactifs précédemment utilisés,
- 3- Rendre catalytiques en complexes de zirconium les réactions en utilisant un co-réducteur peu coûteux et accessible issu des lanthanides tel que le mischmétal.

II. Mise au point d'un système Lanthanide / ZrCp_2Cl_2 pour générer une espèce « Cp_2Zr »

II.1. Observation visuelle

Nous avons testé les réactions de plusieurs métaux des lanthanides avec le dichlorozirconocène, Cp_2ZrCl_2 , et observé visuellement les changements de coloration. Les résultats les plus intéressants sont présentés dans le **Tableau 32**.

Entrée	Cp_2ZrCl_2 (mmol)	Métal ^a	NaI ^b	Observations
1	0,5	Sm	non	pas d'évolution
2	0,5	Sm	oui	violet foncé
3	0,5	Mischmétal	non	rouge foncé
4	0,5	Mischmétal	oui	noir foncé
5	0,5	Ce	non	rouge
6	0,5	La	non	1) marron (1h) 2) rouge (30 min après)

Tableau 32 : Toutes les réactions sont réalisées sous argon, à température ambiante et laissée sous agitation 12 h. a) 1 mmol de métal ; b) 10 mL de THF en présence ou non d'1 mmol de NaI.

On remarque que lorsque le mischmétal, le lanthane et le cérium sont utilisés, le milieu, initialement incolore, prend une coloration rouge sang plus ou moins rapidement selon le métal utilisé (**entrées 3 5 et 6**). La coloration apparaît au bout d'une heure au plus lorsque le lanthane est utilisé (**entrée 6**). Nous avons donc concentré nos efforts sur ce métal et décidé de tester le système La / Cp_2ZrCl_2 (1 mmol et 0,5 mmol) dans le THF en présence de diphenylacétylène .

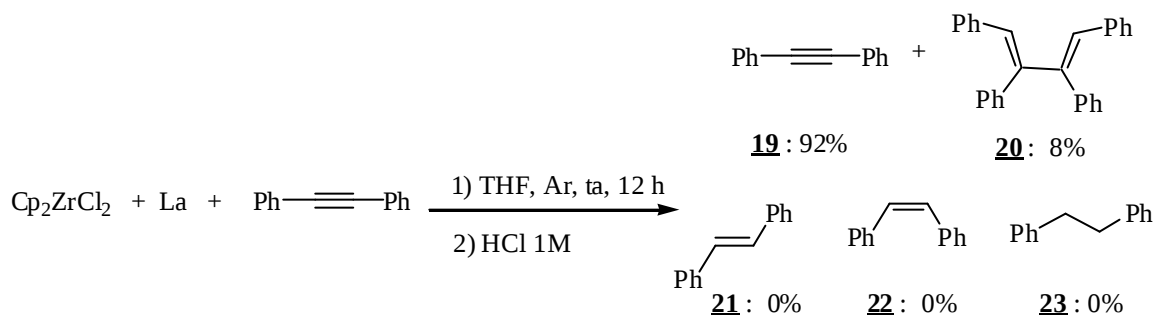
Lors de ces études nous avons réalisé le même type de test en utilisant du diiodure de samarium (0,1 M dans le THF). Le mélange Cp_2ZrCl_2 / SmI_2 de coloration bleue nuit du

diiodure de samarium n'a pas évolué. Le diiodure de samarium ne semble pas susceptible de réagir sur Cp_2ZrCl_2 .

II.2. Tentatives d'optimisation du système Lanthane / Cp_2ZrCl_2 en présence de diphénylacétylène

II.2.A. Présentation des résultats

Afin de tester le système et d'identifier l'espèce générée le diphénylacétylène a été introduit dans le milieu. Ainsi, au mélange La / Cp_2ZrCl_2 , ont été ajoutés 2 mmol de diphénylacétylène dans le THF (**Figure 130**).



Conditions : 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 1 mmol de La, 2 mmol de diphénylacétylène, 5 mL de THF. % CPG

Figure 130

Les analyses de CPG-SM ont indiqué dans ces conditions, la formation de 8% de Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** avec le diphénylacétylène **19** n'ayant pas réagi.

Devant ce résultat encourageant, nous avons tenté d'améliorer le système en faisant varier les quantités des composants (Cp_2ZrCl_2 , La) et de diphénylacétylène, et en utilisant un additif. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 33**.

Lorsque le lanthane est introduit en excès (**entrée 1** et **2**) seulement 8% de Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** sont obtenus quelque soit la quantité de diphénylacétylène introduite. Lorsque du diiodoéthane est rajouté (5% par rapport à Cp_2ZrCl_2 , **entrée 3**), nous obtenons au bout d'une heure 25% de Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** et ce résultat n'évolue plus ensuite.

Entrée	Cp ₂ ZrCl ₂ (en mmol)	La (en mmol)	<u>19</u> (en mmol)	% CPG-SM					Rdt en produit <u>20</u> isolé ^f (%)
				<u>19</u> ^a	<u>20</u> ^b	<u>21</u> ^c	<u>22</u> ^d	<u>23</u> ^e	
1	0,5	1	2	92	8	0	0	0	-
2	0,5	1	1	92	8	0	0	0	-
3	0,5	1	1 ^g	75	25	0	0	0	
4	0,5	0,33	0,25	0	38	16,5	3	17,5	25
5	0,5	0,33	0,5	0	79	9	3	9	78
6	0,5 ^h	0,33	0,5	0	80	8	4	8	80
7	0,5	0,33	1	19	72	5	4	0	72
8	0,5	0,33	1,5	59,5	40,5	0	0	0	-
9	0,5	0,33	2	77	23	0	0	0	-
10	0	0,33	0,5	100	0	0	0	0	-

Tableau 33 : Conditions : Cp₂ZrCl₂, La et le diphénylacétylène sont introduits dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés, à 50°C et la réaction est laissée sous agitation 12 h sauf cas g et h. a) diphénylacétylène n'ayant pas réagit 19 ; b) Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène 20 ; c) *trans*-stilbène 21 ; d) *cis*-stilbène 22 ; e) 1,2-diphényléthane 23 ; f) chromatographie sur silice (voir partie expérimentale) g) avec 5% de diiodoéthane par rapport à Cp₂ZrCl₂ : les analyses au bout d'1 h de réaction et au bout de 4 h donnent les mêmes résultats ; h) la réaction est réalisée en 1 h.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les deux composants du système sont introduits en quantités stoechiométriques (**Figure 131** et **Tableau 33 (entrées 4 à 9)**) pour obtenir « Cp₂Zr(II) ».

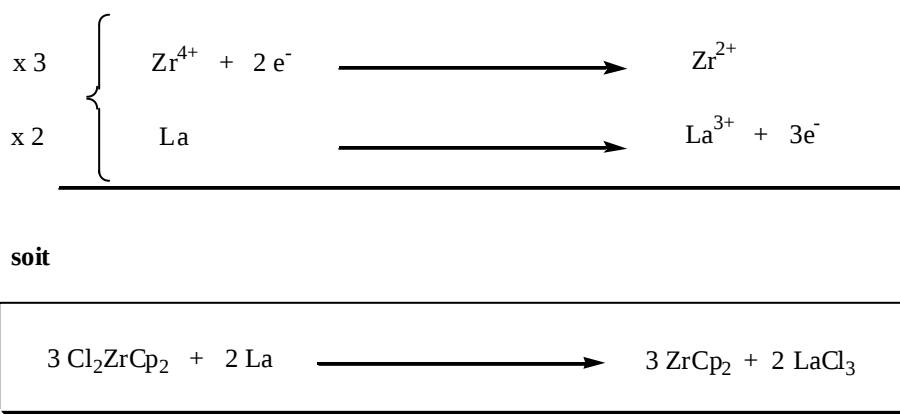


Figure 131

Dès lors, les résultats sont nettement améliorés et les rendements en Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène 20 isolés aussi. En variant la quantité de diphénylacétylène (**entrées 4 à 9**), on remarque que celle des produits de réduction diminue

lorsqu'elle augmente. On note ainsi qu'avec 1 mmol d'alcyne introduit (**entrée 7**), les quantités de produits de réduction diminuent considérablement, que le 1,2-diphényléthane **23** n'est pas obtenu et que le produit de départ n'a pas entièrement réagi. Au dessus de 1 mmol, (**entrées 8 et 9**), il n'y a plus de produits de réduction mais la quantité de diphénylacétylène n'ayant pas réagi augmente. La **Figure 132** qui représente l'évolution des quantités de produits obtenus en fonction de celle de diphénylacétylène, illustre ces phénomènes.

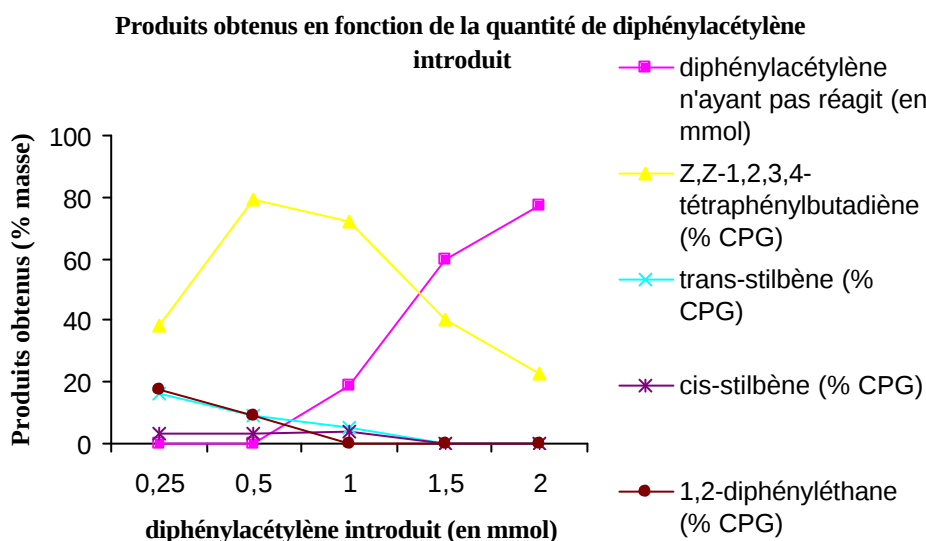


Figure 132

Il semblerait donc que 1 ou 2 équivalents d'alcyne par rapport à Cp_2ZrCl_2 soient nécessaires pour obtenir les meilleurs résultats (**entrées 5, 6 et 7**). L'**entrée 6** montre que la réaction est terminée en 1 heure ; l'**entrée 10** montre que le lanthane seul n'est pas responsable de la dimérisation et que la présence des deux composants est nécessaire.

II.2.B Discussion

Au vu des résultats obtenus il apparaît de façon inattendue qu'un excès de métal limite la réaction (**Figure 130**). On peut formuler plusieurs hypothèses :

- lorsque l'espèce réactive est formée, le métal en excès réagit sur cette dernière en la réduisant à un degré d'oxydation inférieur ($\text{Zr}(0)$),

- b) le métal en excès forme un agrégat autour de l'espèce réactive qui devient moins réactive,
- c) le métal en excès réagit sur le produit de couplage formé pour faire régresser la réaction vers l'alcyne de départ.

Lorsque seulement 0,25 mmol d'alcyne est introduite (**entrée 4**), on obtient 38% de *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20**, avec 17% de *trans*-stilbène **21** et de 1,2-diphényléthane **23** et 3% de *cis*-stilbène **22**. Ces résultats sont totalement cohérents avec le fait qu'on ait un rapport espèce générée / diphénylacétylène de [2 / 1]. Ces produits sont observés aussi (en plus faible quantité) lorsque le rapport espèce générée / diphénylacétylène de [1 / 1] (**entrée 5**). On peut supposer que le dérivé « Cp₂Zr » réagi sur le diphénylacétylène selon le même schéma que celui décrit par E. Negishi¹³⁵ lorsque le rapport « Cp₂Zr » / diphénylacétylène est de [1 : 1] (**Figure 133**).

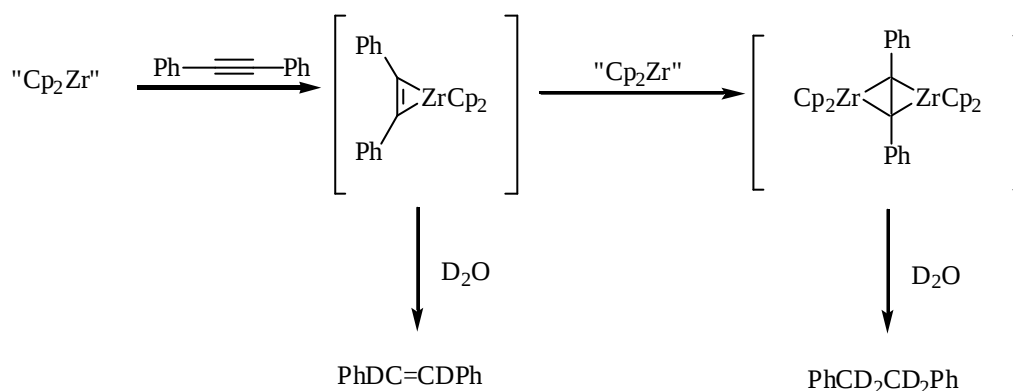


Figure 133

Cependant, il apparaît que notre réactif présente des caractéristiques différentes de celui généré par le protocole Negishi-Takahashi. En effet, avec un rapport réactif de Negishi / diphénylacétylène de [1 : 1], 34% de 1,2-diphényléthane **23** (rendement par rapport au diphénylacétylène de départ) sont obtenus contre 8% *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20**. Avec le système La / Cp₂ZrCl₂, le produit de dimérisation **20** reste toujours majoritaire et lorsque le rapport espèce générée / diphénylacétylène est de [1 : 1], le *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** est obtenu très majoritairement (78 ou 80% de rendement en produits isolés **entrées 5 et 6**).

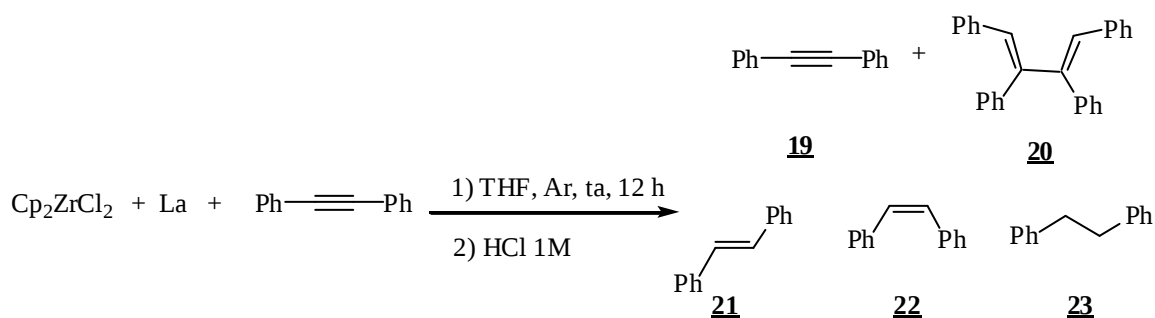
La quantité des produits de réduction obtenus diminue lorsque le rapport « Cp₂Zr » / diphénylacétylène est de [1 : 1] et [1 : 2] (**entrées 5, 6 et 7**). On notera ensuite que lorsque ce rapport est de [1 : 2,5] et [1 : 4] (**entrées 8 et 9**), la quantité de produit de dimérisation diminue très fortement et qu'aucune trace de produits de réduction n'est détectée. Ces résultats sont cohérents, puisque « Cp₂Zr » devient le réactif limitant dans ces cas.

Nous avons aussi remarqué lors de ces investigations, que lorsque le diphénylacétylène est introduit immédiatement après l'apparition de la coloration rouge (au plus 1 h après la réalisation du mélange de La et de Cp₂ZrCl₂), les résultats sont nettement moins bons. Soient les quantités de produits secondaires obtenus ainsi sont élevées, soit la réaction n'a pas lieu. Ceci suggère que l'espèce ainsi générée se dégrade assez rapidement.

Les produits obtenus sont les éléments dont nous disposons pour émettre des hypothèses sur la nature de l'espèce générée par le système que nous décrivons. Le Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** est presque certainement formé par l'hydrolyse du bis-(*n*⁵-cyclopentadiényl)-2,3,4,5-tétraphénylzirconacyclopentadiène résultant d'un couplage oxydant de l'alcyne. Ceci, ainsi que la formation des produits de réduction (*cis* et *trans*-stilbène) est cohérent avec la présence d'une espèce « Cp₂Zr(II) » éventuellement associé à un chlorure de lanthane

II.3. Autres métaux lanthanides testés

Nous avons aussi testé le mischmétal, le cérium et le néodyme dans le système lanthanide / Cp₂ZrCl₂, dans les conditions que nous avons définies comme optimales au chapitre précédent (**Figure 134**).



Ln = Mischmétal, Cérium, Néodyme.

Conditions : 0,5 mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de Ln, 5 mL de THF.

Figure 134

II. 3.A. Résultats obtenus avec le système mischmétal / Cp_2ZrCl_2

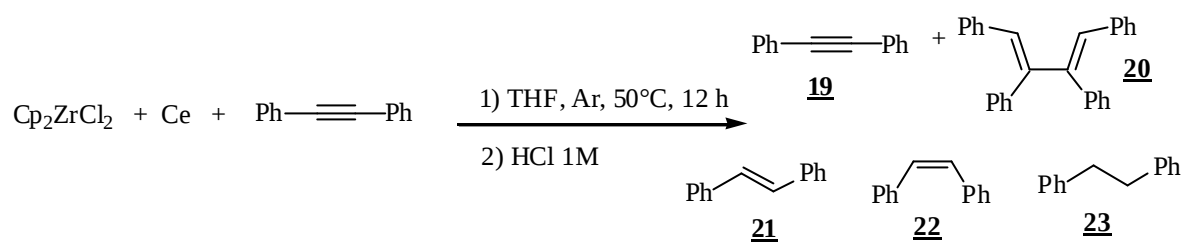
Les résultats sont indiqués dans le **Tableau 34**. Ce système s'avère très efficace aussi pour la dimérisation. Les mêmes résultats sont obtenus que la réaction soit laissée 1 h ou 12 h (**entrées 1 et 2**, environ 68% de *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** isolé) à 50°C. La réaction s'effectue aussi à température ambiante (**entrées 3, 4 et 5**) et est terminée en 2 h 30 min (**entrée 4**). Que le mélange des composants de la réaction subissent un traitement particulier ou non avant le début du processus ne modifie pas de manière notable les résultats (**entrée 3**). On remarque aussi que lorsque 1 mmol de diphénylacétylène est utilisée, il reste toujours environ 18% d'alcyne qui ne réagissent pas comme dans le cas où le système La / Cp_2ZrCl_2 est employé.

Entrée	19 (en mmol)	Durée de la réaction (en heure)	% CPG-SM					Rdt en produit 20 isolé ^f (%)
			19 ^a	20 ^b	21 ^c	22 ^d	23 ^e	
1	0,5	12 ^g	0	73	16	5	6	66
2	0,5	1 ^g	0	72	15	6	7	68
3	1	2,5 ^h	18	70	7	0	5	70
4	1	2,5	17	72	5	0	6	69
5	1	4	24	72	3	0	1	67

Tableau 34 : Conditions : Cp_2ZrCl_2 , le mischmétal et le diphénylacétylène sont introduits dans un tube de schlenk préalablement mis sous argon, 5 mL de THF sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à température ambiante sauf cas g. a) diphénylacétylène n'ayant pas réagit **19** ; b) *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20**; c) *trans*-stilbène **21** ; d) *cis*-stilbène **22** ; e) 1,2-diphénylthane **23** ; f) chromatographie sur silice (voir partie expérimentale) g) la réaction est laissée sous agitation à 50°C ; h) le mélange mischmétal Cp_2ZrCl_2 et diphénylacétylène est placé sous vide au préalable 30 minutes puis chauffé au décapeur thermique 15 minutes avant l'ajout du THF.

II.3.B Présentation des résultats obtenus avec le cérium et le néodyme

Etant donné que le cérium est le composant majoritaire du mischmétal (environ 50%), nous l'avons testé aussi dans un système cérium / Cp_2ZrCl_2 . Les résultats sont indiqués ci-dessous (**Figure 135**).



% CPG					
<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	Rdt en produit <u>20</u> isolé (%)
0	63	19	3	15	60

Conditions : 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 0,33 mmol de Ce, 0,5 mmol de diphénylacétylène sont introduits dans un Schlenk mis sous argon au préalable. 5 mL de THF sont ajoutés ensuite, et le mélange est laissé sous agitation 12 h, à 50°C. Ensuite la réaction est hydrolysée avec le HCl 1M.

Figure 135

Le cérium permet aussi de réaliser la dimérisation du diphénylacétylène. Néanmoins, les résultats sont moins bons que ceux obtenus avec le lanthane et le mischmétal. On obtient plus de produits de réduction de l'alcyne qu'avec le mischmétal et le lanthane et le rendement en *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène 20 isolé est de 60%, donc moins élevé qu'avec le lanthane ou le mischmétal.

Lorsque le néodyme est utilisé dans les mêmes conditions que précédemment, le diphénylacétylène est totalement récupéré et aucun produit ni de réduction, ni de dimérisation n'est détecté.

II.4 Comparaison des systèmes lanthanides / Cp_2ZrCl_2 et mécanisme réactionnel

II.4.A. Comparaison des quatres systèmes Lanthanides / Cp_2ZrCl_2

Le **Tableau 35** récapitule les résultats obtenus lorsque sont utilisés : 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 0,33 mmol de lanthanide, 0,5 mmol de diphénylacétylène, dans 5 mL de THF, sous argon, à 50°C durant 12 h.

Entrée	Métal	% CPG-SM					Rdt en produit 20 isolé (en %)
		19	20	21	22	23	
1	La	0	79	9	3	9	78
2	Mischmétal	0	73	16	5	6	66
3	Ce	0	63	19	3	15	60
4	Nd	100	0	0	0	0	0

Tableau 35

On remarque alors que seul le néodyme (**entrée 4**) ne permet pas d'effectuer la dimérisation du diphénylacétylène contrairement au lanthane, cérium et mischmétal. Le cérium (**entrée 3**) est un peu moins efficace pour la dimérisation que le lanthane et le mischmétal et il favorise plus la réduction du diphénylacétylène que ces deux derniers. Le lanthane et le mischmétal (**entrées 1 et 2**) dimérisent sensiblement de la même manière bien qu'on obtienne plus de *trans*-stilbène **21** avec le mischmétal. Le mischmétal présente cependant l'avantage d'être beaucoup moins coûteux que le cérium et le lanthane.

II.4.B Mécanisme réactionnel supposé

Avec les informations dont nous disposons, il semble que soit formée une espèce apparentée au réactif de Negishi sans pouvoir dire qu'il s'agisse du monomère libre Cp₂Zr. Cependant, le Z,Z-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** issue de la réaction des systèmes Lanthanides / Cp₂ZrCl₂ sur le diphénylacétylène, nous permet de supposer que la mécanisme procède *via* un intermédiaire bis-(?⁵-cyclopentadiényl)-2,3,4,5,-tétraphényl zirconacyclopentadiène **24** avant hydrolyse. Les produits de réduction obtenus dans certains cas, nous permettent d'envisager aussi la présence des intermédiaires **25** et / ou **26** (Figure 136).

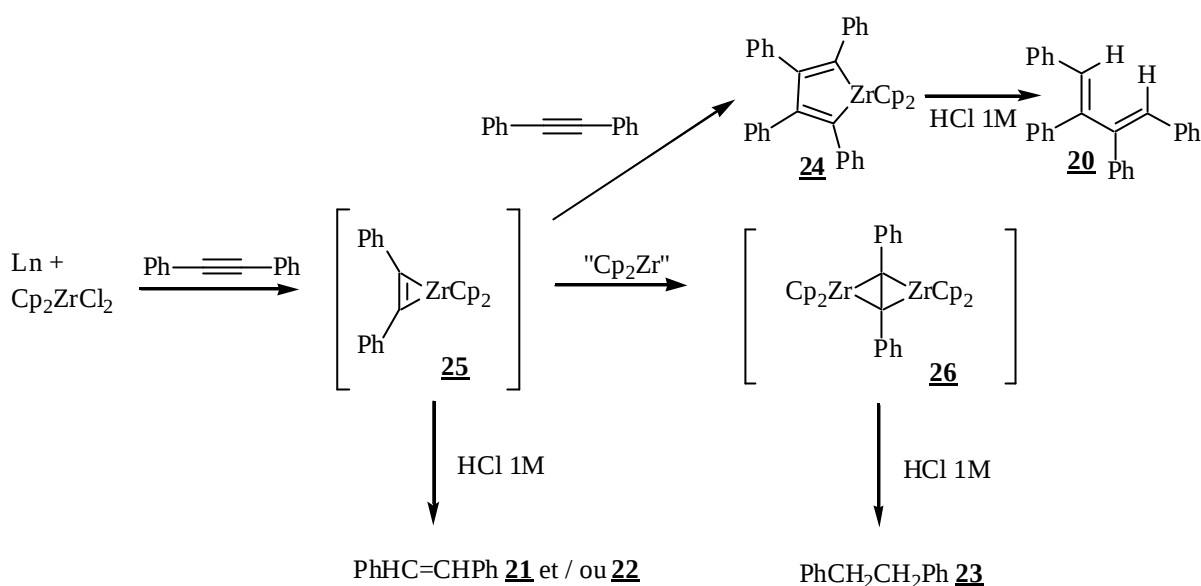


Figure 136

Il apparaît que parmi les métaux des lanthanides, seuls le lanthane, le cérium et le mischmétal (alliage des deux) fonctionnent. Ces deux métaux sont plus réducteurs que les autres métaux de lanthanides. Des faits analogues ont été rapportés dans la littérature, ainsi, N. Sonoda¹⁴³ et coll. ont montré que le lanthane et le cérium métallique permettent de déshalogéner des composés du type 1,2-dihalogénures d'arènes selon le processus suivant (Figure 137) :

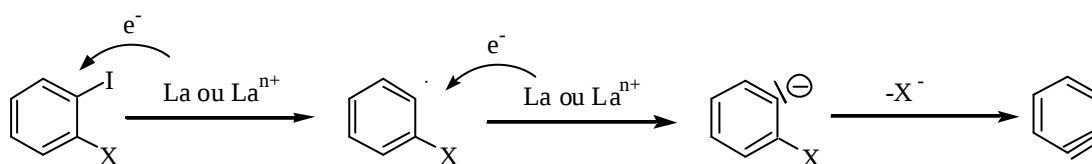
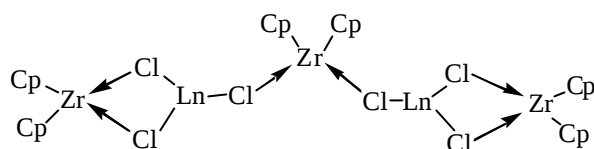


Figure 137

La réaction que nous observons serait un analogue organométallique de la réaction décrite ci-dessus.

On peut formuler l'hypothèse que l'espèce générée ici soit un « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » stabilisé par LnCl_3 tel que le complexe représenté ci dessous.

¹⁴³ Sonoda N. ; Nishiyama Y. ; Nishini T. ; Kawabata H. ; *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4911-4913.



Le complexe de zirconium serait ainsi un complexe assez stable à 18 électrons, les chlores pourraient être des complexants efficaces étant donné le caractère fortement ionique de la liaison Ln-Cl.

Il se pourrait cependant que cette espèce soit un peu moins réactive que le réactif de Negishi étant donné son degré d'association et peut-être la gêne stérique qui en résulte.

II.5. Conclusion

Nous avons décrit trois systèmes Lanthanides / Cp_2ZrCl_2 , stœchiométriques, capables de réaliser la dimérisation du diphénylacétylène. Les produits obtenus nous permettent de suggérer que soit le monomère libre « Cp_2Zr », soit un dérivé de « Cp_2Zr » est généré par les systèmes La / Cp_2ZrCl_2 , Mischmétal / Cp_2ZrCl_2 et Ce / Cp_2ZrCl_2 . De plus la dimérisation est rapide (1 h avec La et 2 h 30 avec le mischmétal), et les rendements en *Z,Z*-1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène **20** isolés sont bons.

III. Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur d'autres composés

Devant les résultats encourageant obtenus avec le diphénylacétylène, nous avons tenté d'élargir la gamme des réactions possibles avec ce système. Les alcynes disubstitués, les alcynes vrais, les diènes, les diyne et les alcènes ont été testés.

III.1. Réactivité du système La / Cp_2ZrCl_2 sur les alcynes

III.1.A Réactivité sur les alcynes disubstitués symétriques

Outre le diphénylacétylène, nous avons testé le système La / Cp_2ZrCl_2 avec le 4-octyne.

III.1.A.1 Présentation des résultats obtenus avec le 4-octyne

La réaction est réalisée selon le schéma de la **Figure 138** et les résultats sont présentés dans le **Tableau 36**.

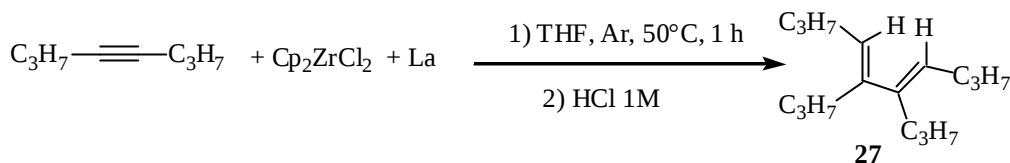


Figure 138

Entrée	% CPG-SM 27	Rdt en produit 27 isolé (%)
1	100	93
2 ^a	-	60

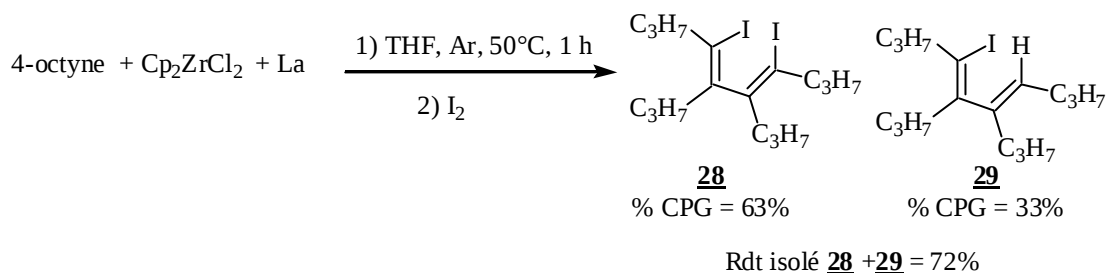
Tableau 36 : Conditions : 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 0,33 mmol de La, 0,5 mmol de 4-octyne sont introduits dans un tube de schlenk placé sous argon au préalable. 5 mL de THF sont ajoutés ensuite, et le mélange est laissé sous agitation 1 h, à 50°C. Ensuite le milieu est hydrolysé avec HCl 1M. a) le mélange Cp_2ZrCl_2 , La, THF est réalisé et porté à 50°C. La coloration rouge survient au bout de 10 minutes et le 4-octyne est immédiatement ajouté.

La réaction est totale en 1 h et le rendement en 5,6-dipropyl-4,6-décadiène **27** est quantitatif lorsque les composants de la réaction sont introduits dès le départ (**entrée 1**). Lorsque le 4-octyne est additionné après l'apparition de la coloration rouge (caractéristique de l'espèce générée, **entrée 2**) les résultats sont moins bons et seulement 60% de produit de dimérisation sont récupérés.

Avec le 4-octyne, nous n'observons pas de produits de réduction en alcène ou alcane. On pourrait supposer que ces derniers qui seraient le 4-octène et l'octane étant très volatils ne sont pas détectés par la CPG-SM. Cependant, le rendement en 5,6-dipropyl-4,6-décadiène **27** (93%, **entrée 1**) permet de penser que ces produits ne sont pas formés ou seulement en très faibles quantités.

Les tentatives d'iodation des produits donnent les résultats indiqués dans la

Figure 139. On obtient les produits monoiodés et diiodés **28** et **29**. Les résultats sont bons et les rendements en produits isolés sont de 72%.



Conditions : 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 0,33 mmol de La, 0,5 mmol de 4-octyne sont introduits dans un tube de Schlenk placé sous argon au préalable. 5 mL de THF sont ajoutés ensuite, et le mélange est laissé sous agitation 1 h, à 50°C . Ensuite la réaction est traitée par 2,5 équivalents de I_2 (par rapport à 4-octyne).

Figure 139

III.1.A.2. Mécanisme réactionnel supposé

Nous invoquons ici le même mécanisme que celui présenté dans le **paragraphe II.4.B** et présenté par la **Figure 136**. En effet, ici aussi la réaction procéderait *via* un intermédiaire bis (η^5 -cyclopentadiényl)-2,3,4,5-tétrapropyllzirconacyclopentadiène **30** qui après hydrolyse fournirait le *E,E*-5,6-dipropyl-4,6-décadiène **27** ou les produits iodés après traitement par I_2 **28** et **29**, selon la **Figure 140**

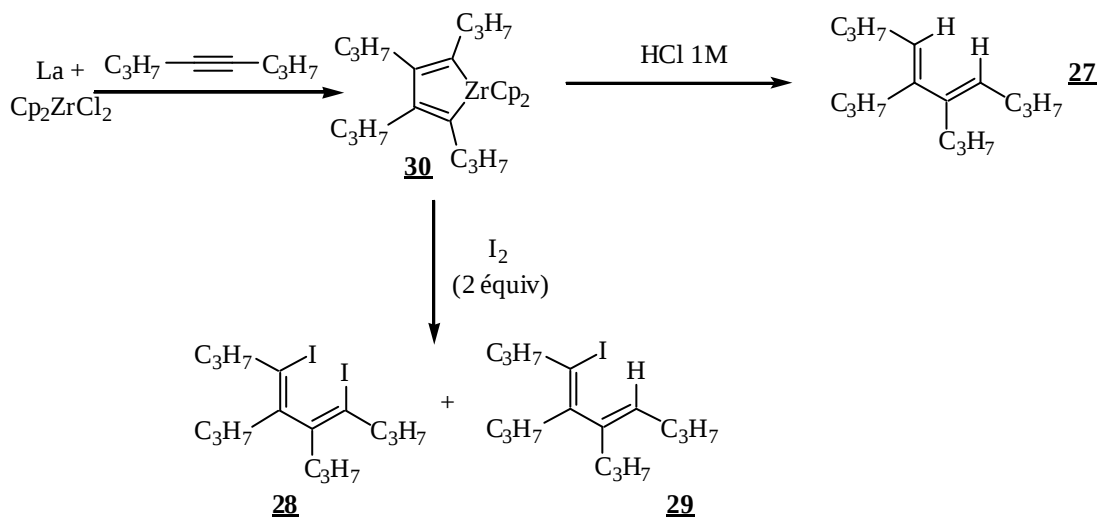


Figure 140

III.1.A.3 Tentatives de couplage du 4-octyne avec des nitriles

Nous avons supposé que l'intermédiaire bis- $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})$ -2,3,4,5-tétrapropyllzirconacyclopentadiène **30** généré, pourrait réagir avec des composés

électrophiles. Pour cela, nous avons utilisé des nitriles. Le benzonitrile, l'acétonitrile et l'heptylnitrile ont été testés. Avec les deux premiers composés cités, aucun résultat n'a été obtenu. En revanche, avec l'heptylnitrile **32**, un produit de couplage entre le 4-octyne et l'heptylnitrile est observé dans certains cas (**Figure 141**). Nous indiquons les résultats dans le **Tableau 37**.

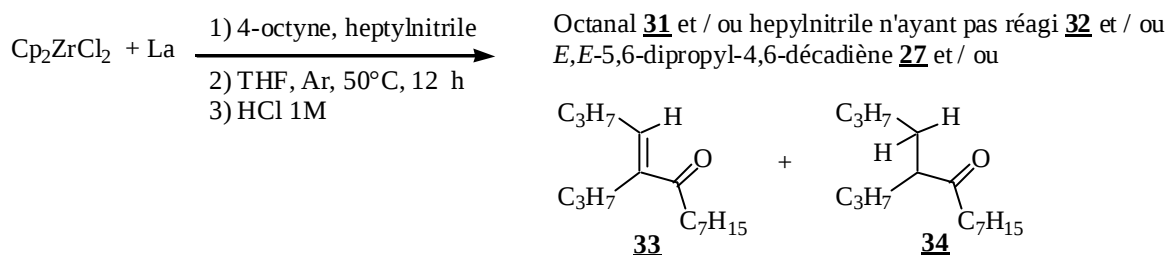


Figure 141

Entrée	4-octyne (en mmol)	Heptylnitrile 32 (en mmol)	% CPG-SM				
			27	31	32	33	34
1	0	0,5	0	56	44	0	0
2	0,5	0	100	0	0	0	0
3	0,5	0,5	12	27	48	11	0
4 ^a	0,5	0,5	49	0	51	0	0
5 ^b	0,5	0,5	0	51	48	0	0
6	0,25	0,5	0	58	24	13	5
7	0,5	0,25	64	10	0	17	9
8	0,25	0,25	39	17	12	4	28
9 ^a	0,25	0,25	83	16	0	0	0
10 ^b	0,25	0,25	60	30	10	traces	traces
11 ^c	0,25	0,25	33	17	29	4	17
12 ^d	0,25	0,25	33	16	29	5	17
13 ^e	0,25	0,25	60	19	0	9	12
14 ^f	0,25	0,25	64	18	0	traces	18

Tableau 37 : Conditions: 0,5 mmol de Cp_2ZrCl_2 , 0,33 mmol de La, 4-octyne et heptylnitrile sont introduits en même temps dans un tube de schlenk (sauf cas a, b, c et e) préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés, et la réaction est laissée sous agitation à 50°C (sauf cas d et f), 12 h. Ensuite le mélange est hydrolysé avec HCl 1M. a) l'heptylnitrile est introduit après le changement de coloration ; b) le 4-octyne est introduit après le changement de coloration ; c) 4-octyne et heptylnitrile sont additionnés lentement au mélange La / Cp_2ZrCl_2 au durant 1 h ; d) le 4-octyne et l'heptylnitrile sont additionnés lentement au mélange La / Cp_2ZrCl_2 durant 1 h et ensuite, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante ; e) la réaction est réalisée à température ambiante ; f) la réaction est réalisée à 0°C.

En présence du système La / Cp₂ZrCl₂, l'heptylnitrile est réduit en octanal **31** (**entrée 1**), lentement cependant puisque après une nuit de réaction, environ la moitié de l'heptylnitrile n'a pas encore réagi.

On obtient les produits de couplage des deux composés, la 5-propyltridéc-4-èn-6-one **33** et la 5-propyltridécan-6-one **34** dans certains cas. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le 4-octyne et l'heptylnitrile sont introduits dès le début de la réaction et en même temps (**entrées 3, 6, 7 et 8**). Dans les autres cas, lorsque l'un des substrats (4-octyne ou heptylnitrile) est introduit dès le début de la réaction et l'autre après le changement de coloration (**entrées 4, 5, 9 et 10**), la réaction porte très prioritairement sur le composé présent dès le début. La 5-propyltridécan-6-one **34** est obtenue seulement lorsque moins d'1 mmol de 4-octyne et d'heptylnitrile sont introduits (**entrées 6 à 14**), et surtout lorsque 0,25 mmol de 4-octyne et d'heptylnitrile sont utilisés (**entrées 8 à 14**).

Curieusement, lorsque 0,5 mmol de chaque substrat sont introduits en même temps (**entrée 3**), seulement 11% de produits de couplage (**33** + **34**) sont obtenus. Il semblerait donc qu'on obtienne plus de produits de couplage (**33** + **34**) en présence d'un excès de «Cp₂Zr» (**entrées 6 à 14**), et encore plus lorsque seulement 0,25 mmol de chaque substrat est introduit.

L'introduction du 4-octyne et de l'heptylnitrile goutte à goutte dans le milieu (**entrées 11 et 12**), réalisée à température ambiante (**entrée 13**) ou à 0°C (**entrée 14**) n'améliore pas les résultats. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque 0,25 mmol de chaque substrat sont introduits dès le début de la réaction (**entrée 8**, 32% de **32** et **33**).

Pour conclure, ces résultats sont prometteurs dans la mesure où les produits de couplages sont observés. Cependant, nous n'avons pas réussi à obtenir des rendements satisfaisants.

III.1.A.4 Tentatives de couplage du 4-octyne avec d'autres électrophiles

Nous avons tenté de coupler le 4-octyne avec d'autres composés électrophiles. Le propanal, le chlorure de cyclohexanoyl et l'anhydride acétique ont été testés.

Avec ces trois composés aucun produit de couplage des deux substrats n'est observé. En revanche, outre le *E,E*-5,6-dipropyl-4,6-décadiène **27** qui est observé dans tous les cas, le propanal trimérise, l'anhydride acétique réalise une réaction de Diels-Alder avec les cyclopentadiènes de l'organométallique et le chlorure de cyclohexanoyl réagit avec le THF pour donner l'ester halogéné correspondant.

III.1.A.5 Discussion, mécanisme supposé

Il a été montré par E. Negishi¹⁴⁴ et coll. que le zirconacyclopentène, généré par l'addition d'un alcyne sur le diéthylzirconocène (obtenu par le traitement de Cp_2ZrCl_2 par EtMgBr), réagissait sur les nitriles et les aldéhydes *via* un clivage de la liaison $\text{C}_\beta\text{---C}_\beta$ avec élimination de l'éthylène pour fournir les zirconacyclopentadiènes attendus selon le schéma de la **Figure 142**.

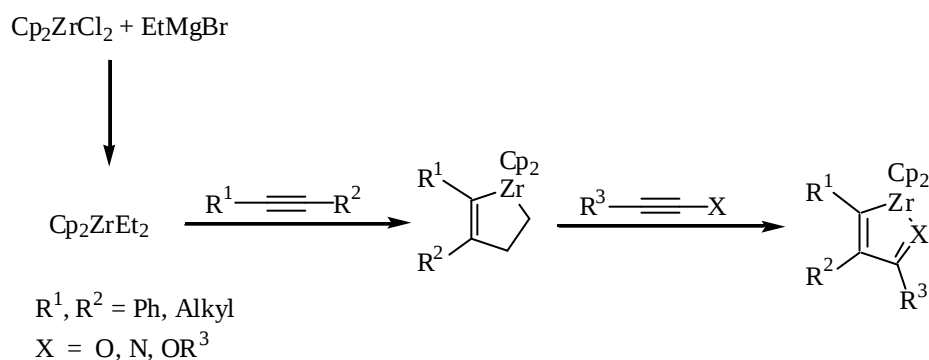


Figure 142

Avec le système **Ia** / Cp_2ZrCl_2 , la situation est différente. Dans ce cas (**Figure 143**), le nitrile réagirait sur le zirconacyclopentène pour générer le zirconacycle azoté correspondant. Ce dernier après hydrolyse, fournirait les composés de couplage observés.

¹⁴⁴ Negishi E. ; Takahashi T. ; Kageyama M. ; Denisov V. ; Hara R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 687-690.

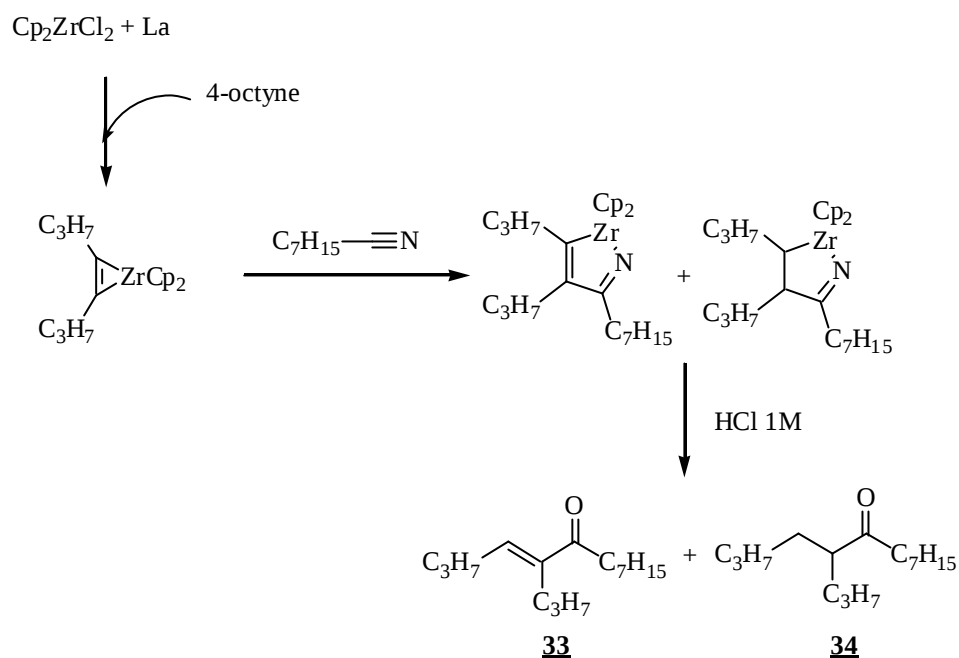


Figure 143

III.1.A.6. Conclusion

Nous avons élargi la gamme de réaction réalisée par le système La / Cp_2ZrCl_2 en montrant qu'il est efficace pour la dimérisation d'alcynes disubstitués. De plus, des résultats prometteurs ont été obtenus dans le cas de couplage d'alcynes disubstitués symétriques et de nitriles.

III.1.B Réactivité sur les alcynes vrais

Outres les alcynes disubstitués symétriques, nous avons testé le système La / Cp_2ZrCl_2 sur les alcynes vrais. Le phénylacétylène et le 1-décyne ont été testés.

III.1.B.1. Présentation des résultats

Le **Tableau 38** indique les résultats obtenus lorsque le système est traité par le phénylacétylène (**Figure 144**).

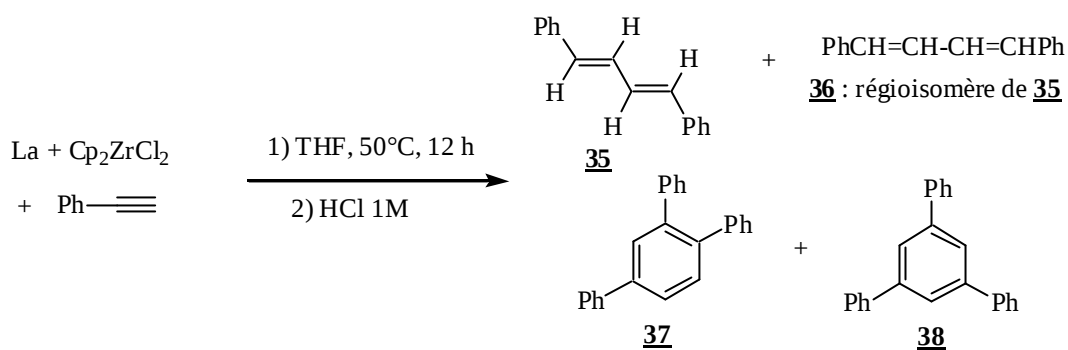


Figure 144

Entrée	Ph-C��H (en mmol)	% CPG-SM				Rdt en produits isolé (%)	
		35	36	37	38	35	37 + 38
1 ^a	0,5	46	9	0	0	42	0
2 ^b	1	43,5	41	10	6	17	19
3 ^{b, c}	1	46	49	3	2	12,5	0
4 ^b	2	27	21	47	5	17,6	32
5 ^{b, e}	3	25	14	44	18	-	-
6 ^{b, e}	4	52	35	14	Traces	-	-

Tableau 38 : Conditions : 0,5 mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de La et le phénylacétylène sont introduits simultanément dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés, sous argon et la réaction est laissée sous agitation à 50  C, 12 h (sauf cas c). Ensuite le mélange est hydrolysé avec HCl 1M. a) + 35% de 1,4-diphénylbut-1-  ne ainsi que 10% de 1,4-diphénylbutane; b)    partir de 1 mmol de phénylacétylène introduit, la RMN ¹H, la présence de ce dernier; c) la réaction est laissée sous agitation 1 h; e) la RMN ¹H indique la présence de 80    90% de phénylacétylène dans le milieu.

Le *E,E*-1,4-diphényl-1,3-butadiène **35**, un régioisomère de ce dernier **36**, et les produits de cyclotrimérisation du phénylacétylène **37** et **38** sont obtenus. Nous tenons à souligner qu'avec le réactif de N  gishi, le ph  nylac  thyl  ne ne donne pas de produits de dimérisation. Lorsque 0,5 mmol de phénylacétylène est introduite (**entrée 1**), on obtient en plus des composés **35** et **36**, 35 % de 1,4-diphénylbut-1-  ne et 10% de 1,4-diphénylbutane.

   partir de 1 mmol de phénylacétylène introduite (**entrées 2 à 6**), plusieurs phénomènes sont apparus. La RMN ¹H indique dans tous les cas, la présence d'un signal à 3,08 ppm, qui est caractéristique de l'hydrogène terminal des alcynes vraies. Ceci veut dire que le phénylacétylène n'est pas détecté par la CPG-SM et dans ces cas là, seuls la RMN du brut indique les véritables proportions des produits dans le milieu. Ainsi, on remarque que plus on augmente la quantité de phénylacétylène, plus on en récupère à la fin.

Toujours à partir d'1 mmol de phénylacétylène introduite, des produits de cyclotrimérisation de ce dernier (**37** + **38** : respectivement le 1,2,5-triphénylbenzène et le 1,3,5-triphénylbenzène) sont formés. La trimérisation survient après la dimérisation car lorsque la réaction n'est laissée qu'une heure sous agitation au lieu de 12 h (1 h : **entrée 3**, 12 h : **entrée 2**), seulement 5% de trimères sont détectés par la CPG et 0% sont isolés. Par ailleurs, plus on augmente la quantité de phénylacétylène, moins on récupère de produits de dimérisation.

Ces deux phénomènes que nous retrouverons avec le 1-décyne semblent caractéristiques de la réaction du système La / Cp₂ZrCl₂ avec les alcynes vrais et nous apportent des informations sur le mécanisme que nous discuterons dans le chapitre suivant.

Cependant, avec le 1-décyne (**Figure 145**) d'autres particularités sont apparues. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 39**.

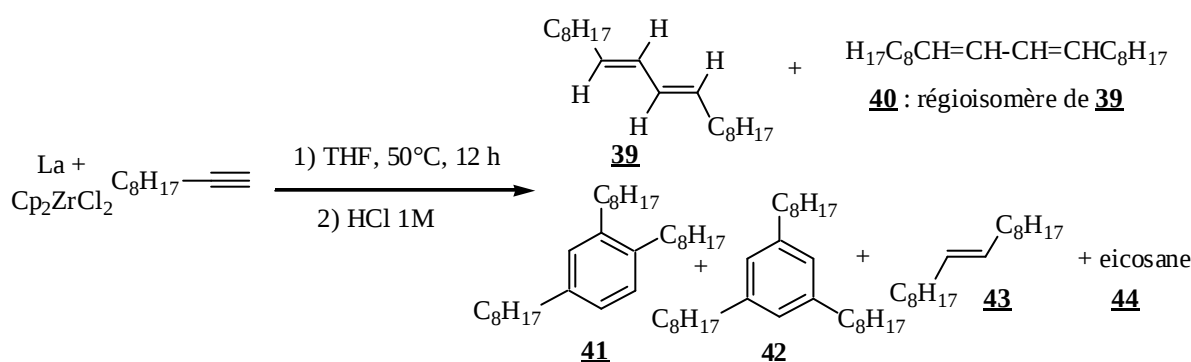


Figure 145

Entrée	C ₈ H ₁₇ —C≡CH (en mmol)	% CPG-SM						décane	1-décène
		39	40	41+42	43	44			
1	0,5	23	11	0	16	13	16		21
2	1	42	32	6	3	0	17		
3	2	Uniquement du 1-décyne détecté							

Tableau 39 : Conditions : 0,5 mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de La et le 1-décyne sont introduits en même temps dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à 50°C, 12 h. Ensuite le mélange est hydrolysé avec HCl 1M.

Le *E,E*-eicos-9,11-diène (**39**), un régioisomère de ce dernier **40**, l'eicos-9-ène **43**, le eicosane **44** ainsi que le décane et le 1-décène qui sont les produits de réduction du 1-décyne

par le système La / Cp₂ZrCl₂ sont obtenus lorsque 0,5 mmol de 1-décyne est introduit (**entrée 1**). On peut supposer alors que jusqu'à 50% d'eicos-9,11-diène (**39** + **40**) sont obtenus et que ce dernier est réduit par l'excès d'électrons de « Cp₂Zr ». Lorsqu'1 mmol de 1-décyne est introduite (**entrée 2**), la CPG indique jusqu'à 74% des deux produits de dimérisation de l'alcyne (**39**+ **40**). De faibles quantités de produits de cyclotrimérisation sont détectées (**41** + **42** : 6%), en plus faibles quantités qu'avec le phénylacétylène.

Cependant, l'analyse RMN ¹H a indiqué une forte quantité d'alcyne de départ.

Assez curieusement, la réaction n'a pas lieu lorsque 2 mmol de 1-décyne sont introduites. Il semble qu'un excès de cet alcyne vrai inhibe toute réaction. De plus, avec le 1-décyne, nous récupérons du décane et / ou du 1-décène, ce qui n'était pas un type de transformation observé avec le phénylacétylène.

III.1.B.2. Discussion et mécanisme réactionnel supposé

Avec les alcynes vrais les produits de dimérisation et des produits de cyclotrimérisation sont obtenus ce qui n'est pas observé avec le réactif de Negishi. De plus, à partir d'une certaine quantité d'alcyne vrai, ce dernier est récupéré en grande quantité, à la limite, la réaction ne se fait pas du tout.

On suppose que la dimérisation des alcynes vrais survient *via* le même mécanisme (**chapitre II.4.B, Figure 136** et **III.1.A.2, Figure 141**) que celui des alcynes disubstitués. Elle procéderait donc *via* un intermédiaire bis-(?⁵-cyclopentadiényl)-2,5-di-(octyl ou phényl)zirconacyclopentadiène **45** qui générerait le dimère attendu après hydrolyse selon la **voie 1** de la **Figure 146**. Dans le même temps, du fait de son acidité, l'hydrogène terminal de l'alcyne vrai protonerait l'intermédiaire **45** selon la **voie 2** de la **Figure 146**. Ainsi, en plus du dimère, le composé **48** serait généré et après hydrolyse du milieu, refournirait l'alcyne vrai de départ. Les deux réactions seraient concurrentes (**voie 1** et **voie 2**) et ceci expliquerait qu'on retrouve de plus en plus d'alcyne vrai dans le milieu, surtout lorsqu'une grande quantité de ce composé est introduit. On pourrait s'affranchir des problèmes générés par les hydrogènes acides en les remplaçant par des groupements silylés, il se pourrait cependant que la présence de ce nouveau groupe modifie le cours des réactions.

Des catalyseurs des métaux de transition suivants : Nickel,¹⁴⁵ le Titane,¹⁴⁶ et le Cobalt¹⁴⁷ ont été décrits pour réaliser la cyclotrimérisation des alcynes. T. Takahashi¹⁴⁸ et coll. ont montré que les zirconacyclopentadiènes préparés à partir de deux alcynes et / ou d'un diyne, réagissent avec les alcynes substitués par des groupements de type alkyle, triméthylsilyle et alcoxy en présence d'une quantité stœchiométrique de $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ pour donner les dérivés benzènes avec de bons rendements. Nous notons que la présence du composé de nickel en quantité stœchiométrique est nécessaire pour que la cyclotrimérisation ait lieu dans ce cas. Ces auteurs ont aussi montré que les zirconacyclopentadiènes réagissent avec le diméthyle acétylènedicarboxylate en présence d'une quantité stœchiométrique de $\text{CuCl} / \text{LiCl}$ pour donner les benzènes correspondants.¹⁴⁹ Cependant, on remarquera que dans les deux cas un additif est nécessaire en quantité stœchiométrique, pour réaliser la cyclotrimérisation. Avec le système $\text{La} / \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$, cette réaction survient directement. Elle procéderait *via* la **voie 3** de la **Figure 146**. L'alcyne présent réagirait sur le zirconacyclopentadiène **45** pour fournir des zirconacycloheptatriènes (**46** et **47**) qui après une élimination réductrice donnerait les dérivés aromatiques.

¹⁴⁵ Reihnard S. ; Behringer K. D. ; Blüme J. *New. J. Chem.* **2003**, 27, 776-778.

¹⁴⁶ Ozerov O. V. ; Patrick O. ; Lapido F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7941-7942.

¹⁴⁷ Montilla F. ; Casimiro T. ; Ricardo A. ; Nanus da ponte M. ; Aviles T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 113-118.

¹⁴⁸ Takahashi T. ; Tsai F. ; Li Y. ; Nakajima K. ; Kitora M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11093-11100.

¹⁴⁹ Takahashi T. ; Kitora M. ; Xi Z. ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 361-362.

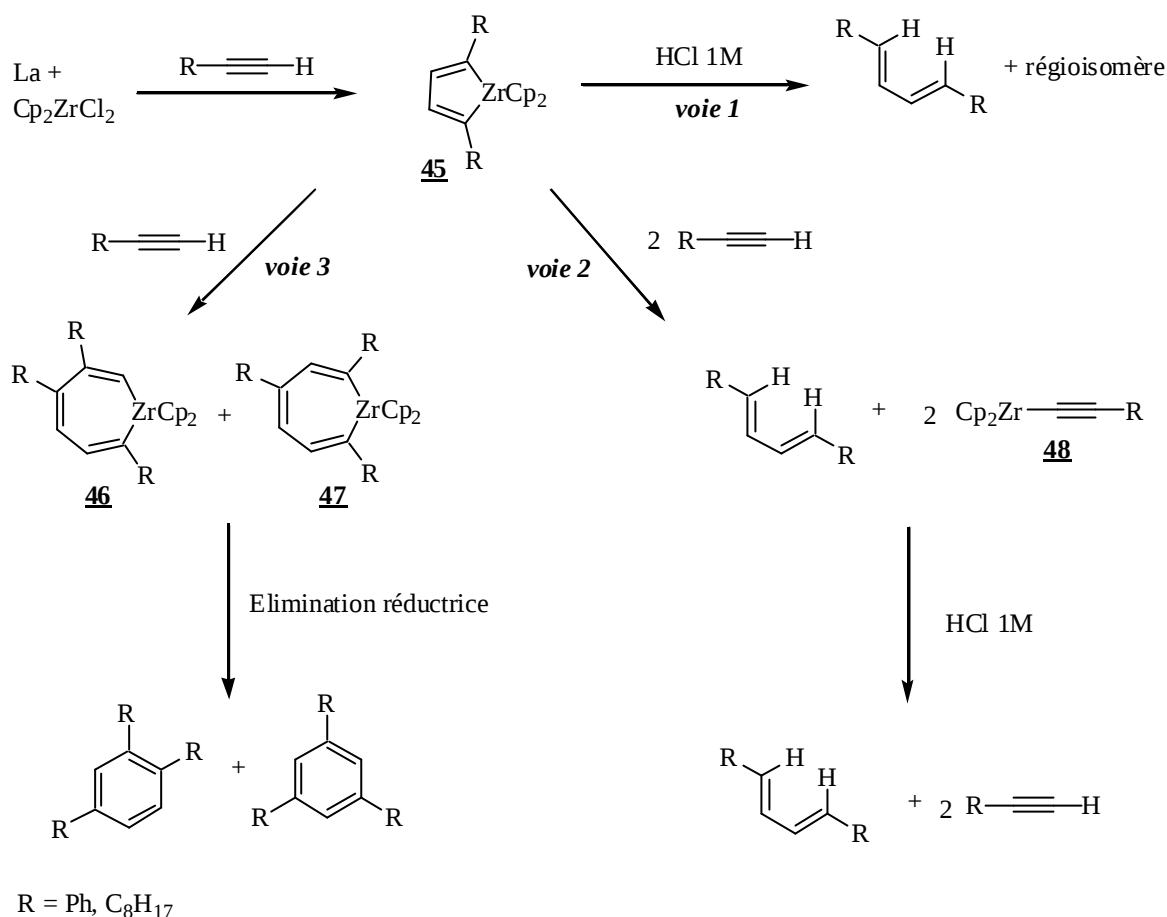


Figure 146

Nous n'avons pas observé la présence de produits de réduction du phénylacétylène (styrène et ou éthylbenzène) contrairement au 1-décyne qui donne du décène et du décane et au diphenylacétylène qui fournit du stilbène et du 1,2-diphényléthane. Du fait de la présence de 1,4-diphénylbut-1-ène et 1,4-diphénylbutane, observée lorsque 0,5 mmol de phénylacétylène est introduit (**entrée 1, Tableau 38**), et du fait que nous sommes dans ce cas en excès d'électron « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » dans le milieu, on pourrait envisager l'hypothèse suivante :

- Le phénylacétylène serait réduit en styrène et ce dernier réagirait *in situ* avec une espèce « $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ » pour générer un zirconacyclopropane. Ce dernier composé réagirait *in situ* avec un autre styrène pour fournir un zirconacyclopentane précurseur du 1,4-diphénylbutane (**voie 1, Figure 147**) et, simultanément avec un phénylacétylène pour fournir un zirconacyclopentène, précurseur de 1,4-diphénylbut-1-ène (**voie 2, Figure 147**).

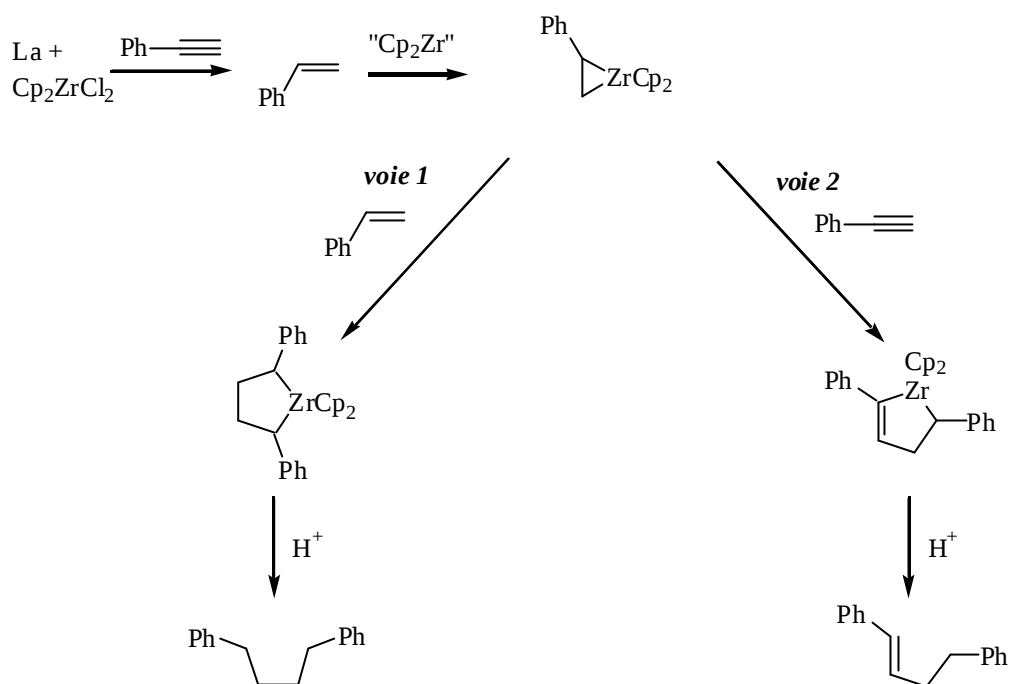


Figure 147

Ce mécanisme permet aussi d'expliquer la formation de l'eicos-9-ène **43** et de l'eicosane **44** observés lorsque le système est appliqué au 1-décyne. Ainsi, le 1-décène réagirait avec « Cp_2Zr » pour générer un intermédiaire zirconapropane et ce dernier réagirait soit avec une autre molécule de 1-décène présent dans le milieu, soit avec une autre molécule de 1-décyne pour former les deux composés.

III.1.B.3 Conclusion

Nous avons montré que le système $\text{La} / \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ permet la dimérisation des alcynes vrais ainsi que leurs cyclotrimérisation. Il reste à étudier les modes d'action de ce système afin de favoriser la cyclotrimérisation et / ou la dimérisation.

III.1.C Réactivité du système La / Cp₂ZrCl₂ sur les diènes et les diyne

Le 1,7-octadiène et le 1,7-octadiyne ont été testés.

III.1.C.1 Présentation des résultats

Lorsque le système La / Cp₂ZrCl₂ est utilisé avec le 1,7 octadiène (**Figure 148**), on obtient après traitement par I₂, le 1,2-diiodométhylcyclohexane (**49** : *trans* majoritaire), le 1-iodométhyl-2-méthylcyclohexane (**50** : *trans* majoritaire), le 8-iodo-1-octène **51** et le 1-iodooctane **52**. Les résultats sont indiqués dans le **Tableau 40**.

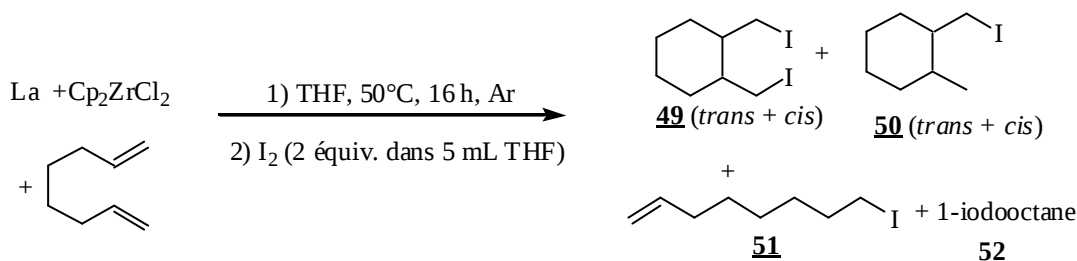


Figure 148

Entrée	1,7-octadiène (en mmol)	% CPG-SM			
		49 (<i>trans</i> / <i>cis</i>)	50 (<i>trans</i> / <i>cis</i>)	51	52
1	0,5	56 (50 / 6)	13 (8 / 5)	6	25
2	1	47 (40 / 7)	22	19	12

Tableau 40 : Conditions : 0,5 mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de La et le 1,7-octadiène sont introduits en même temps dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à 50°C, 12 h. Ensuite le mélange est traité par 2 équivalents de I₂ par rapport au 1,7-octadiène dans 5 mL de THF.

Le 1,2-diiodométhylcyclohexane **49** et le 1-iodométhyl-2-méthylcyclohexane **50** obtenus montrent que le système La / Cp₂ZrCl₂ est donc efficace aussi sur ce diène.

En revanche, le système ne marche pas très bien lorsqu'il est utilisé avec le 1,7-octadiyne. En effet, lorsque 0,5 mmol de ce dernier est introduit, on observe seulement 5% de 1,2-diiodométhylèncyclohexane **53**, 8 % de 1-iodométhylène-2-iodométhylcyclohexane **54**, 22% de 1-iodooct-1-èn-7-yne **55**, le reste étant du 1,7-octadiyne

(65%) (**Figure 149**). Avec une mmol de 1,7-octadiyne, le produit de départ est entièrement récupéré.

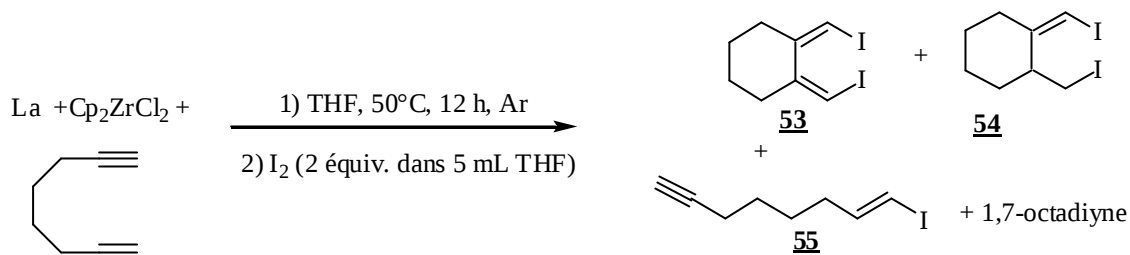


Figure 149

III.1.C.2. Discussion et mécanisme réactionnel

Avec le diène, les produits attendus sont obtenus. On suppose que l'interaction du dérivé « Cp₂Zr » généré et celui du diène conduit à l'intermédiaire **56** qui bicyclise pour fournir les composés attendus hydrolyse (*voie 1*, **Figure 150**) via un intermédiaire **57**. L'étape de cyclisation serait lente et les composés **51** et **52** proviendraient (*voie 2*, **Figure 150**) de l'intermédiaire **56** qui n'a pas encore cyclisé.

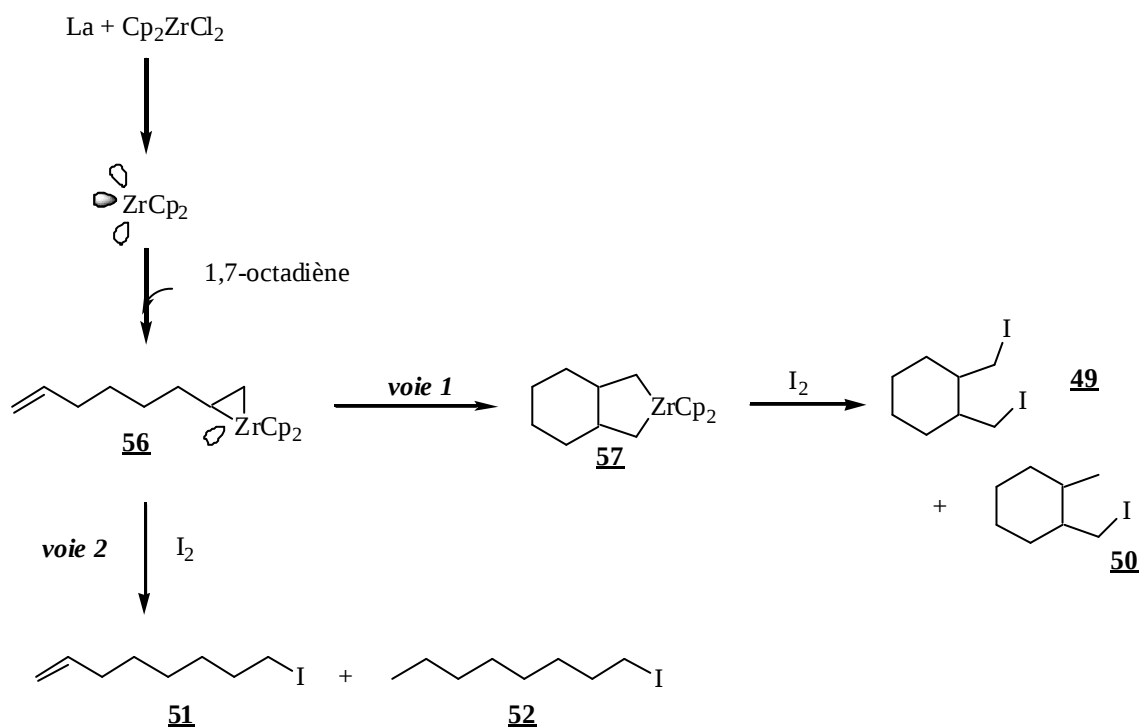


Figure 150

Pour expliquer la réaction du système La / Cp_2ZrCl_2 sur le 1,7-octadiyne (**Figure 151**), on suppose là aussi l'interaction de « Cp_2Zr » généré avec le diyne donne le zirconacyclopropène **58**. Le composé **58** bicyclise (**voie 1**) et les intermédiaires **59** qui en résulteraient fourniraient après hydrolyse, les composés **53** et **54**. La réaction de bicyclisation serait lente dans ce cas aussi et le composé **55** serait issu de l'intermédiaire **58** qui n'aurait pas encore bicyclisé. Par ailleurs, nous retrouvons le problème majeur de l'acidité des hydrogènes des alcynes vrais. Ainsi, nous supposons que les hydrogènes acides protonent l'intermédiaire **58** avant que celui-ci ne soit cyclisé, et le diyne est régénéré selon la **voie 3**. Lorsqu'une quantité élevée de diyne est introduite, la **voie 3** serait plus rapide que les **voies 1** et **2**, et l'alcyne est régénéré.

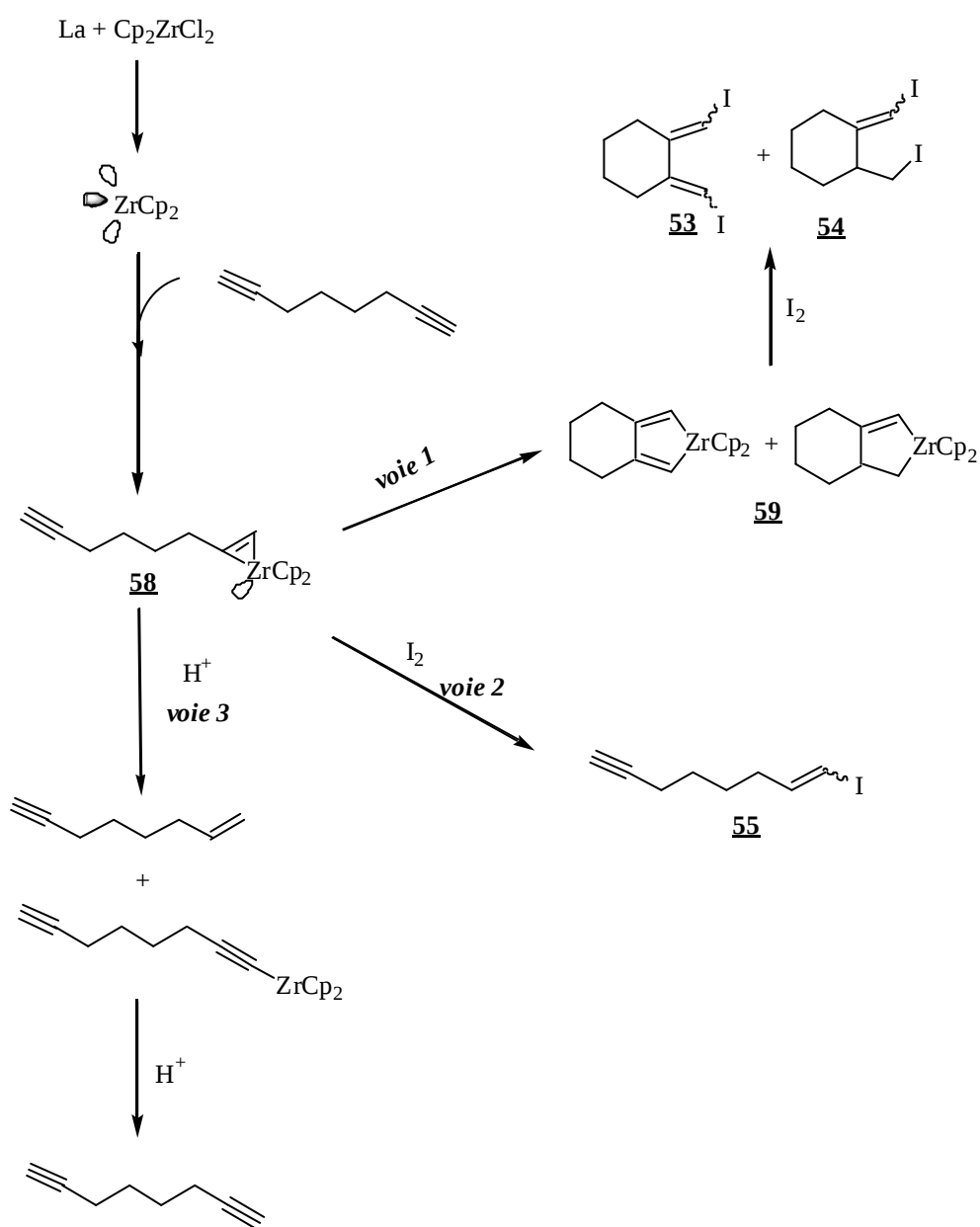


Figure 151

Pour la cyclisation des diynes les résultats ne sont pas très encourageants cependant, on pourrait peut-être les améliorer en remplaçant les hydrogènes acides de ces composés par des groupements silylés.

III.1.C.3. Conclusion

Nous avons montré que le système La / Cp_2ZrCl_2 est efficace pour la cyclisation des diènes 1,7 et des résultats encourageants ont été obtenus avec les diynes 1,7.

III.1.D. Conclusion de la partie

Nous avons montré que le système La / Cp_2ZrCl_2 , permettait la dimérisation des alcynes disubstitués, des alcynes vrais, la cyclotrimérisation des alcynes vrais et la cyclisation des diènes et des diynes. Les résultats obtenus avec les alcynes vrais et les diynes pourraient être améliorés si les hydrogènes acides de ces composés étaient remplacés par d'autres groupements, par exemple des groupements silylés. Nous avons étendu la gamme des réactions que ce système est susceptible de réaliser. Ces propriétés le rapprochent du réactif de Négishi dans une large mesure. Il reste à comprendre les modes d'action de ce système afin d'améliorer certaines réactions, notamment les réactions de couplage utilisant des électrophiles. Par ailleurs, il apparaît que ce système est un très réducteur.

III.2. Réactivité du système La / Cp₂ZrCl₂ sur les alcènes

Du fait des propriétés réductrices du système La / Cp₂ZrCl₂, nous avons décidé de le tester sur des alcènes afin de déterminer s'il permet de réaliser le couplage oxydant de ce type de composé.

III.2.A. Présentation des résultats

Les résultats sont indiqués dans le **Tableau 41**.

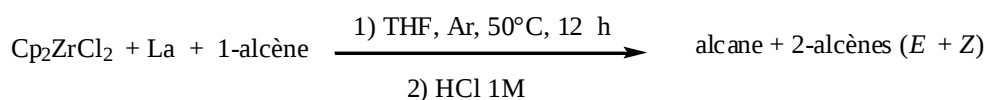


Figure 152

La / Cp₂ZrCl₂ permet la réduction et l'isomérisation des alcènes. L'alcane correspondant et les 2-alcènes (*E* et *Z*) sont obtenus. Comme attendu, on obtient beaucoup plus de produits de réduction avec 0,5 mmol d'alcène introduit (**entrées 1, 3 et 4**) qu'avec 1 mmol (**entrée 2**) ; par ailleurs, on obtient plus de produits d'isomérisation dans ce cas. L'isomère *E* est majoritaire dans tous les cas.

Lorsque le système est testé sur le *trans*-5-décène, curieusement, aucun produit de réduction n'est obtenu, le produit de départ est entièrement récupéré.

Entrée	Alcène	% CPG-SM	
		Alcane	2-alcènes (rapport <i>E</i> / <i>Z</i>)
1	1-décène	75	24,5 (2,5)
2	1-dodécène	40	41 (1,93)
3	1-dodécène ^a	26	60,5 (2,66)
4	1-tétradécène	90	10 (4)

Tableau 41 : Conditions: 0,5 mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de La et 0,5 mmol de 1-alcène sont introduits (sauf cas a) en même temps dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à 50°C, 12 h. Ensuite le mélange est hydrolysé avec HCl 1M. a) 1 mmol de 1-dodécène est introduit.

Lorsque La / Cp₂ZrCl₂ est testé sur le styrène (**Figure 153**), les résultats obtenus sont complètement différents des précédents. Dans ce cas, le 1,4-diphénylbutane **60** et le 1,3-diphénylbutane **61** ainsi que les composés **62** et **63**. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 42**.

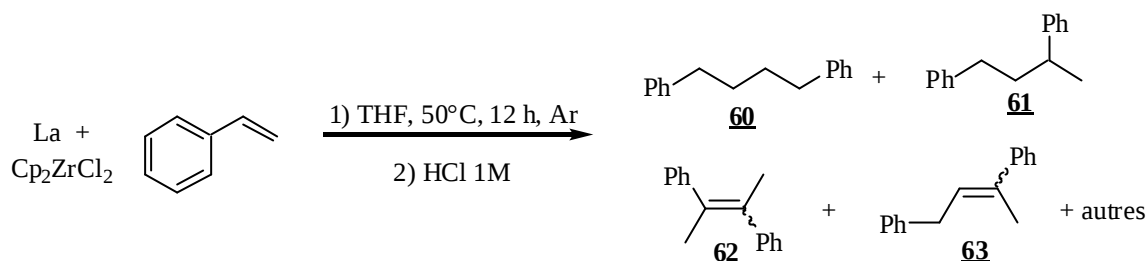


Figure 153

Entrée	Styrène (en mmol)	% CPG-SM				
		60	61	62	63	Autres
1	0,5	40	19	17	16	8
2	1	29	11	33	17	10

Tableau 42 : Conditions : 0,5mmol de Cp₂ZrCl₂, 0,33 mmol de La et le de styrène sont introduits en même temps dans un tube de schlenk préalablement placé sous argon. 5 mL de THF sont ajoutés et la réaction est laissée sous agitation à 50°C, 12 h. Ensuite le mélange est hydrolysé avec HCl 1M.

Nous obtenons plusieurs produits de couplage du styrène. Leur répartition est légèrement différente lorsque 0,5 mmol de styrène sont utilisés (**entrée 1**: **60** + **61** = 59% contre **62** + **63** = 33%) et lorsqu'1 mmol sont utilisés (**entrée 2**: **60** + **61** = 40% contre **62** + **63** = 50%).

III.2.B. Discussion et mécanisme

Les résultats obtenus sont très différents lorsque le système est appliqué sur le styrène ou sur les alcènes terminaux aliphatiques. On remarquera que E. Negishi et coll. ont déjà noté des différences, entre la réaction de Cp₂Zr(*n*-Bu)₂ sur le 1-butène et sur le styrène¹³⁸. Avec 1 équivalent de 1-butène, ils n'observent aucun produit de couplage et il faut 4 équivalents de ce dernier pour qu'ils observent le zirconacyclopentane correspondant. Avec le styrène, 1 équivalent a suffi pour obtenir le 1,4-diphénylbutane et le 1,3-diphénylbutane avec le Cp₂Zr(*n*-Bu)₂.

Lorsque le système La / Cp₂ZrCl₂ est appliqué sur le styrène, on obtient des produits de couplage (**voie 3, Figure 154**). Lorsqu'il est appliqué aux alcènes terminaux aliphatiques seuls les produits de réduction et d'isomérisation des alcènes testés sont obtenus (**voie 1 et 2, Figure 154**). Cette différence de réactivité est probablement due à la différence de stabilité que confèrent le groupement phényle et le groupement alkyle à l'intermédiaire réactionnel.

Avec le styrène, on suppose que deux molécules de styrène se coordonnent sur le zirconium pour générer les zirconacyclopentanes 64, 65 et 66. L'hydrolyse des zirconacyclopentanes 64 et 65, génèrerait les produits de dimérisation, le 1,4-diphénylbutane 60 et 1,3-diphénylbutane 61 selon la **voie 3** de la **Figure 154**.

Simultanément, on suppose que les zirconacyclopentanes 65 et 66 pourraient subir une β-élimination, suivie de l'élimination réductrice pour fournir le 2,3-diphénylbut-2-ène 62 et le 2,4-diphénylbut-2-ène 63 selon la **voie 4** de la **Figure 154**.

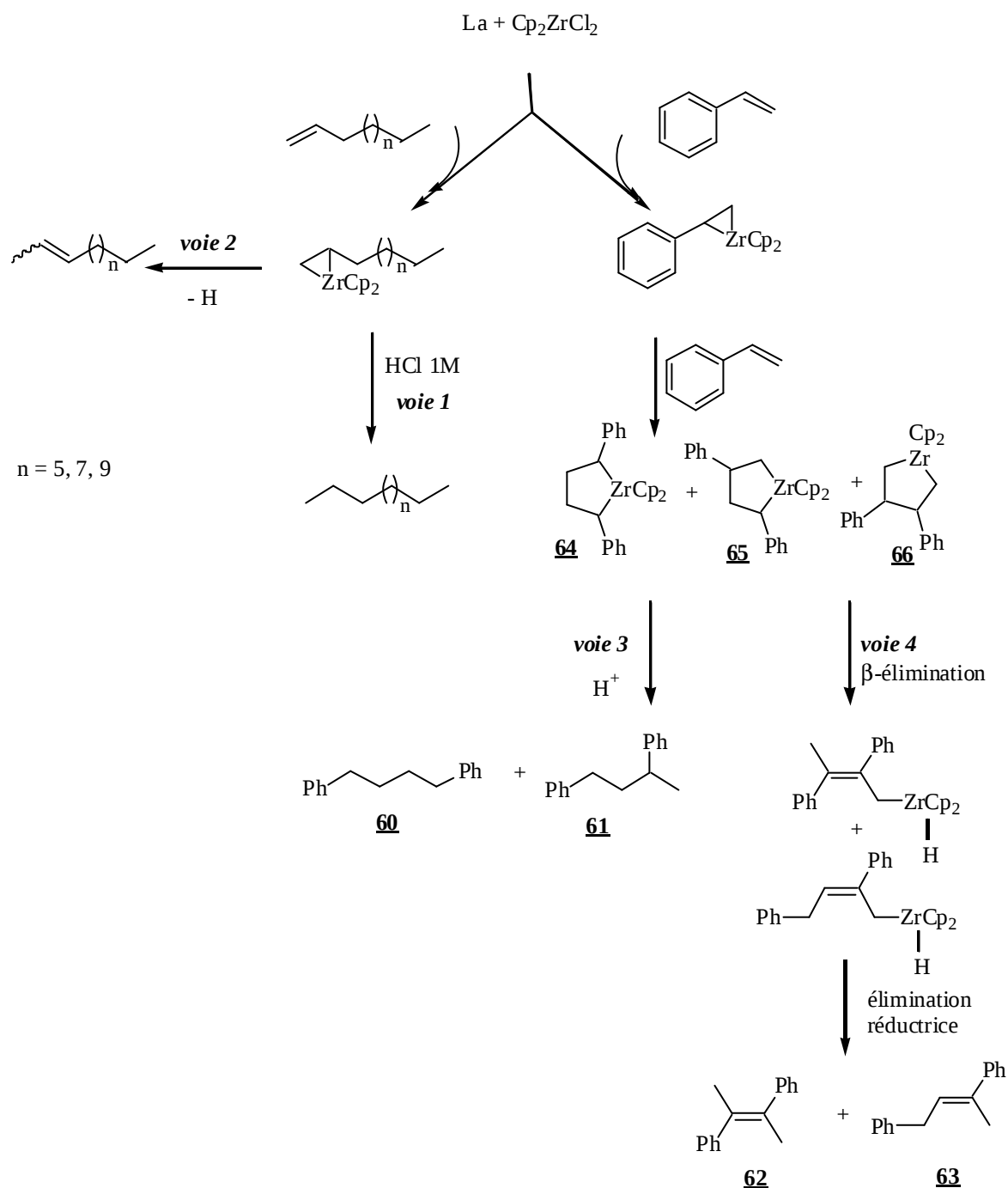


Figure 154

Cette dimérisation de double liaison *via* la coordination de deux molécules d'alcènes sur un métal de transition pour générer un metallacyclopentane, qui donnerait une β -élimination suivie d'une élimination réductrice a été étudiée par Y. Chauvin à l'Institut Française du Pétrole dans le cas de $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ associé à AlEt_3 comme co-réducteur (procédé ALPHABUTOL).¹⁵⁰

¹⁵⁰ Chauvin Y. ; Olivier H. *Dimérisation and Codimérisation*, vol. 1, Chap. 2.3.1.4, 258-268.

Lorsque le système est appliqué au *trans*-5-décène, aucun produit de couplage ni de réduction n'est observé. L'alcène semble être entièrement récupéré. E. Negishi^{135, 140}, et coll. ont montré que le traitement d'un équivalent de *E*-stilbène et / ou de *Z*-stilbène par $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-Bu})_2$, donnait uniquement le *E*-stilbène. Nos résultats semblent cohérents avec ceci.

III.2.C. Conclusion

Le système $\text{La} / \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ permet la réduction et l'isomérisation des alcènes terminaux aliphatiques et le couplage du styrène sur lui-même. Il reste à développer des couplages entre le styrène et d'autres alcynes et / d'autres composés. Le mode d'action de notre système reste à étudier plus précisément et à comparer plus précisément à celui du réactif de Negishi.

IV. Conclusion de la partie III

Nous avons montré que l'interaction du lanthane et du Cp_2ZrCl_2 permet de générer une espèce qui possède beaucoup de similitude avec le réactif de Negishi. Ce composé permet de réaliser la dimérisation d'alcynes disubstitués et d'alcynes vrais, le couplage d'alcyne avec des composés électrophiles, la cyclotrimérisation d'alcynes vrais, la cyclisation des diènes (et des diynes dans une certaine mesure) la réduction et l'isomérisation d'alcènes terminaux aliphatiques et le couplage du styrène avec lui-même. Des études restent à faire sur certaines de ces réactions afin d'améliorer les rendements et les rendre plus sélectives, notamment la cyclotrimérisation, le couplage alcyne-nitriles et la cyclisation des diynes. Pour résoudre les problèmes liés à l'acidité de l'hydrogène terminal des alcynes vrais et des diynes on pourrait tenter de le remplacer par des groupements silylés. Il faudra isoler les intermédiaires zirconacycles afin de les caractériser. Cependant, les réactions réalisées ainsi que les similitudes de réactivité observées entre le système La / Cp_2ZrCl_2 et le réactif de Negishi nous permettent d'évoquer la possibilité de la présence d'une espèce équivalente à « ZrCp_2 » dans le milieu.

Le premier objectif de cette étude qui était d'obtenir un équivalent de « Cp_2Zr » semble être en passe d'être atteint, même si le réactif demande à être encore « travaillé ». Le second objectif qui était de développer une chimie utilisant Cp_2ZrCl_2 en quantité catalytique, reste à réaliser. Le mischmétal est un bon candidat co-réducteur pour atteindre ce but. Il serait intéressant de mettre au point la réaction suivante :

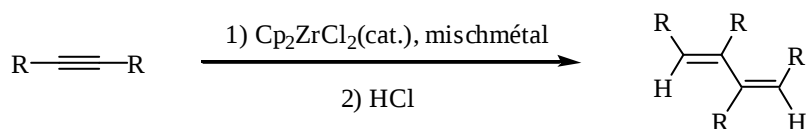


Figure 155

A priori, cette catalyse pourrait être réalisée si les réactions sont les suivantes (**Figure 156**) :

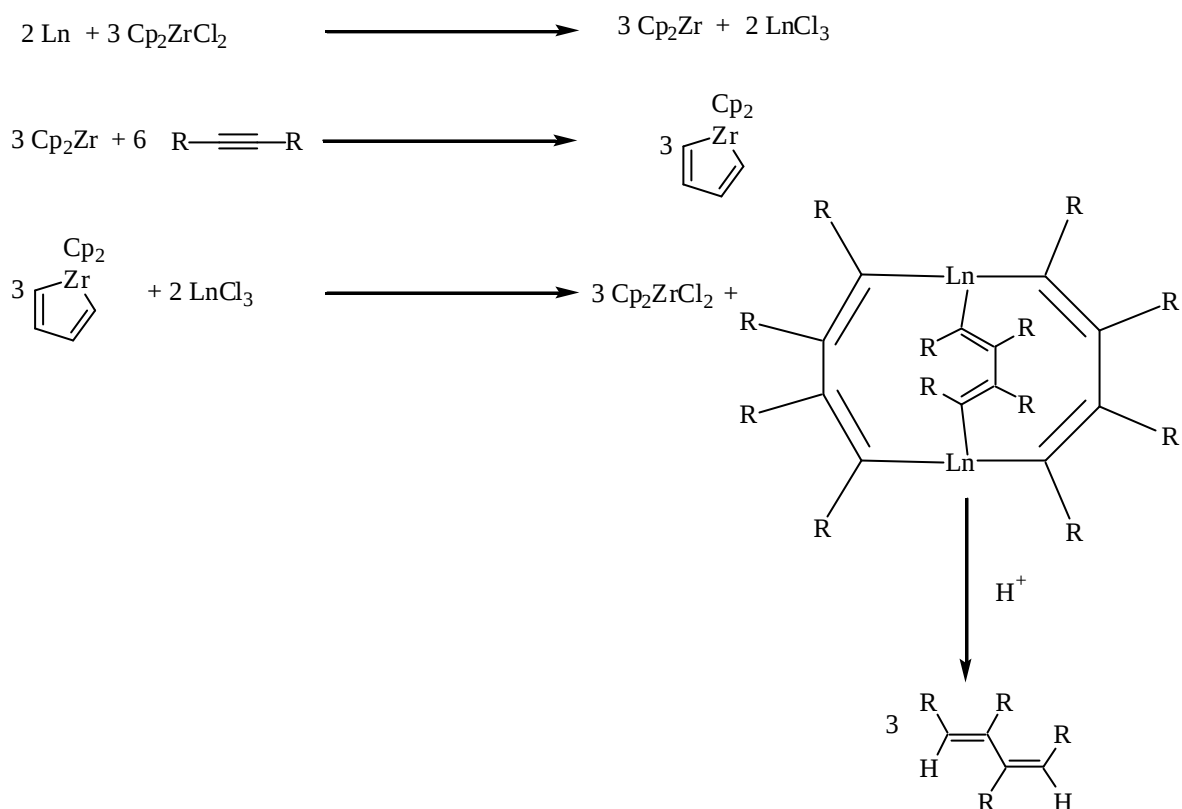


Figure 156

Ceci suppose évidemment que la transmétallation zirconium-lanthanide se réalise, ce qui n'est peut-être pas possible. Il conviendra alors de réaliser la réaction en présence d'un autre chlorure métallique adéquat.

Conclusion générale et perspectives

En conclusion, l'utilisation des lanthanides et dérivés en chimie organique est un domaine qui arrive à maturité après vingt cinq ans de recherches. Par ailleurs la chimie des métaux de transition et particulièrement l'utilisation en catalyse des dérivés de ces métaux pour effectuer des transformations très sélectives a été largement explorée depuis les années 1950. Nous avons montré sur quelques cas que l'on pouvait mettre en synergie les lanthanides (métaux et dérivés) et des complexes des métaux de transition.

Nous avons pu utiliser le système mischmétal/ SmI_2 / $\text{Pd}(0)$ pour réaliser des réactions d'allylation de composés carbonylés à l'aide d'esters variés et mettre en œuvre une catalyse que nous avons qualifiée de « gigogne ». Dans ces cas les interprétations mécanistiques paraissent assez sûres, d'autres développements sont à attendre avec des systèmes de ce type.

Avec les systèmes associant SmI_2 ou des métaux des lanthanides avec des chlorures de métaux de transition (Rh, Ru, Ir), nous avons pu réaliser des isomérisations de liaisons doubles CC dans des conditions douces. Des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la nature et le mode d'action de ces systèmes, ce que nous n'avons pu entreprendre faute de temps. Il conviendrait aussi de rechercher si ces systèmes peuvent être utilisés pour d'autres types de réaction. Le champ d'investigation est à priori vaste.

A partir du dichloro dicyclopentadienyl zirconium que nous avons traité par les métaux des lanthanides légers (Ce, La, mischmétal), nous avons pu accéder à un réactif présentant beaucoup d'analogies avec le réactif de Negishi et ouvrir une nouvelle voie vers une chimie catalytique en zirconium.

Il nous semble donc qu'autour de la thématique [lanthanides + métaux de transition], de nombreux développements, notamment dans le domaine de la catalyse, puissent émerger dans les prochaines années.

Partie expérimentale

I-Généralités

I.1. Instrumentation

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker AC 200 (à 200 MHz), un Avance 250 (à 250 MHz) ou un Avance 360 (à 360 MHz). Les déplacements chimiques des protons notés " δ " sont exprimés en parties par million (ppm) et relatifs à celui du CDCl_3 (7,27 ppm), ou du TMS (0,00 ppm) utilisé comme référence interne. Les abréviations utilisées sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet, dq = doublet de quadruplet, ar = aromatique.

Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker AM 200 (à 50,3 MHz) ou Avance 250 (à 62,9 MHz), et les déplacements chimiques notés " δ " sont exprimés en parties par million (ppm) et relatifs au chloroforme deutéré (77,0 ppm) utilisé comme référence interne.

Les spectres de RMN 2D ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker Avance 360 (à 360 MHz).

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer 1000 series FTIR, en utilisant des fenêtres de NaCl , CaF_2 , ou en réalisant des pastilles de KBr . Les nombres d'onde (ν) des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les points de fusion (p.f.) ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les températures enregistrées correspondent au début et à la fin de la fusion de solide.

Les chromatographies en phase gazeuse (CPG) ont été réalisées sur un appareil Fison GC 8000 series. La colonne capillaire utilisée est de type DB1 ($30\text{ m} \times 0,32\text{ mm} \times 0,5\text{ }\mu\text{m}$). Les intégrations et temps de rétention sont mesurés à l'aide d'un intégrateur Carlo Erba SP 4270.

Les spectres de masse basse résolution (SMBR) ont été enregistrés sur un spectromètre Trace DSQ, THERMO ELECTRON couplé à un appareil de chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire RTX-MS, 15 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). L'ionisation est réalisée par impact électronique (70 eV).

I.2. Chromatographiques

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées à l'aide de plaques pré enduites de gels de silice MERCK Si 60 F₆₅₄. Les révélations sont effectuées soit par des illuminations ultraviolettes (254 nm), soit en utilisant des révélateurs organiques à base de vaniline (5g de vaniline, 5 mL d'acide sulfurique concentré, 100 mL d'éthanol absolu) ou d'acide phosphomolybdique (5g d'acide phosphomolybdique, 100 mL d'éthanol absolu).

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec le gel de silice Merck Kieselgel 60 de dimension variant de 230 à 400 mesh (40-63 μ m) en utilisant la technique de chromatographie flash.¹⁵¹

I.3. Réactifs

Produits chimiques : Les réactifs utilisés sont purifiés par distillation puis stockés sous atmosphère d'argon et sur tamis moléculaire 4Å pour les liquides.

Métaux : Le samarium (Sm), le gadolinium (Gd) sont râpés sans précautions particulières cependant, ils sont conservés sous argon. Le mischmétal, est râpé sous atmosphère d'argon à l'aide d'une râpe à bois après avoir éliminé l'oxyde qui entoure les lingots avec du papier de verre et conservé sous argon. Le lanthane (La) et le Cérium (Ce) sont râpés dans les mêmes conditions que le mischmétal, par contre, ils sont utilisés immédiatement.

Pour le calcul des nombres de moles, nous considérerons que le mischmétal (mélange de Ce, La, Pr, Nd) a une « masse molaire moyenne » de 140 g.mol⁻¹.

¹⁵¹ Still W. C. ; Khan M. ; Mitra A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.

I.4. Solvants

Le tétrahydrofurane (THF) et l'éther sont distillés sous matelas d'argon sur benzophénone-sodium, puis prélevés sous courant d'argon et utilisés après dégazage par barbotage à l'argon dans les heures qui suivent les prélèvements.

Le dichlorométhane, le toluène et l'hexane sont distillés sous matelas d'argon sur hydrure de calcium puis prélevés et utilisés dans les mêmes conditions que décrites précédemment.

I.5. Conditions opératoires

Les réactions sont effectuées en **tube de Schlenck** : la verrerie est systématiquement stockée à l'étuve pendant au moins une nuit. Avant la réaction, les tubes de Schlenck sont remplis d'argon à l'aide d'une rampe à vide et les réactifs sont additionnés soit à l'aide d'une seringue ou d'une microseringue, préalablement purgée à l'argon (dilués dans quelques millimètres de THF pour les solides et les réactifs d'isomérisation).

II. Préparation du diiodure de samarium

La solution de diiodure de samarium dans le tétrahydrofurane est préparée selon la méthode mise au point au Laboratoire de Synthèse Asymétrique.

Le samarium métallique fraîchement râpé (1,9 g, 12 mmol) est placé dans un tube de Schlenck sous argon et laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Quelques millilitres d'une solution décimolaire de diiodoéthane (2,82 g, 10 mmol) dans le THF (100 mL) sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une canule sous agitation vigoureuse, de façon à recouvrir le métal. La réaction démarre avec un léger échauffement de la solution, la coloration bleu nuit apparaît immédiatement et un dégagement d'éthylène peut être observé en utilisant un bulleur. Lorsque le milieu réactionnel est revenu à température ambiante, la solution de diiodoéthane est ajoutée au goutte à goutte, puis l'agitation est maintenue pendant une heure. La solution bleue de diiodure de samarium de concentration 10^{-1} mol.L⁻¹ peut être conservée sous atmosphère d'argon en présence de l'excès de samarium métallique pendant au moins deux semaines.

III. Isomérisation d'alcènes terminaux catalysée par des systèmes associant lanthanides et trichlorures hydratés de métaux de transition

III.1 Isomérisation par les systèmes de type : trichlorure de métal hydraté / diiodure de samarium

Dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le complexe de métal de transition ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 15 mg, 0,05 mmol ; $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 17,5 mg, 0,05 mmol ; $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 39 mg, 0,15 mmol), et une solution de diiodure de samarium 10^{-1} M (avec $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 2,2 mL, 0,225 mmol ; avec $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 10 mL, 1 mmol). Le milieu réactionnel est mis sous agitation lente. Une fois que le milieu ne présente plus la coloration bleue nuit du SmI_2 , mais est de couleur brun foncé, l'alcène (2 mmol) dilué dans le THF (5 mL) est additionné. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant la durée de l'isomérisation.

III.2 Isomérisation par les systèmes de type : trichlorure de métal hydraté / Lanthanide métallique

Dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (15 mg, 0,05 mmol) et le lanthanide fraîchement râpé (mischmétal et La : 10,5 mg, 0,075 mmol ; Sm : 22,5 mg, 0,15 mmol ; Gd : 23,6 mg, 0,15 mmol), puis l'alcène (2 mmol) dilué dans le THF (7 mL) est additionné. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant la durée de l'isomérisation.

III.3. Traitement des réactions d'isomérisation

III.3.1. Lorsque le métal de transition est le rhodium ou l'iridium

Le mélange réactionnel est dilué par de l'éther. Il est ensuite lavé successivement par une solution de thiosulfate de sodium 1 M et une solution saturée de chlorure de sodium, puis séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par filtration sur célite.

III.3.2. Lorsque le métal de transition est le ruthénium

Le mélange réactionnel est dilué par de l'éther. Il est ensuite lavé successivement par une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M, une solution de thiosulfate de sodium 1 M et une solution saturée de chlorure de sodium. Il est ensuite filtré sur papier filtre puis séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut purifié par filtration sur célite. Il est à noter que l'élimination des sels n'est pas toujours totale.

III.4. Données spectrales des produits

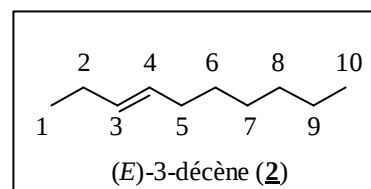
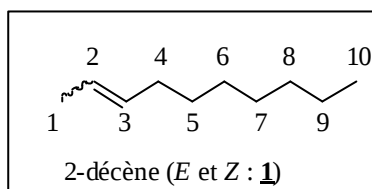
III.4.1. Alcènes aliphatiques : exemple des isomères du 1-décène

2-Décènes (*E* et *Z* : 1)

+ (*E*)-3-Décène (2)

C₁₀H₂₀, M = 140,

huile incolore



Nous allons prendre l'exemple de l'isomérisation du 1-décène, pour expliquer la manière dont ont été déterminés les isomères, produits de réaction.

Les produits de la réaction d'isomérisation ont été dans un premier temps séparés par CPG. Nous avons obtenu quatre pics, en proportion et dans l'ordre d'élution suivant : P1 : 2%, P2 : 8%, P3 : 59%, P4 : 31%.

Le pic P1 correspond à l'alcène de départ (référence établie), ce qui est confirmé par la RMN ¹H, où les pics des trois H éthyléniques ne figurent plus. A la place nous avons un signal de forme multiplet qui intègre 2H à 5,40 ppm. Seuls les produits des pics P3 et P4 sont visibles en RMN.

La RMN ¹H (360 MHz) nous a permis de déterminer que les isomères obtenus (P3 et P4) sont des 2-décènes, grâce au deux doublets des trois hydrogènes C(1)H dans les molécules *Z* et *E*. Les analyses TOCSY ¹H-¹H ont confirmé que ces doublets étaient corrélés avec le signal des 2H dans la région des éthyléniques et ainsi, nous avons déduit le motif : (CH₃-CH=).

Avec la RMN ¹³C (90MHz), nous avons 4 pics dans la région des carbones sp², qui correspondent aux deux carbones sp² du (*E*)-2-décène, et aux deux de l'isomère *Z*. Les carbones des alcènes *E* sont généralement plus déblindés que ceux des alcènes *Z* et en corrélation avec les proportions CPG des deux composés, nous avons pu attribuer les 4 pics des carbones au 2-décène *Z* ou *E*. Nous avons attribuer chacun des doublets des C(1)H à

chaque isomère par des corrélations ^1H - ^{13}C . Le doublet qui correspond à la plus grande intégration est celui de l'isomère *E*. En CPG, le pic P3 est celui du (*E*)-2-décène, le pic P4 celui du (*Z*)-2-décène.

Le pic P2 n'a pas pu être déterminé dans cette réaction. La première fois que nous avons pu le mettre en évidence, la proportion des pics en CPG était la suivante : P1 : 0% ; P2 : 29% ; P3 : 57% ; P4 : 14%. Nous avons alors procédé par des analyses RMN (360 MHz). Les analyses ont montré un triplet à 0,89 ppm, qui est seulement (ce qui implique que se sont des CH_3 de fin de chaîne) corrélé avec les pics des CH_2 , qui eux même sont corrélés avec les H portés par les carbones de la doubles liaisons.

Avec les analyses HMBC ^1H - ^{13}C , nous avons pu voir une corrélation longue distance (3J) entre le triplet à 0,89 ppm et un carbone qui sort dans la zone des éthyléniques, preuve de la présence d'un motif « $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=}$ » qui correspondrait au 3-décène. Nous obtenons seulement un seul isomère du 3-décène qui semble se former à partir des 2-décènes. Nous avons supposé qu'il s'agissait du 3-décène *E*, plus stable thermodynamiquement que le *Z*.

RMN ^1H (360 MHz, CDCl_3) d (ppm) :

2-décènes (*Z* + *E* : 1) : 5,33 (2H, m, C(2) H_1 et C(3) H_1) ; 1,90 (2H, m, C(4) H_2) ; 1,56 (3H, d, C(1) H_3 : 2-*E*, $J_{1-2} = 4,4$ Hz) ; 1,53 (3H, d, C(1) H_3 : 2-*Z*, $J_{1-2} = 4,8$ Hz) ; 1,19 (10H, m, C(5) H_2 à C(9) H_2) ; 0,81 (3H, t, C(10) H_3 , $J_{10-9} = 5,9$ Hz).

(*E*)-3-décène (2) : 5,33 (2H, m, C(3) H_1 et C(4) H_1) ; 1,90 (4H, m, 2 C(2) H_2 et 2 C(5) H_2) ; 1,19 (8H, m, C(6) H_2 à C(9) H_2) ; 0,89 (3H, t, C(1) H_3 , $J_{1-2} = 6,9$ Hz) ; 0,81 (3H, t, C(10) H_3 , $J_{10-9} = 5,9$ Hz).

RMN ^{13}C (90 MHz, CDCl_3) d (ppm) :

2-décènes (*Z* + *E* : 1) : 132,1 (C(3) : 2-*E*) ; 131,3 (C(3) : 2-*Z*) ; 124,9 (C(2) : 2-*E*) ; 124,0 (C(2) : 2-*Z*) ; 33,0 (C(4) : 2-*E*) ; 32,3 (C(8)) ; 30,0 ; 29,6 ; 29,5 ; (C(5), C(6), C(7)) ; 23,1 (C(9)) ; 18,1 (C(1) : 2-*E*) ; 14,5 (C(10)) ; 12,8 (C(1) : 2-*Z*).

***E*-3-décène 2** : 132,2 (C(4) : 3-*E*) ; 129,8 (C(3) : 3-*E*) ; 32,2 ; 31,8 (C(5), C(8)) ; 29,8 ; 29,3 (C(6), C(7)) ; 27,3 (C(2)) ; 26,0 (C(9)) ; 14,5 (C(19) et C(1)).

IR (cuve NaCl , CHCl_3) ν_{max} : 3017 (=CH) ; 2959 (CH_3) ; 2926 (CH_2) ; 1655 (C=C *E*) ; 1639 (C=C *Z*)

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 140 (68) ; 70 (56) ; 55 (100)

Dans la suite de cette partie, seuls les données spectrales des isomères *E* obtenus sont décrites puisqu'ils sont obtenus majoritairement dans tous les cas.

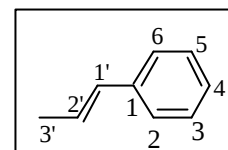
III.4.2. Les dérivés d'allylbenzènes

Les rendements indiqués sont les meilleurs rendements des produits de réactions avec les systèmes catalytiques correspondants, comprenant 1 à 3% d'alcène terminal de départ, 2 à 10% de l'isomère *cis*, et 86 à 98% de l'isomère *trans* décrit.

(*E*)-1-prop-2'-énylbenzène 3

C₉H₁₀, M = 118

huile jaune



RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,07 à 7,28 (5 H, m, Ar) ; 6,33 (1H, m, C(1')H₁) ; 6,16 (1H, dq, C(2')H₁, $J_{2'-3'} = 15,8$ Hz, $J_{2'-1'} = 6,3$ Hz) ; 1,80 (3H, dd, C(3')H₃, $J_{1'-2'} = 6,3$ Hz, $J_{1'-3'} = 1,3$ Hz).

RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃) : 137,9 (C(1)) ; 131,0 (C(1')) ; 128,4 (C(2) et C(6)) ; 126,7 (C(4)) ; 125,8 (C(3) et C(5)) ; 123,4 (C(2')) ; 18,4 (C(3')).

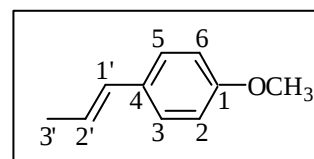
IR (cuve NaCl, CHCl₃) $\nu_{\max}$: 3028 (=CH_{ar}) ; 3041 (=CH) ; 2979 (CH₃) ; 1656 (C=C) ; 1598-1510 (C=C_{ar}).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 118 (79) ; 117 (100) ; 115 (69) ; 91 (40) ; 77 (10).

(*E*)-1-méthoxy-4-prop-2'-énylbenzène 4

C₁₀H₁₂O, M = 148

huile jaune



RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,19 (2H, d, C(3)H₁ et C(5)H₁, $J_{3-2} = J_{5-6} = 7,3$ Hz) ; 6,78 (2H, d, C(2)H₁ et C(6)H₁, $J_{6-5} = J_{2-3} = 7,3$ Hz) ; 6,27 (1H, m, C(1')H₁) ; 6,02 (1H, dq, C(2')H₁, $J_{2'-1'} = 15,8$ Hz, $J_{2'-3'} = 6,6$ Hz) ; 3,78 (3H, s, C(1)OCH₃) ; 1,78 (3H, dd, C(3')H₃, $J_{3'-2'} = 6,3$ Hz, $J_{3'-1'} = 1,6$ Hz).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 158,8 (C(1)) ; 130,9 (C(4)) ; 130,6 (C(1')) ; 127,0 (C(3) et C(5)) ; 123,4 (C(2')) ; 114,0 (C(2) et C(6)) ; 55,2 (COCH₃) ; 18,5 (C(3')).

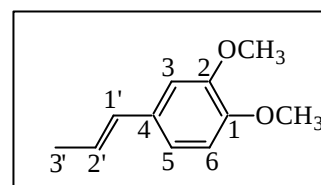
IR (cuve NaCl, CHCl₃) $\nu_{\max}$: 3021 (=CH_{ar}) ; 3016 (=CH) ; 2963 (CH₃) ; 1656 (C=C) ; 1608-1510 (C=C_{ar}).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 148 (100) ; 147 (59) ; 121 (26) ; 117 (31) ; 77 (17).

(E)-1,2-Diméthoxy-4-prop-2'-énylbenzène 6

C₁₁H₁₄O₂, M = 178

huile jaune



RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 6,82-6,70 (3H, m, Ar) ; 6,27 (1H, m, C(1')H₁) ; 6,03 (1H, dq, C(2')H₁, $J_{2'-1'} = 15,8$ Hz, $J_{2'-3'} = 6,6$ Hz) ; 3,82 (3H, s, C(2)OCH₃) ; 3,80 (3H, s, C(1)OCH₃) ; 1,78 (3H, dd, C(3')H₃, $J_{3'-2'} = 6,6$ Hz, $J_{3'-1'} = 1,6$ Hz).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 148,8 et 148,0 (C(1) et C(6)) ; 130,9 (C(4)) ; 130,4 (C(1')) ; 123,5 (C(2')) ; 118,4 (C(3)) ; 111,0 (C(2)) ; 108,3 (C(5)) ; 55,6 et 55,5 (2 OCH₃) ; 18,1 (C(3')).

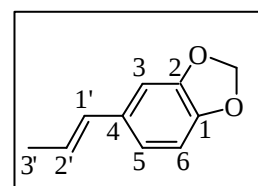
IR (cuve NaCl, CHCl₃) $\nu_{\max}$: 3021 (=CH_{ar}) ; 3017 (=CH) ; 2962 (CH₃) ; 1654 (C=C) ; 1604-1514 (C=C_{ar}).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 178 (100) ; 163 (31) ; 147 (35) ; 107 (26) ; 91 (29) ; 77(13).

(E)-1,2-cathécol-4-prop-2'-énylbenzène 7

C₁₀H₁₀O₂, M = 162

huile incolore



RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 6,80 (1H, m, C(6)H₁) ; 6,65 (1H, m, C(5)H₁) ; 6,23 (1H, m, C(1')H₁) ; 5,98 (1H, dq, C(2')H₁, $J_{2'-1'} = 15,8$ Hz, $J_{2'-3'} = 6,3$ Hz) ; 5,85 (2H, s, CH₂) ; 1,77 (3H, dd, C(3')H₃, $J_{3'-2'} = 6,6$ Hz, $J_{3'-1'} = 1,6$ Hz).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 148,0 et 146,6 (C(6) et C(1)) ; 132,6 (C(4)) ; 130,7 (C(3')) ; 123,9 (C(2')) ; 120,1 (C(3)) ; 108,2 (C(2)) ; 105,4 (C(5)) ; 100,9 (CH₂) ; 18,1 (C(3')).

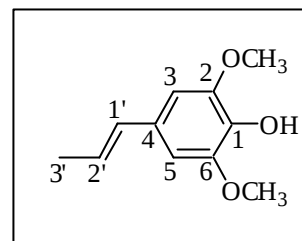
IR (cuve NaCl, CHCl_3) ν_{max} : 3019 ($=\text{CH}_{\text{ar}}$) ; 3011 ($=\text{CH}$) ; 2978 (HCsp^3) ; 1639 ($\text{C}=\text{C}$) ; 1607-1504 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 162 (100) ; 131 (44) ; 104 (37) ; 77 (27).

(E)-2,6-Diméthoxy-4-prop-2'-énylphénol 8

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, $M = 194,2$

huile rouge orangé



RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 6,44 (2H, s, $\text{C}(3)\text{H}_1$ et $\text{C}(5)\text{H}_1$) ; 6,21 (1H, m, $\text{C}(1')\text{H}_1$) ; 5,97 (1H, m, $\text{C}(2')\text{H}_1$) ; 5,82 (1H, s, OH) ; 3,70 (6H, s, $\text{C}(2)\text{OCH}_3$ et $\text{C}(6)\text{OCH}_3$) ; 1,76 (3H, d, $\text{C}(3')\text{H}_3$, $J_{3'-2'} = 6,6$ Hz).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 146,7 ($\text{C}(1)$ et $\text{C}(6)$) ; 133,8 ($\text{C}(4)$) ; 130,6 ($\text{C}(1')$) ; 129,1 ($\text{C}(1)$) ; 123,2 ($\text{C}(2')$) ; 102, ($\text{C}(3)$ et $\text{C}(5)$), 55,8 (3 $\text{C}(2)\text{OCH}_3$ et 3 $\text{C}(6)\text{OCH}_3$) ; 17,9 ($\text{C}(3')$).

IR (cuve NaCl, CHCl_3) ν_{max} : 3540 (OH) ; 3021 ($=\text{CH}_{\text{ar}}$) ; 3012 ($=\text{CH}$) ; 2960 (CH_3) ; 1651 ($\text{C}=\text{C}$) ; 1618-1517 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 194 (100) ; 131 (16) ; 119 (18) ; 91 (22).

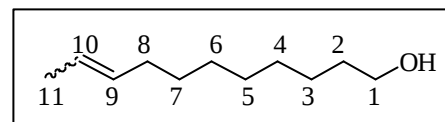
III.4.3. Les alcènes linéaires fonctionnalisés

Les composés décrits sont des mélanges d'isomères *Z* et *E*. Les rendements indiqués sont les rendements des produits de réactions avec les systèmes catalytiques correspondants. Ils comprennent 1 à 6% (sauf dans le cas de l'acide où la conversion n'est que de 57,5%) d'alcène terminal de départ, les 2-alcènes *Z* et *E*, et parfois 1 à 8% d'autres isomères. Dans tous les cas le composé 2-*E* est majoritaire.

9-Undécène-1-ol 10

$C_{11}H_{22}O$, $M = 170$

huile jaune



RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 5,34 (2H, m, $C(9)H_1$ et $C(10)H_1$: *Z* et *E*) ; 3,57 (2H, t, $C(1)H_2$, $J_{2-1} = 6,6$ Hz) ; 1,93 (2H, m, $C(8)H_2$: *Z* et *E*) ; 1,52 (3H, m, $C(11)H_3$) ; 1,24 (12H, m, $C(2)H_2$ à $C(7)H_2$).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 131,9 ($C(9)$: *E*) ; 131,6 ($C(9)$: *Z*) ; 124,5 ($C(10)$: *E*) ; 123,6 ($C(10)$: *Z*) ; 62,6 ($C(1)$) ; 32,7 ($C(2)$) ; 32,6 ($C(8)$: *E*) ; 29,7 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,2 ($C(7)$, $C(6)$, $C(5)$, $C(4)$) ; 27,0 ($C(4)$: *Z*) ; 25,8 ($C(3)$) ; 17,8 ($C(11)$: *E*) ; 12,7 ($C(11)$: *Z*).

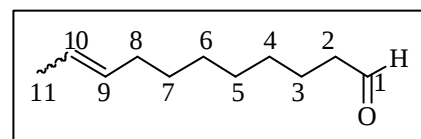
IR (cuve NaCl, $CHCl_3$) ν_{max} : 3364 (OH) ; 3022 (=CH) ; 2989 (CH_3) ; 2931 (CH_2) ; 1654 ($C=C$: *E*) ; 1638 ($C=C$ *Z*).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 152 (6) ; 95 (38) ; 81 (75) ; 68 (87) ; 55 (100).

9-Undécèneal 12

$C_{11}H_{20}O$, $M = 168$

huile orange



RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 9,67 (1H, s, $C(1)H_1$) ; 5,32 (2H, m, $C(9)H_1$ et $C(10)H_1$: *Z* et *E*) ; 2,33 (2H, m, $C(2)H_2$) ; 1,88 (2H, m, $C(8)H_2$: *Z* et *E*) ; 1,52 (3H, m, $C(11)H_3$) ; 1,23 (10H, m, $C(3)H_2$ à $C(7)H_2$).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 202,5 ($C(1)$) ; 131,4 ($C(9)$: *E*) ; 130,6 ($C(9)$: *Z*) ; 124,5 ($C(10)$: *E*) ; 123,6 ($C(10)$: *Z*) ; 43,8 ($C(2)$) ; 32,5 ($C(8)$: *E*) ; 29,4 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,0 ($C(7)$, $C(6)$, $C(5)$, $C(4)$) ; 26,7 ($C(8)$: *Z*) ; 22,0 ($C(3)$) ; 17,8 ($C(11)$: *E*) ; 12,6 ($C(11)$: *Z*).

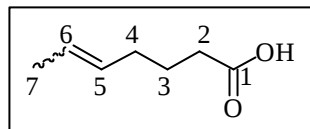
IR (cuve NaCl, $CHCl_3$) ν_{max} : 3020 (=CH) ; 2975 (CH_3) ; 2930 (CH_2) ; 1721 ($C=O$) ; 1655 ($C=C$ *E*) ; 1634 ($C=C$ *Z*).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 150 (22) ; 82 (41) ; 69 (44) ; 67 (59) ; 55 (100).

Acide 5-hepténoïque 13

$C_7H_{12}O_2$, $M = 128$

huile jaune



RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 10,50 (1H, s, O-H) ; 5,33 (2H, m, $C(5)H_1$ et $C(6)H_1$: Z et E) ; 2,26 (2H, m, $C(2)H_2$) ; 1,96 (2H, m, $C(4)H_2$: Z et E) ; 1,62 (3H, m, $C(7)H_3$) ; 1,43 (2H, m, $C(3)H_2$)

RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 180,4 ($C(1)$) ; 130,0 ($C(5)$: E) ; 129,1 ($C(5)$: Z) ; 126,0 ($C(6)$: E) ; 125,1 ($C(6)$: Z) ; 33,1 ($C(2)$) ; 31,8 ($C(4)$: E) ; 26,0 ($C(4)$: Z) ; 24,4 ($C(3)$) ; 17,8 ($C(7)$: E) ; 12,7 ($C(7)$: Z).

IR (cuve NaCl, $CHCl_3$) ν_{max} : 3077 (O-H) ; 3017 ($=CH$) ; 2955 (CH_3) ; 2941 (CH_2) ; 1708 ($C=O$) ; 1655 ($C=C$ E) ; 1640 ($C=C$ Z).

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 110 (40) ; 82 (24) ; 68 (100) ; 60 (40) ; 41 (45).

IV. Allylations de composés carbonylés par des esters allyliques induites par le système Mischmétal/[SmI₂/Pd(0)_(cat.)]_(cat.)

IV.1. Protocoles expérimentales

Procédure de Barbier catalytique : dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le mischmétal (700 mg, 5 mmol), du palladium triphénylphosphine (115 mg, 0,1 mmol) et une solution de diiodure de samarium 10⁻¹ M (7 mL, 0,7 mmol). Le milieu réactionnel est placé sous agitation magnétique vigoureuse, puis le dérivé allylique (4 mmol) et la cétone (4 mmol) dilués dans le tétrahydrofurane (7 mL) sont ajoutés simultanément en 3 heures au pousse-seringue à température ambiante. A la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation 12 heures.

Procédure de Barbier stœchiométrique : dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le palladium triphénylphosphine (23,4 mg, 0,02 mmol) et une solution de diiodure de samarium 10⁻¹ M (44 mL, 4,4 mmol). Le milieu réactionnel est placé sous agitation magnétique vigoureuse, puis le dérivé allylique (2 mmol) et la cétone (2 mmol) dilués dans le tétrahydrofurane (7 mL) sont ajoutés simultanément en 3 heures au pousse-seringue à température ambiante. A la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation 12 heures.

Procédure de Grignard catalytique : dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le mischmétal (700 mg, 5 mmol) et une solution de diiodure de samarium 10⁻¹ M (7 mL, 0,7 mmol). Le milieu réactionnel est placé sous agitation magnétique vigoureuse puis les réactifs sont additionnés successivement au pousse-seringue à température ambiante : le dérivé allylique (4 mmol) dilué dans le THF (7 mL) est tout d'abord ajouté en 3 heures, puis rapidement la cétone (4 mmol) diluée dans le THF (5 mL) est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation pendant toute la nuit.

IV.2. Traitements

Traitement des réactions réalisées via les procédures de type Barbier : le mélange réactionnel est dilué par de l'éther (15 mL) et hydrolysé par de l'acide chlorhydrique 1 M (15 mL pour les procédures catalytiques et 5 mL pour les stœchiométriques). Après obtention

de deux phases limpides, la phase aqueuse est saturée en chlorure de sodium et extraite par trois fois à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées successivement par une solution de thiosulfate de sodium 1 M et une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice.

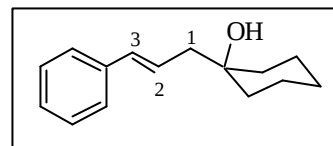
Traitement des réactions réalisées via la procédure de Grignard : le mélange réactionnel est dilué par de l'éther (15 mL) et hydrolysé par de l'acide chlorhydrique 1 M (15 mL). Après obtention de deux phases limpides, la phase aqueuse est saturée en chlorure de sodium et extraite par trois fois à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées successivement par une solution de thiosulfate de sodium 1 M et une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice.

IV.3. Données spectrales des produits

***E*-1-(3-Phénylpro-2-ènyl)-cyclohexanol 15a**

C₁₅H₂₀O, M = 216

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de Barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [98/2].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 36% ; Phosphate de cinnamyle : 40,5% ; Carbonate de cinnamyle : 34,6%.

Conditions opératoires : procédure de Barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), cyclohexanone (0,196 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [98/2].

Rendement : 54,5%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,28 (5H, m, Ph) ; 6,45 (1H, d, C(3)H₁, J₃₋₂ = 16 Hz) ; 6,30 (1H, dt, C(2)H₁, J₂₋₃ = 16 Hz, J₁₋₂ = 7 Hz) ; 2,35 (2H, d, C(1)H₂, J₁₋₂ = 7 Hz) ; 1,80-1,10 (11H, m, OH et 5 CH₂ du cycle).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 137,2 (C_{quat}) ; 133,2 ; 128,3 ; 126,3 ; 125,9 ; 125,4 ; 71,3 (C_{quat} du cycle) ; 45,7 (C(1)) ; 27,2 ; 25,6 ; 22,0.

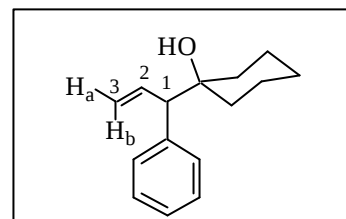
IR (CaF₂, film liquide) ν_{max} : 3482 (OH) ; 3084-3064 (=CH) ; 3029 (=CH ar) ; 2929 (CH₂) ; 1600 (ν_{CHar}, noyau) ; 1545 ; 1495 ; 1452.

SM/IE (basse résolution) m/z (intensité) : 198 (92, M-18) ; 169 (41) ; 156 (46) ; 155 (55) ; 141 (60) ; 129 (61) ; 118 (100) ; 117 (71) ; 99 (84) ; 81 (75) ; 79 (53).

1-(1-Phénylpro-2-ènyl)-cyclohexanol 16a

$C_{15}H_{20}O$, $M = 216$

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [98/2].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 32% ; Phosphate de cinnamyle : 22,5% ; Carbonate de cinnamyle : 27,6%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), cyclohexanone (0,196 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [98/2].

Rendement : 19,5%.

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 7,29 (5H, m, Ph) ; 6,32 (1H, dt, $C(2)H_1$, $J_{2-3a} = 17$ Hz, $J_{2-3b} = 10$ Hz, $J_{1-2} = 10$ Hz) ; 5,17 (1H, dd, $C(3)H_b$, $J_{3a-3b} = 2$ Hz, $J_{2-3b} = 10$ Hz) ; 5,08 (1H, dd, $C(3)H_a$, $J_{2-3a} = 17$ Hz, $J_{3a-3b} = 2$ Hz) ; 3,25 (2H, d, $C(1)H_2$, $J_{1-2} = 10$ Hz) ; 1,70-1,10 (11H, m, OH et 5 CH_2 du cycle).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 140,8 (C_{quat}) ; 137,6 ; 128,3 ; 128,1 ; 126,4 ; 117,2 ($C(3)$) ; 72,5 (C_{quat} du cycle) ; 60,9 ($C(1)$) ; 35,7 ; 35,4 ; 25,6 ; 21,7.

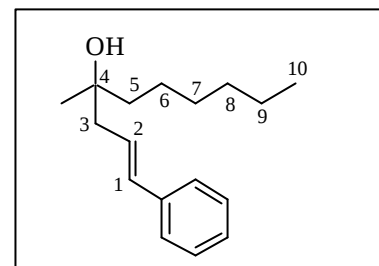
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3588 ; 3500 (OH) ; 3078 (=CH) ; 3028 (=CH ar) ; 2944 (CH_2 , ν_{as}) ; 2671 ; 2389 ; 1946 ; 1833 ; 1712 (Ph monosubstitué) ; 1636 ; 1601 (ν_{CHar} , noyau).

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 198 (64, M-18) ; 169 (43) ; 155 (49) ; 141 (52) ; 129 (49) ; 118 (100) ; 117 (94) ; 116 (56) ; 115 (89) ; 99 (82) ; 81 (96) ; 55 (72) ; 41 (43).

***E*-4-Méthyl-1-phényl-dec-1-èn-4-ol 15c**

C₁₇H₂₆O, M=246

huile jaune



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 18% ; Phosphate de cinnamyle : 10,4% ; Carbonate de cinnamyle : 12,3%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), 2-octanone (0,256 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendement : 59%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,28 (5H, m, Ph) ; 6,45 (1H, d, C(1)H₁, J₁₋₂ = 16 Hz) ; 6,26 (1H, dt, C(2)H₁, J₁₋₂ = 16 Hz, J₂₋₃ = 7,5 Hz) ; 2,36 (2H, d, C(3)H₂, J₂₋₃ = 7,5 Hz) ; 1,58 (1H, s, OH) ; 1,55-1,22 (10H, m, C(5)H₂ à C(9)H₂) ; 1,20 (3H, s, C(4)CH₃) ; 0,89 (3H, t, C(10)H₃).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 137,2 (C_{quat}) ; 133,0 ; 128,2 ; 126,9 ; 125,9 ; 125,8 ; 72,5 (C(4)) ; 45,3 (C(3)) ; 41,8 (C(5)) ; 31,7 ; 29,7 ; 26,6 (C(4)CH₃) ; 23,6 ; 22,4 ; 13,9 (C(10)).

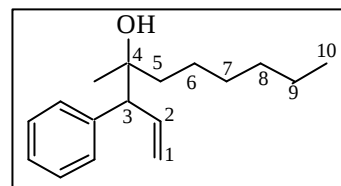
IR (CaF₂, film liquide) ν_{max} : 3391 (OH) ; 3079 (=CH) ; 3060 ; 3027 (=CH ar) ; 2955 (CH₃) ; 2931 (CH₂) ; 1941 ; 1871 ; 1801 (Ph monosubstitué) ; 1599 (ν_{CH}, noyau) ; 1496 ; 1466 ; 1376.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 118 (100, PhC₃H₄H⁺) ; 91 (9) ; 69 (10) ; 43 (20).

4-Méthyl-3-phényldec-1-èn-4-ol 16c

C₁₇H₂₆O, M=246

huile jaune



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 11% ; Phosphate de cinnamyle : 7,6% ; Carbonate de cinnamyle : 6,6%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), 2-octanone (0,256 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendement : 19%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,30 (5H, m, Ph) ; 6,30 (1H, m, C(2)H₁) ; 5,13 (2H, m, C(1)H₂) ; 3,32 et 3,38 (1H, 2d, C(3)H₁, J₂₋₃ = 9 Hz) ; 1,60-1,20 (11H, m, OH et C(5)H₂ à C(9)H₂) ; 1,15 et 1,05 (3H, 2s, C(4)CH₃) ; 0,88 et 0,86 (3H, 2t, C(10)H₃).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 141,2 et 141,0 (C_{quat}) ; 137,9 et 137,8 ; 128,2 ; 129,2 et 129,1 ; 128,0 ; 126,4 ; 117,2 et 117,1 (C(1)) ; 73,8 (C(4)) ; 60,1 (C(3)) ; 40,2 et 40,1 (C(5)) ; 31,7 ; 29,8 et 29,7 ; 24,8 et 24,5 (C(4)CH₃) ; 23,5 et 23,4 ; 22,5 ; 13,9 (C(10)).

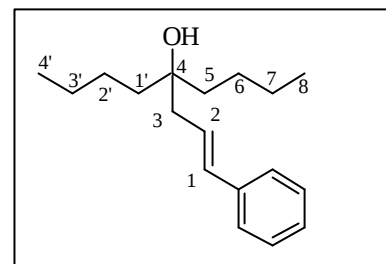
IR (CaF₂, film liquide) ν_{max} : 3545-3468 (OH) ; 3076 (=CH) ; 3028 (=CH_{ar}) ; 2928 (CH₂, ν_{as}) ; 2859 (CH₂, ν_s) ; 1945 ; 1871 ; 1819 (Ph monosubstitué) ; 1601 (ν_{CH ar}, noyau) ; 1492 ; 1454 ; 1377.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 129 (38, C₈H₁₇O⁺) ; 118 (100) ; 117 (37, C₉H₉⁺) ; 91 (18) ; 69 (48) ; 43 (80).

E-4-Butyl-1-phényl-oct-1-èn-4-ol 15d

C₁₈H₂₈O, M=260

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 18,5%; Phosphate de cinnamyle : 28,3%; Carbonate de cinnamyle : 27,4%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendement : 30,2%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,40 (5H, m, Ph) ; 6,46 (1H, d, C(1)H₁, J_{1-2} = 16 Hz) ; 6,22 (1H, m, C(2)H₁, J_{1-2} = 16 Hz) ; 2,40 (2H, d, C(3)H₂, J_{2-3} = 7,5 Hz) ; 1,58 (1H, s, OH) ; 1,60-1,10 (12H, m, C(5)H₂, C(6)H₂, C(7)H₂, C(1')H₂, C(2')H₂, C(3')H₂) ; 0,89 (6H, m, C(8)H₃, C(4')H₃).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 137,6 (C quat) ; 133,6 (C(2)) ; 128,7 ; 128,5 ; 127,4 ; 126,3 ; 125,9 ; 74,70 (C(4)) ; 43,3 (C(3)) ; 39,2 ; 25,9 ; 23,5 ; 14,4 (C(8), C(4')).

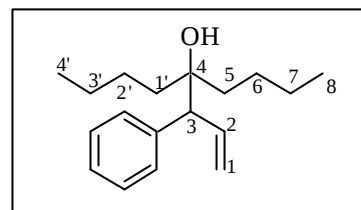
IR (CaF₂, film liquide) $\nu_{\max}$: 3451 (OH) ; 3070 (=CH) ; 3059 ; 3025 (=CH ar) ; 2952 (CH₃) ; 2924 (CH₂) ; 2868 ; 1941 ; 1871 ; 1801 (Ph monosubstitué) ; 1599 (ν_{CH} , noyau) ; 1494 ; 1454 ; 1379.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 242 (25, M-18) ; 143 (100) ; 118 (40) ; 91 (55) ; 69 (40) ; 57 (39).

4-Butyl-3-phényl-oct-1-èn-4-ol 16d

C₁₈H₂₈O, M=260

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 51%; Phosphate de cinnamyle : 48,7% ; Carbonate de cinnamyle : 45,6%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,386 g, 2 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendement : 37,7%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,40 (5H, m, Ph) ; 6,30 (1H, m, C(2)H₁) ; 5,10 (2H, m, C(1)H₂) ; 3,35 (1H, d, C(3)H₁, J₂₋₃ = 9,7 Hz) ; 1,60-1,50 (5H, m, OH et C(5)H₂, C(1')H₂) ; 1,40-1,10 (8H, m, C(6)H₂, C(7)H₂, C(2')H₂, C(3')H₂) ; 0,90 (6H, m, C(8)H₃, C(4')H₃).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 141,6 (C_{quat}) ; 138,3 (C(2)) ; 129,3 ; 128,4 ; 126,6 ; 116,9 (C(1)) ; 75,8 (C(4)) ; 58,2 (C(3)) ; 31,9 et 31,4 ; 25,6 et 25,0 ; 20,8 ; 18,5 ; 9,4 et 9,3 (C(8) et C(4')).

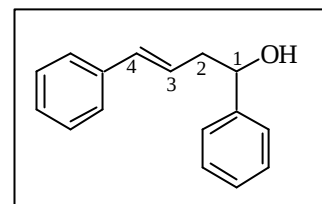
IR (CaF₂, film liquide) ν_{max} : 3572 (OH) ; 3058 (=CH) ; 3028 (=CH ar) ; 2946 (CH₂, ν_{as}) ; 2862 (CH₂, ν_s) ; 1945 ; 1871 ; 1819 (Ph monosubstitué) ; 1601 (ν_{CH ar}, noyau) ; 1499 ; 1451 ; 1376 .

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 242 (5, M-18) ; 143 (60) ; 118 (40) ; 85 (80) ; 57 (100).

***E*-1,4-Diphénylbut-3-èn-1-ol 15e**

C₁₆H₁₆O, M=224

huile jaune



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 29,75% ; Phosphate d'allyle: 21,6% ; Carbonate d'allyle: 35%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 7,30 (10H, m, 2Ph) ; 6,50 (1H, d, C(4)H₁, J_{3-4} = 16 Hz) ; 6,20 (1H, m, C(3)H₁, J_{3-4} = 16 Hz) ; 4,83 (1H, dt, C(1)H₁, J_{1-2} = 16 Hz, J_{1-OH} = 3 Hz) ; 2,65 (2H, t, C(2)H₂) ; 2,04 (1H, d, OH, J_{1-OH} = 3 Hz).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 143,8 (C_{quat}) ; 137,1 (C_{quat}) ; 133,0 (C(4)) ; 128,4 ; 128,1 ; 127,4 ; 127,1 ; 126,0 ; 125,8 ; 125,7 ; 73,6 (C(1)) ; 42,8 (C(2)).

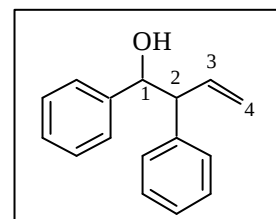
IR (CaF₂, film liquide) $\nu_{\max}$: 3372 (OH) ; 3081 (=CH) ; 3025 (=CH ar) ; 2896 (CH₂ ν_{as}) ; 1944 ; 1874 ; 1805 (Ph monosubstitué) ; 1600 ($\nu_{\text{CH ar}}$, noyau) ; 1545 ; 1490 ; 1448.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 206 (2; M-18) ; 118 (70, PhC₃H₄H⁺) ; 107 (70, PhCH₂O⁺) ; 91 (19) ; 79 (100) ; 77 (48, Ph⁺) ; 51 (23).

1,2-Diphénylbut-3-èn-1-ol 16e

C₁₆H₁₆O, M=224

huile jaune



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Acétate de cinnamyle (0,704 g 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Réactifs : Phosphate de cinnamyle (1,08 g, 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate de cinnamyle (0,772 g, 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate de cinnamyle : 21,25% ; Phosphate d'allyle: 18,3% ; Carbonate d'allyle: 19%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 7,20 (10H, m, 2 Ph) ; 6,34-5,80 (1H, 2m, C(3)H₁) ; 4,85 (2H, 2m, C(4)H₂) ; 4,69 (1H, d, C(1)H₁, $J_{1-2} = 7,6$ Hz) ; 3,50 (1H, m, C(2)H₁) ; 1,45 (1H, s, OH).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 141,8 (C_{quat}) ; 140,6 (C_{quat}) ; 137,8 (C(3)) ; 128,7 ; 128,6 ; 128,2 ; 128,0 ; 127,8 ; 127,7 ; 127,3 ; 127,0 ; 126,6 ; 126,5 ; 118,3 (C(4)) ; 77,4 (C(1)) ; 59,0 (C(2)).

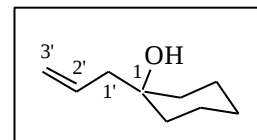
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3500 (OH) ; 3056-3031 (=CH) ; 2881 ; 1944 ; 1804 ; 1636 ; 1600 ; 1557 ; 1490 ; 1448 ; 1385 ; 1187 ; 1042 ; 921 ; 830.

MS (Cl, NH_3) : 242 (MNH_4^+).

1-Allylcyclohexanol **15f**

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, $M=140$

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4mmol), cyclohexanone (0,392 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendements : Acétate d'allyle: 43% ; Phosphate d'allyle: 47% ; Carbonate d'allyle: 34%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,233 g, 2mmol), cyclohexanone (0,196 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendement : Carbonate d'allyle : 27%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 5,90 (1H, m, $\text{C}(2')\text{H}$) ; 5,15 (2H, m, $\text{C}(3')\text{H}_2$) ; 2,20 (2H, d, $\text{C}(1')\text{H}_2$, $J_{2'-1'} = 7,6$ Hz) ; 1,62-1,25 (11H, m, OH et 5 CH_2 du cycle).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 134,1 ($\text{C}(2')$) ; 118,9 ($\text{C}(3')$) ; 71,0 ($\text{C}(1)$) ; 47,1 ($\text{C}(1')$) ; 37,7 ; 26,1 ; 22,54.

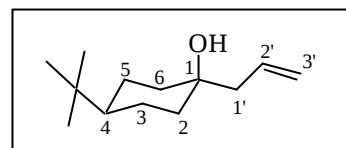
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3398 (OH) ; 3066 ($=\text{CH}$) ; 2924 (CH_2) ; 2857 (CH_2) ; 1706 ; 1638 ; 1443 ; 1281.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 122 (10, $\text{M}-18$) ; 99 (70, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}^+$) ; 81 (100, C_6H_9) ; 79 (30) ; 55 (55).

***Cis*-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol 15g**

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$, $\text{M}=196$

huile jaune



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle : [90/10].

Rendements : Acétate d'allyle: 34% ; Phosphate d'allyle: 33% ; Carbonate d'allyle : 19%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 5,82 (1H, m, $\text{C}(2')\text{H}_1$) ; 5,14 (2H, m, $\text{C}(3')\text{H}_2$) ; 2,18 (2H, d, $\text{C}(1')\text{H}_2$, $J_{1'-2'} = 7,8$ Hz) ; 2,10 (1H, s, OH) ; 1,68-1,59 (4H, m, $\text{C}(2)\text{H}_2$, $\text{C}(6)\text{H}_2$) ; 1,50-1,30 (4H, m, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(5)\text{H}_2$) ; 0,85 (9H, s, $t\text{-Bu}$).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 134,3 ($\text{C}(2')$) ; 118,7 ($\text{C}(3')$) ; 70,5 ($\text{C}(1)$) ; 48,9 ($\text{C}(1')$) ; 48,0 ($\text{C}(4)$) ; 37,7 ($\text{C}(2)$, $\text{C}(6)$) ; 32,7 (C_{quat} du $t\text{-Bu}$) ; 27,9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ; 22,7 ($\text{C}(3)$, $\text{C}(5)$).

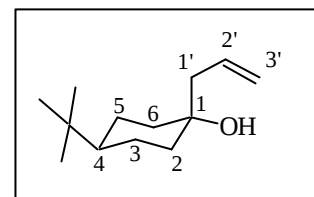
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3478 (OH) ; 3076 ($=\text{CH}$) ; 2872 ; 1834 ; 1728 ; 1636.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 156 (47) ; 137 (54) ; 95 (55) ; 81 (58) ; 79 (53) ; 69 (53) ; 67 (54) ; 57 (58) ; 55 (100) ; 43 (66) ; 41 (58).

Trans-1-allyl-4-tertbutylcyclohexanol 15h

C₁₃H₂₄O, M=196

cristaux blancs, p.f. = 45-48°C



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4 mmol), tertbutylcyclohexanone (0,618 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle : [90/10].

Rendements : Acétate d'allyle: 13% ; Phosphate d'allyle: 13% ; Carbonate d'allyle : 21%

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 5,82 (1H, m, C(2')H₁) ; 5,14 (2H, m, C(3')H₂) ; 2,30 (2H, d, C(1')H₂, $J_{a-b} = 7,3$ Hz) ; 2,10 (1H, s, OH) ; 1,68-1,59 (4H, m, C(2)H₂, C(6)H₂) ; 1,50-1,30 (4H, m, C(3)H₂, C(5)H₂) ; 0,86 (9H, s, *t*-Bu).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 133,6 (C(2')) ; 118,8 (C(3')) ; 71,6 (C(1)) ; 47,3 (C(1')) ; 40,8 (C(4)) ; 38,4 (C(2), C(6)) ; 32,2 (C_{quat} du *t*-Bu) ; 27,9 (C(CH₃)₃) ; 22,7 (C(3), C(5)).

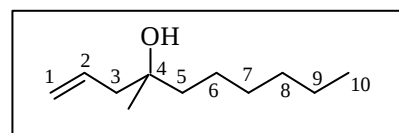
IR (CaF₂, film liquide) $\nu_{\max}$: 3611 (OH) ; 3070 (=CH) ; 2974 ; 2867 ; 1731 ; 1638 ; 1558 ; 1549 ; 1393 ; 1365.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 149 (100).

4-Méthyldéc-1-én-4-ol 15i

C₁₁H₂₂O, M=170

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4 mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4mmol), 2-octanone (0,512 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendements : Acétate d'allyle: 36% ; Phosphate d'allyle: 45% ; Carbonate d'allyle: 18%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,233 g, 2mmol), cyclohexanone (0,196 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendements : 52%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 5,90 (1H, m, $\text{C}(2)\text{H}_1$) ; 5,10 (2H, m, $\text{C}(1)\text{H}_2$) ; 2,2 (2H, d, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $J_{2-3} = 7,3$ Hz) ; 2,1 (1H, s, OH) ; 1,40 (10H, m, $\text{C}(5)\text{H}_2$ à $\text{C}(9)\text{H}_2$) ; 1,20 (3H, s, $\text{C}(4)\text{CH}_3$) ; 0,88 (3H, t, $\text{C}(10)\text{H}_3$).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 134,5 ($\text{C}(2)$) ; 118,9 ($\text{C}(1)$) ; 66,4 ($\text{C}(4)$) ; 46,5 ($\text{C}(3)$) ; 42,1 ($\text{C}(5)$) ; 32,1 ; 30,1 ; 26,9 (CH_3) ; 24,0 ; 22,9 ; 14,4 ($\text{C}(10)$).

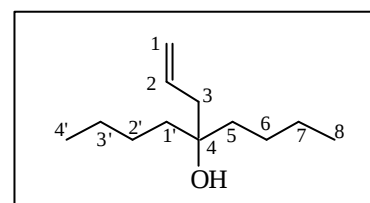
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3403 (OH) ; 3075 ($=\text{CH}$) ; 2957 (CH_2) ; 2928 ; 2858 (CH_2) ; 1711 ; 1640 ; 1463 ; 1372 ; 1261.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 152 (45, $\text{M}-18$) ; 123 (15) ; 113 (100) ; 95 (35) ; 43 (70).

4-Butyloct-1-én-4-ol **15j**

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, $\text{M}=184$

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4 mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4mmol), 5-Nonanone (0,568 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendements : Acétate d'allyle: 43% ; Phosphate d'allyle: 46% ; Carbonate d'allyle: 52%.

Conditions opératoires : procédure de barbier stœchiométrique :

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,233 g, 2mmol), 5-Nonanone (0,284 g, 2 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendement : 45%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 5,82 (1H, m, C(2)H₁) ; 5,12 (2H, m, C(1)H₂) ; 2,2 (2H, m, C(3)H₂, $J_{2-3}=7,3$ Hz) ; 1,40 (13H, m, OH et C(5)H₂ à C(7)H₂ et C(1')H₂ à C(3')H₂) ; 0,90 (6H, m, C(8)H₃ et C(4')H₃).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 134,4 (C(2)) ; 118,8 (C(1)) ; 66,4 (C(4)) ; 44,2 (C(3)) ; 39,2 (C(1')) et (C(5)) ; 26,0 (C(2')) et (C(6)) ; 23,6 (C(3')) et (C(7)) ; 14,5 (C(4')) et (C(8)).

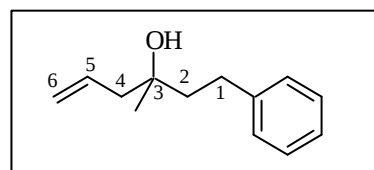
IR (NaCl, film liquide) ν_{max} : 3436 (OH) ; 3066 (=CH) ; 2943 (CH₂) ; 2867 (CH₂) ; 1637 ; 1460 ; 1377.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 166 (5, M-18) ; 143 (85, (C₄H₉)COH⁺) ; 85 (100) ; 69 (60) ; 57 (40).

3-Méthyl-1-phénylhex-5-èn-3-ol 15k

C₁₃H₁₈O, M=190

huile incolore



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), benzylacétone (0,592 g, 4 mmol).

Réactifs : Carbonate d'allyle (0,466 g, 4 mmol), benzylacétone (0,592 g, 4 mmol).

Réactifs : Acétate d'allyle (0,400 g, 4 mmol), benzylacétone (0,592 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [90/10].

Rendements : Acétate d'allyle: 26% ; Phosphate d'allyle: 60% ; Carbonate d'allyle: 23%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 7,25 (5H, m, Ph) ; 5,88 (1H, m, C(5)H₁) ; 5,15 (2H, m, C(6)H₂) ; 2,72 (2H, m, C(1)H₂) ; 2,30 (2H, d, C(4)H₂) ; 1,77 (2H, m, C(2)H₂) ; 1,30 (3H, s, C(3)CH₃).

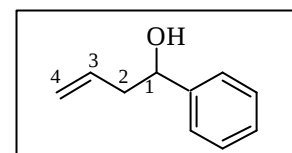
RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 142,8 (C_{quat ar}) ; 134,1 (C(5)) ; 128,7 ; 128,6 ; 126,1 ; 119,1 (C(6)) ; 72,3 (C(3)) ; 46,8 (C(4)) ; 44,1 (C(2)) ; 30,6 (C(1)) ; 27,0 (CH₃).

IR (CaF₂, film liquide) $\nu_{\max}$: 3422 (OH) ; 3070 (=CH) ; 3025 (=CH ar) ; 2963 ; 2924 (CH₂) ; 2863 (CH₂) ; 1949 ; 1742 (Ph monosubstitué) ; 1602 (ν_{CHar} noyau) ; 1494 ; 1454 ; 1376 ; 1242.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 172 (16, M-18) ; 149 (55, PhC₄H₇OH⁺) ; 131 (25) ; 91 (100).

1-Phénylbut-3-èn-1-ol 15l

C₁₀H₁₂O, M=148



Conditions opératoires : procédure de barbier catalytique :

Réactifs : Phosphate d'allyle (0,778 g, 4 mmol), benzaldéhyde (0,424 g, 4 mmol).

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange pentane/acétate d'éthyle [95/5].

Rendement : 34%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 5,80 (1H, m, C(3)H₁) ; 5,17 (2H, m, C(4)H₂) ; 2,5 (1H, t, C(1)H) ; 2,04 (2H, m, C(2)H₂) ; 1,60 (1H, s, OH).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 140,2 (C_{quat} ar) ; 134,8 (C(3)) ; 128,7 ; 127,9 ; 118,7 (C(4)) ; 73,6 (C(1)) ; 44,2 (C(2)).

IR (CaF₂ film liquide) $\nu_{\max}$: 3393 (OH) ; 3062 (=CH) ; 3028 (=CH_{ar}) ; 2919 (CH₂) ; 2867 (CH₂) ; 1950 ; 1718 ; 1815 (Ph monosubstitué) ; 1637 ; 1600 (ν_{CHar} , noyau) ; 1493 ; 1450.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 130 (20, M-18) ; 107 (100) ; 105 (20, C₇H₅O⁺) ; 79 (65, C₆H₅ + 2H⁺) ; 51 (15).

V. Complexes de zirconium et lanthanides : préparation et réactivité de « Cp₂Zr »

V.1. Protocoles expérimentales

Condition opératoire : Dans un tube de Schlenck sous argon sont introduits le complexe dichlorozirconocène Cp₂ZrCl₂ (146 mg, 0,5 mmol), le métal lanthanide (46 mg, 0,33 mmol) et le réactif testé. 5 mL de tétrahydrofurane sont additionnés au mélange, placé sous agitation magnétique vigoureuse, et il est porté à 50°C pendant 1 h (ou 12 h) selon la réaction.

Traitement A: lorsque le milieu est hydrolysé par HCl : Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis hydrolysé par de l'acide chlorhydrique 1 M (10 mL) en maintenant le milieu sous argon. Après obtention de deux phases, la phase aqueuse est saturée en chlorure de sodium et extraite par trois fois à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées puis lavées par une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchées par du sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice.

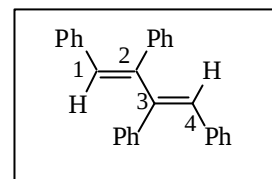
Traitement B : lorsque le milieu est iodonolysé par I₂: Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis deux équivalents de diiodure (par rapport au réactif) dilué dans le THF sont additionnés jusqu'à l'installation de la coloration marron foncé du diiodure dans le milieu, tout en ce maintenant dernier sous argon. Les phases organiques sont rassemblées puis lavées par une solution de thiosulfate de sodium 1 M et une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchées par du sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice.

V.2. Données spectrales des produits

***Z,Z*-1,2,3,4-Tétraphényl-1,3-butadiène 20**

C₂₈H₂₂, M = 358

solide blanc, p.f. = 182-184°C



Condition opératoire :

Réactifs : diphenylacétylène (89 mg, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : A

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], pentane / acétate d'éthyle [98 / 2].

Rendement : 78%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,40-7,30 (10H, m, Ph) ; 7,03 (6H, m, Ph) ; 6,74 (4H, m, Ph) ; 6,33 (2H, s, C(1)H₁ et C(4)H₁).

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1447 ; 138,8 ; 136 ; 132 ; 130 ; 129 ; 129 ; 128 ; 127 ; 127.

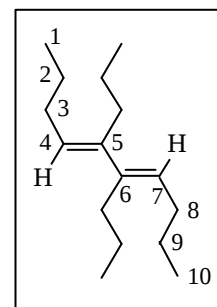
IR (KBr) ν_{max} : 3079 ; 3057 ; 3019 ; 1487 ; 1441.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 358 (60, M) ; 267 (100) ; 167 (80).

***E,E*-5,6-Dipropyl-4,6-décadiène 27**

C₁₆H₃₀, M = 222

liquide



Condition opératoire :

Réactifs : 4-octyne (0,073 mL, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : A

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le mélange d'éluant pentane / acétate d'éthyle [98 / 2].

Rendement : 93%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 5,38-5,31 (2H, t, C(4)H₁ et C(7)H₁) ; 2,09 (8H, m, C(3)H₂, C(5)CH₂, C(6)CH₂, C(8)H₂) ; 1,44 (8H, m, 4 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ; 0,91 (12H, m, 4 CH₃).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 141,7 (C(5) et C(6)) ; 126,4 (C(4) et C(7)) ; 31,0 (4 $=\text{CCH}_2$) ; 23,0 (4 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ; 14,4 (4 CH₃).

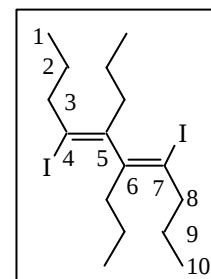
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 3050 ; 2958 ; 2928 ; 2871 ; 1729 ; 1633 ; 1463 ; 1376 ; 1260.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 222 (70, M) ; 179 (97) ; 95 (100).

***E,E*-4,7-Diiodo-5,6-dipropyl-4,6-décadiène 28**

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{I}_2$, M = 474

liquide



Condition opératoire :

Réactifs : 4-octyne (0,073 mL, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol).

Condition de traitement : B.

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [98 / 2] jusqu'au [5 / 5].

Rendement : 47%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 2,55 (4H, m, C(3)H₂ et C(8)H₂) ; 2,2 (4H, m, C(5)CH₂ et C(6)CH₂) ; 1,7-1,2 (8H, m, 4 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ; 0,9 (12H, m, 4 CH₃).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 150,0 (C(5) et C(6)) ; 109,0 (C(4) et C(7)) ; 42,9 (C(3) et C(8)) ; 35,7 ($=\text{C(5)CH}_2$ et $=\text{C(6)CH}_2$) ; 23,2 (4 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ; 15,1 (4 CH₃).

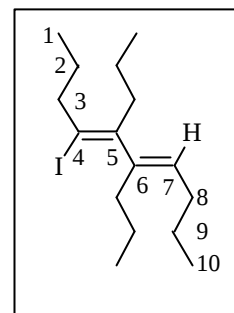
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 2958 ; 2929 ; 2870 ; 1603 ; 1462 ; 1377 ; 1230.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 347 (60, M-I) ; 220 (40, M-2I) ; 191 (100).

***E,E*-4-Iodo-5,6-dipropyl-4,6-décadiène 28**

$C_{16}H_{29}I$, $M = 348$

liquide



Condition opératoire :

Réactifs : 4-octyne (0,073 mL, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol).

Condition de traitement : B.

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [98 / 2] jusqu'au [5 / 5].

Rendement : 25%.

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 5,1 (1H, t, C(7)H₁) ; 2,55 (2H, m, C(3)H₂) ; 2,2 (4H, m, C(5)CH₂ et C(6)CH₂) ; 1,7-1,2 (10H, m, C(8)H₂ et 4 $\underline{CH_2}$ -CH₃) ; 0,9 (12H, m, 4 CH₃).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) : 150,0 (C(5)) ; 144,1 (C(6)) ; 130,0 (C(7)) ; 109,0 (C(4)) ; 42,9 (C(3)) ; 33,5-32,11 ($=C(5)\underline{CH_2}$ et $=C(6)\underline{CH_2}$) ; 23,4-21,8 (4 $\underline{CH_2}$ -CH₃) ; 13,6 (4 CH₃).

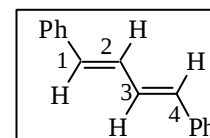
IR (CaF_2 , film liquide) ν_{max} : 2958 ; 2929 ; 2870 ; 1603 ; 1463 ; 1377 ; 1231.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 348 (20, M) ; 221 (100, M-I).

***E,E*-1,4-Diphényl-1,3-butadiène 35**

$C_{16}H_{14}$, $M = 206$

solide blanc, p.f. = 146-147°C



Condition opératoire :

Réactifs : phénylacétylène (0,55 mL, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : A

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], pentane / acétate d'éthyle [98 / 2].

Rendement : 42%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 7,48-7,10 (10H, m, Ph) ; 6,90 (2H, dd, C(1) H_1 et C(4) H_1 , $J = 14,5$ Hz et $J = 9,2$ Hz) ; 6,60 (2H, dd, C(2)H et C(3)H, $J = 14,53$ Hz et $J = 9,47$ Hz).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 137,7 ; 133,13 ; 129,0 ; 128,6 ; 127,9 ; 126,7.

IR (KBr) ν_{max} : 3053 ; 3014 ; 2952 ; 2924 ; 2853 ; 1635 ; 1593 ; 1490.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 206 (100, M) ; 91 (50).

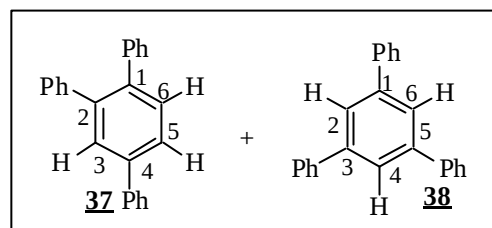
1,2,4-Triphénylbenzène 37

et 1,3,5-Triphénylbenzène 38

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$, $M = 306$

mélange des deux composés : rapport

CPG : 88 / 12



Condition opératoire :

Réactifs : phénylacétylène (0,220 mL, 2 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : A

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], pentane / acétate d'éthyle [98 / 2].

Rendement : 32%.

RMN ^1H (360 MHz, C_6D_6) : δ (ppm) :

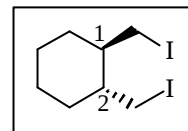
1,2,4-Triphénylbenzène : 7,62 (1H, d, C(3) H_1 , $J = 1,8$ Hz) ; 7,44 (1H, m, C(5) H_1) ; 7,34 (1H, d, C(6) H_1) ; 7,21-6,85 (15H, m, Ph).

1,3,5-Triphénylbenzène : 7,71 (3H, s, C(2) H_1 + C(4) H_1 + C(6) H_1) ; 7,21-6,85 (15H, m, Ph).

***Trans*-1,2-diiodométhyl)cyclohexane 49**

C₈H₁₄I₂, M = 364

produit marron foncé



Condition opératoire :

Réactifs : 1,7-octadiène (0,074 mL, 0,5 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : B

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], jusqu'à pentane / acétate d'éthyle [5 / 5].

Rendement : 42%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3,15 (4H, m, 2CH₂I) ; 2,2-1,98 (2H, m, C(1)H et C(2)H) ; 1,8-1,0 (8H, m, C(3)H, C(4)H, C(5)H, C(6)H)

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 41,5 ; 32,3 ; 25,9 ; 15,9.

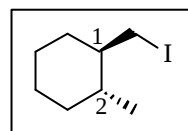
IR (KBr) ν_{max} : 2923 ; 2853 ; 1449 ; 1288 ; 1259.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 364 (M) ; 237 (40, M-I) ; 109 (100, M-2I).

***Trans*-1,2-iodométhyl-2-méthylcyclohexane (49)**

C₈H₁₅I, M = 238

produit marron foncé



Condition opératoire :

Réactifs : 1,7-octadiène (0,148 mL, 1 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : B

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], jusqu'à pentane / acétate d'éthyle [5 / 5].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,15 (2H, m, CH_2I) ; 2,2-1,98 (2H, m, $\text{C}(1)\text{H}_1$ et $\text{C}(2)\text{H}_1$) ; 1,8-1,0 (8H, m, CH_2 du cycle) ; 0,8 (3H, m, CH_3).

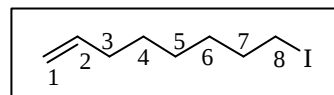
RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 148,2 ; 107,4 ; 44,6 ; 34,9 ; 34,2 ; 28,7 ; 24,1 ; 10,2.

IR (KBr) ν_{max} : 1172.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 238 (M).

8-Iodooct-1-ène

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{I}$ M = 238



Condition opératoire :

Réactifs : 1,7-octadiène (0,148 mL, 1 mmol), diéthylzirconocène (146 mg, 0,5 mmol), lanthane (46 mg, 0,33 mmol)

Condition de traitement : B

Purification : Le produit est chromatographié sur colonne de silice, en utilisant le gradient d'éluant suivant : pentane pur, pentane / acétate d'éthyle [99 / 1], jusqu'à pentane / acétate d'éthyle [5 / 5].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 5,80 (1H, m, $\text{C}(2)\text{H}_1$) ; 5,0 (2H, m, $\text{C}(1)\text{H}_2$) 3,15 (2H, m, $\text{C}(8)\text{H}_2\text{I}$) ; 2,1-1,98 (2H, m, $\text{C}(3)\text{H}_2$) ; 1,75-1,70 (2H, m, $\text{C}(7)\text{H}_2$) ; 1,50-1,35 (6H, m, $\text{C}(4)\text{H}_2$, $\text{C}(5)\text{H}_2$, $\text{C}(6)\text{H}_2$).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 139,3 ($\text{C}(2)$) ; 116,4 ($\text{C}(1)$) ; 34,5 ; 34,2 ; 30,8 ; 29,1 ; 28,6 ; 7,26.

IR (KBr) ν_{max} : 1172.

SM/IE (Basse résolution) m/z (intensité) : 238 (M).