

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

Par

**Yann Ribourdouille**

---

*Utilisation des dendrimères en catalyse, étude de l'impact du  
dendrimère sur les catalyseurs greffés à sa surface*

---

Soutenue le 1<sup>er</sup> Octobre 2004 devant la commission d'examen:

Prof. D. Astruc

Université de Bordeaux I, Bordeaux

Prof. G. Süss-Fink

Université de Neuchâtel, Suisse

Dr. P. Braunstein

Université Louis Pasteur, Strasbourg

Prof. L. H. Gade

Université Louis Pasteur, Strasbourg

Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse (UMR 7513)

## Remerciements

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de chimie organométallique et de catalyse sous la direction du professeur Lutz H. Gade. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour toutes les choses que j'ai pu apprendre ou comprendre à son contact, qu'elles soit liées à la chimie, la linguistique ou l'œnologie. Je le remercie aussi pour son dynamisme, son soutien ainsi que pour sa disponibilité.*

*Je remercie Monsieur D. Astruc, Professeur à l'Université de Bordeaux, Monsieur P. Braunstein, Directeur de recherche à l'université Louis Pasteur et Monsieur Süss-Fink, Professeur à l'université de Neuchâtel de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

*L'étude des dendrimères touche de nombreux domaines, ce qui m'a permis de collaborer avec un grand nombre d'équipes. J'ai pu découvrir à leur contact des visions très différentes de la chimie et de son approche. Je remercie toutes ces équipes de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et d'avoir partagé leur savoir faire. L'analyse des dendrimères par diffusion de lumière a été effectuée au laboratoire du Professeur J.-P. Munch, qui malgré son enthousiasme ne m'a toujours pas complètement converti à la physique. Les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées au laboratoire du Dr Alain van Dorsselaer grâce à l'aide et la patience de Haiko Herschbach. L'étude en microscopie électronique en transmission a été possible grâce à la collaboration du Dr Mireille Richard-Plouet. Je remercie aussi le Professeur D. Vogt et particulièrement le Dr Nieck Ronde de m'avoir fait découvrir l'univers des réacteurs à membrane et la ville de Eindhoven. Même si les résultats scientifiques n'ont pas été particulièrement concluants, ce voyage a été à la fois très enrichissant intellectuellement et très néfaste pour mon foie. Enfin, je remercie le Professeur G. Decher qui m'a accueilli dans son laboratoire et Grégory Schneider qui m'a fait découvrir la chimie des multicouches et plus généralement la chimie de surface.*

*Je remercie le service de RMN : le Dr Lionel Allouche, Jean-Daniel Sauer, le Dr Roland Graff et Maurice Coppe sans qui ce travail n'aurait pas été possible. En effet leur service est non seulement un lieu où les personnes sont toujours à l'écoute et prêtes à porter secours mais aussi un endroit idéal pour les conversations: frais l'été et chaud l'hiver.*

*Je remercie le Dr C. Jeunesse, le Dr Sylvie LOBSTEIN et le Dr Anne Brisach-Wittmeyer avec qui j'ai eu la chance d'encadrer des travaux pratiques à L'IUT Robert Schumann. Cette expérience a été riche d'enseignements et s'est déroulée dans une ambiance très agréable.*

*Je remercie bien évidemment les membres du laboratoire en commençant par le Dr Aline Maise-François et le Dr Stéphane Bellemín qui m'ont soutenu (supporté?) durant ces trois années. Je remercie particulièrement le Dr Vincent César en compagnie de qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler ainsi qu'à réconcilier gastronomiquement l'Italie et l'Allemagne. Je remercie les membres présents et passés du laboratoire, Adéline et Ruth qui ont travaillé avec moi, Hélène, Clémence, Carole, Nadia, Nathanaëlle, les deux Mathieu, Clément et tous les autres.*

*Je tiens à remercier ma famille, les amis (de Strasbourg, de Paris où d'ailleurs..) et surtout Anissa de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années.*

---

## Table des matières

---

<b>Chapitre I:</b> Utilisation des dendrimères en catalyse : rappels bibliographiques.....	3
<b>Chapitre II:</b> Présentation du système dendritique.....	25
<b>Chapitre III:</b> Applications en chimie du rhodium.....	39
<b>Chapitre IV:</b> Applications en chimie du palladium.....	61
<b>Chapitre V:</b> Conclusion.....	103
<b>Chapitre VI:</b> Partie expérimentale.....	107
Publications.....	147



# Chapitre I

---

## Utilisation des dendrimères en catalyse : rappels bibliographiques

---

I-1 Introduction .....	5
I-2 Exemples de catalyseurs dendritiques .....	7
I-3 Effets dendrimères sur la stabilité, l'activité et la sélectivité du catalyseur.....	10
A) Effet sur la stabilité ou l'activité du catalyseur.....	10
B) Effet sur la sélectivité du catalyseur .....	17
C) Effet sur l'énantiosélectivité du catalyseur .....	20
I-4 Projet de recherche. ....	24



## I-1 Introduction

Depuis l'émergence du concept de dendrimère dans les années 70 et la première publication de synthèse dite "en cascade" de ces structures par Vögtle,<sup>1</sup> les systèmes dendritiques ont suscité un vif intérêt parmi les scientifiques. Les recherches effectuées dans ce domaine ont d'abord porté sur la mise au point de la synthèse de ces molécules puis, dans les années 90, sur le développement de leurs applications.<sup>2,3</sup> Les dendrimères sont des macromolécules hyperbranchées très bien définies, synthétisées par séquences itératives d'étapes de réaction. A chaque séquence, une couche supplémentaire de branches est ajoutée. On appelle "génération" le nombre de séquences nécessaire à la synthèse du dendrimère. Nous verrons au cours des exemples bibliographiques que cette classe de macromolécules englobe plus généralement les structures branchées monodisperses.

Les dendrimères possèdent des applications dans un grand nombre de domaines.<sup>3</sup> Parmi eux, l'un des plus prometteurs est celui de la catalyse qui connaît actuellement un fort développement. En effet, les dendrimères sont des supports très intéressants pour le greffage de catalyseurs. Ils permettent une grande variété de localisations du site actif et de modes de greffage de celui-ci (Figure 1.1).

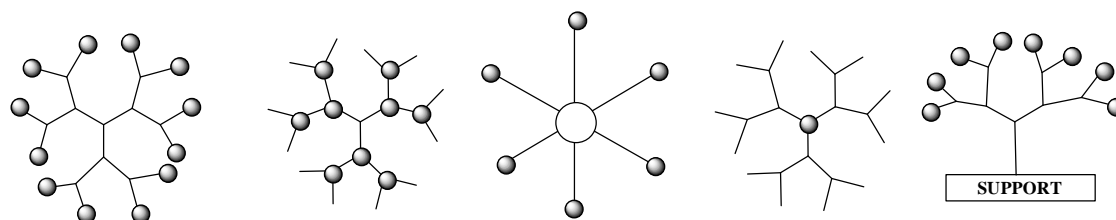


Figure 1.1 : possibilités de localisation du métal sur le dendrimère.

Les catalyseurs peuvent être fixés à la périphérie, aux branchements ou au cœur du dendrimère. Le greffage peut se faire par l'intermédiaire de liaisons covalentes ou d'interactions électrostatiques.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.

<sup>2</sup> a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts - Syntheses - Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.

<sup>3</sup> M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 38, 884.

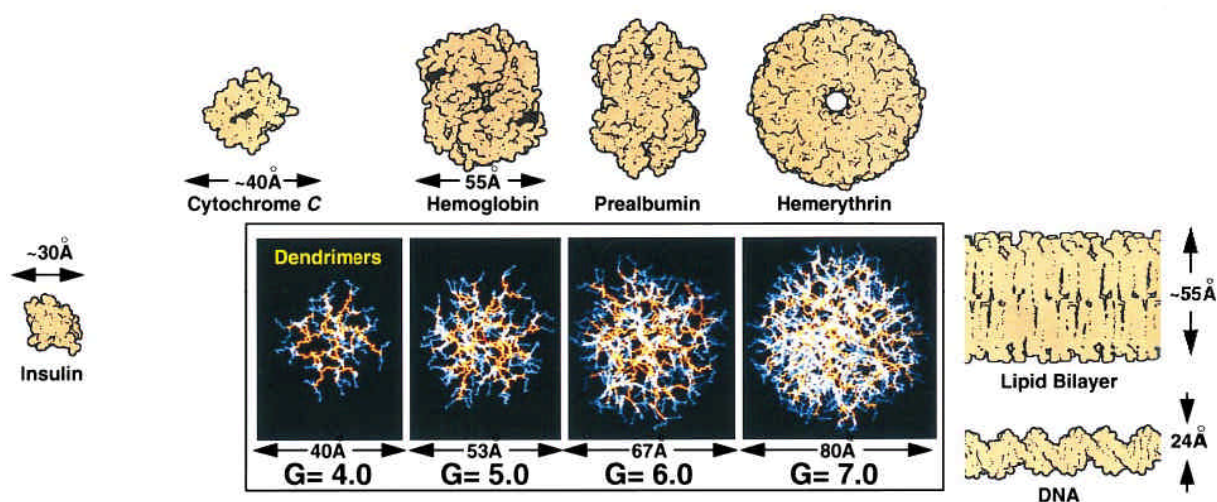
<sup>4</sup> a) D. de Groot, B. F. M. de Waal, J. N. H. Reek, A. P. H. J. Schenning, P. C. J. Kamer, E. W. Meijer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8453. b) M. Ooe, M. Murata, A. Takahama, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 692.



Les dendrimères sont des systèmes idéaux pour l'étude des effets d'une matrice sur un catalyseur. La modification du squelette permet de faire évoluer la rigidité de la structure, la concentration locale en catalyseurs et leur capacité à interagir entre eux.<sup>5</sup>

Le choix de la localisation du catalyseur a une grande importance pour le type d'effet que l'on souhaite étudier. En effet, la fonctionnalisation du cœur du dendrimère est généralement utilisée afin de mimer le micro-environnement des protéines et de rendre une réaction plus sélective grâce à une enveloppe dendritique judicieusement choisie. La fonctionnalisation à la périphérie permet, quant à elle, un accès au métal plus facile et, selon la rigidité du squelette, peut être utilisée pour l'étude de l'impact de la haute concentration locale en catalyseur.

Les catalyseurs dendritiques sont souvent cités comme étant à la frontière de la catalyse homogène et hétérogène. En effet, ce sont des systèmes très bien définis et facilement modulables malgré des dimensions égalant celles de certaines protéines (Figure 1.2).



**Figure 1.2 :** Comparaison d'échelle entre des poly(amido)amines (PAMAM) à cœur  $\text{NH}_3$  de génération 4 à 7 avec diverses protéines et bio-assemblages.<sup>6</sup>

Mais, contrairement aux catalyseurs homogènes classiques, ils peuvent être séparés du milieu réactionnel par filtration et ainsi être utilisés dans des réacteurs à membrane. Une autre alternative est la fixation de branches dendritiques sur un polymère ou un support solide.

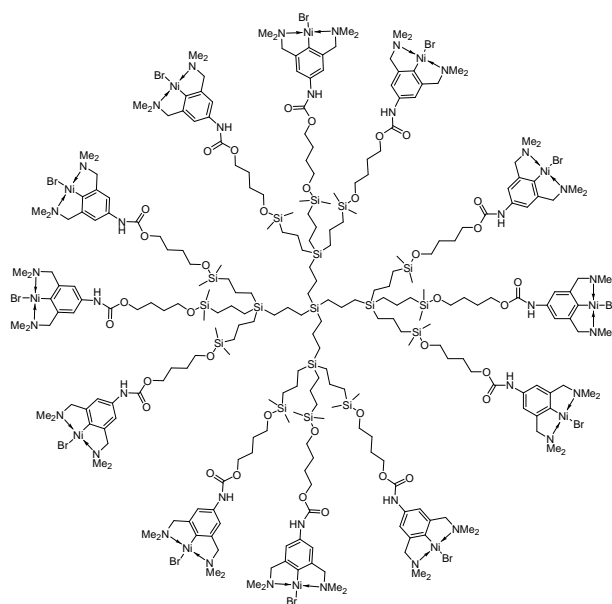
<sup>5</sup> Articles de revues: a) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991. b) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828-1849.

<sup>6</sup> Y. Sayed-Sweet, D. M. Hedstrand, R. Spinder, D. A. Tomalia, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1199.

## I-2 Exemples de catalyseurs dendritiques

Dans un premier temps, nous allons présenter trois exemples de la littérature. Ces exemples pouvant être qualifiés d'historiques ont été choisis de façon à illustrer les grandes stratégies et les effets dendritiques observés lors des premières études.

Le premier exemple d'utilisation de catalyseur fixé à la périphérie d'un dendrimère a été publié par van Koten et coll. en 1994.<sup>7</sup> Leur système est constitué d'un dendrimère carbosilane fonctionnalisé à la surface par des complexes de nickel(II) (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Dendrimère carbosilane de première génération fonctionnalisé avec 12 complexes de nickel.<sup>7</sup>

Les résultats obtenus en réaction catalytique d'addition de Kharash avec les générations 0 et 1 du catalyseur dendritique et avec le complexe de référence montre une décroissance de l'activité avec l'accroissement de la taille du dendrimère. Cette tendance va s'avérer être assez générale pour les métallodendrimères et sera discutée plus en détails dans le paragraphe I.3.

En se basant sur les expériences d'utilisation d'enzymes dans les réacteurs à membrane, Kragl et van Koten ont mis en œuvre une des premières réactions catalytiques en continu utilisant des catalyseurs homogènes greffés sur un dendrimère.<sup>8</sup> Pour cela, ils ont choisi d'utiliser en addition de Kharash des catalyseurs dendritiques carbosilanes très similaires à celui représenté ci-dessus mais dont le squelette a été modifié afin de le rendre

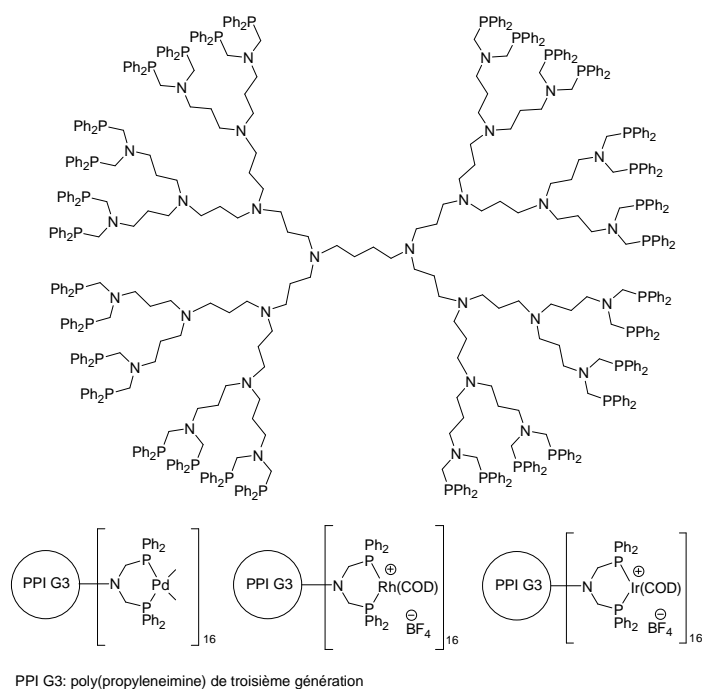
<sup>7</sup> J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.

<sup>8</sup> A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 122, 12112.

plus stable chimiquement. Malgré cela, ils ont observé une rapide chute de la conversion due à la désactivation du catalyseur (*vide infra*).

Bien que la récupération du catalyseur par filtration, précipitation ou hétérogénéisation représente une part importante de la recherche faite sur les dendrimères en catalyse,<sup>9</sup> ce thème ne sera abordé que brièvement au chapitre III et nous nous intéresserons principalement aux effets du greffage du catalyseur sur le dendrimère.

Le développement de l'étude des systèmes dendritiques en catalyse a souvent été limité par le temps nécessaire à la synthèse des dendrimères et la mise au point de leur fonctionnalisation. Depuis une dizaine d'années, un nombre grandissant de dendrimères sont devenus commercialement disponibles en un grand nombre de générations. Reetz et coll. ont mis au point, pour l'obtention de diphosphines dendritiques, une fonctionnalisation très directe de dendrimères commerciaux possédant des amines primaires à la périphérie (Figure 1.4).<sup>10</sup>



**Figure 1.4** : Diphosphine dendritique de Reetz et exemples de complexes métalliques.<sup>10</sup>

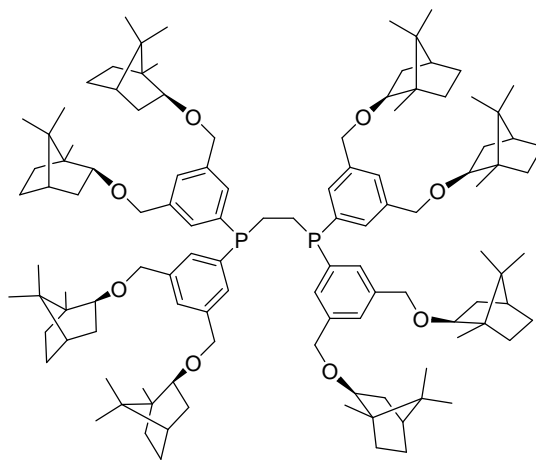
La métallation a été effectuée avec plusieurs métaux de la droite du bloc d (palladium, rhodium, nickel, iridium) et le système dendritique a été testé en réaction d'hydroformylation catalysée par des complexes de rhodium(I) et de couplage de Heck catalysé par des complexes de palladium(0). Pour ces deux réactions catalytiques, les auteurs ont observé une activité similaire ou légèrement supérieure du système dendritique par rapport au complexe de

<sup>9</sup> R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717.

<sup>10</sup> M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1526.

référence. Ce gain d'activité est dû selon les auteurs à la plus grande stabilité du complexe une fois greffé sur le dendrimère. Du fait de sa synthèse très directe, ce type de diphosphine dendritique a été utilisé par plusieurs autres équipes.<sup>11</sup>

Les exemples précédents utilisent le dendrimère comme support du catalyseur. Une autre démarche peut être d'utiliser le dendrimère comme enveloppe d'un catalyseur central. Ce type de dendrimère a été développé, entre autres, par Brunner.<sup>12</sup> Afin de mimer la poche chirale d'une enzyme et d'étudier l'influence de substituants chiraux éloignés du centre métallique, il a greffé des branches dendritiques chirales sur une diphosphine achirale (Figure 1.6).<sup>13</sup>



**Figure 1.6 :** Exemple de dendrizyme de Brunner.<sup>13</sup>

La métallation de cette diphosphine par un complexe de rhodium(I) et son utilisation en catalyse d'hydrogénation asymétrique ont permis de mettre en évidence deux phénomènes : d'une part l'activité de ces systèmes tend à diminuer par rapport aux complexes de référence et d'autre part une légère induction asymétrique (inférieure à 10% d'excès énantiomérique) de l'enveloppe chirale est observée.

Ces exemples permettent de faire différents constats : les complexes à la surface ou à l'intérieur de dendrimères peuvent être utilisés en catalyse ; la taille de la macromolécule obtenue permet d'envisager sa séparation du milieu réactionnel par filtration ; le squelette dendritique a un impact sur le processus catalytique. L'influence du dendrimère sur la catalyse est appelée "effet dendrimère". Cet effet est dit positif ou négatif selon qu'il augmente ou diminue l'efficacité du catalyseur.

<sup>11</sup> a) T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145, 329. b) S. Gatard, S. Nlate, E. Clouet, G. Bravic, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem. Ind. Ed.* **2003**, 42, 452.

<sup>12</sup> H. Brunner, S. Altmann, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2285.

<sup>13</sup> H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 39.

### **I-3 Effets dendrimères sur la stabilité, l'activité et la sélectivité du catalyseur**

Les effets du dendrimère sur un catalyseur peuvent dépendre de la localisation de celui-ci, de la structure du dendrimère et du type de réaction catalytique. Ces effets ont généralement pour causes trois grandes propriétés découlant de l'architecture du dendrimère : les effets stériques, la concentration locale en catalyseur et le micro-environnement créé par le squelette. Du fait de l'augmentation du nombre de fonctions terminales à chaque génération, la congestion stérique à la surface du dendrimère augmente lorsqu'on passe d'une génération à une autre.<sup>14</sup> Dans le cas d'un dendrimère fonctionnalisé à la périphérie, l'augmentation de la densité à la surface du dendrimère rapproche les catalyseurs et, de ce fait, augmente leur concentration locale. Dans le cas d'un dendrimère fonctionnalisé en son cœur, l'augmentation de sa taille, au contraire, diminue les interactions entre deux catalyseurs. Les branches dendritiques peuvent former des interactions avec le substrat et de ce fait favoriser son approche.

Au cours de ce rappel bibliographique, nous chercherons à mettre en lumière les effets dendritiques sur la stabilité du catalyseur, sur son activité, sa sélectivité, ainsi que sur son énantiosélectivité.

#### **A) Effet sur la stabilité ou l'activité du catalyseur**

Afin de protéger un catalyseur, une stratégie consiste à synthétiser des branches dendritiques autour de lui.<sup>15,16,17</sup> Ce concept a été utilisé avec succès par Suslick et coll. pour l'utilisation de porphyrine de manganèse(III) en époxydation d'alcènes.<sup>18</sup> Ils observent, après fonctionnalisation de la porphyrine par des branches dendritiques polyesters, une forte augmentation du nombre de cycles catalytiques. Ils attribuent cet effet à l'accroissement de la stabilité de leur catalyseur vis-à-vis de l'oxydation.

Un nombre important de systèmes pour lesquels le dendrimère permet d'augmenter la stabilité du catalyseur est observé en chimie du palladium. Un des premiers à décrire ce type d'effet est le groupe de van Leeuwen en terpolymérisation de l'éthylène, du propylène et du monoxyde de carbone.<sup>19</sup> Ils observent, lors de l'utilisation de catalyseur mononucléaire, la formation de polymères insolubles encrassant le réacteur. Par contre, l'utilisation de catalyseur

---

<sup>14</sup> P.-G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L-351.

<sup>15</sup> Revue sur l'isolation de catalyseurs: S. Hecht, J. M. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74.

<sup>16</sup> M. Kimura, Y. S., T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3495.

<sup>17</sup> Q.-S. Hu, V. Pugh, M. Sabat, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7528.

<sup>18</sup> P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708.

<sup>19</sup> Shell Int. Research, *US patent* **1993**, N° 5243079.

supporté par un dendrimère provoque la diminution par un facteur dix de la quantité de ce produit secondaire formé au cours de la catalyse. Selon les auteurs, cet effet positif du dendrimère est la conséquence de la plus grande stabilité du complexe de palladium.

Avec les diphosphines dendritiques de type Reetz, les auteurs constatent en réaction de couplage de Heck une augmentation du nombre de cycles catalytiques du dendrimère par rapport à celui du catalyseur monomérique, un effet là aussi attribué à la stabilité du complexe dendritique.<sup>10</sup> Il est intéressant de garder à l'esprit que dans le cas de réactions catalytiques non asymétriques, il n'est pas exclu que la réaction soit catalysée par des nanoparticules de métal piégées dans le squelette du dendrimère.<sup>20,21</sup>

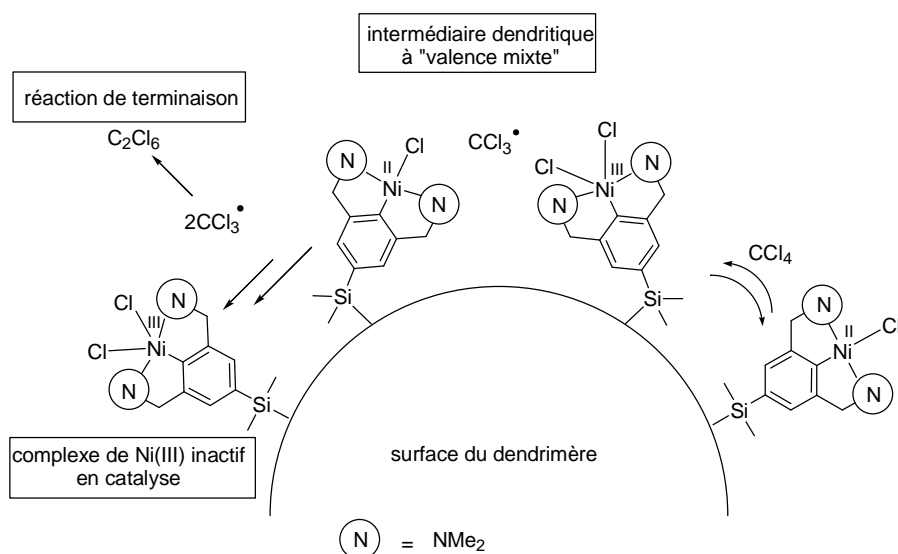
Dans l'exemple de van Koten et coll. concernant des dendrimères carbosilanes portant des complexes de nickel (*vide infra*), l'effet négatif du dendrimère en catalyse a été élucidé.<sup>22</sup> En effet, selon les auteurs, la désactivation du catalyseur observée pour les dendrimères de plus grande génération est due à la formation de complexes de nickel(III) inactifs. Cette hypothèse est basée sur des études de modélisation moléculaire ainsi que sur de la spectroscopie de résonance de spin électronique (RSE). La modélisation montre une forte diminution de la distance intermétallique avec l'augmentation de la taille du dendrimère. Lors de la catalyse, la formation d'un précipité violet est observée. Ce produit insoluble, après analyse en RSE, a été identifié comme étant un complexe de nickel(III). Sur la base de ces expériences, les auteurs ont proposé un mécanisme (Figure 1.7). Au cours de la réaction catalytique, les complexes de nickel(II) sont oxydés en nickel(III) en présence de  $\text{CCl}_4$  avec formation de radicaux  $\text{CCl}_3^\bullet$ . Si deux radicaux sont en présence, ils peuvent réagir ensemble pour donner de l'hexachloroéthane ainsi que deux complexes de nickel(III) inactifs en catalyse. Cette réaction est d'autant plus favorisée que la concentration en radicaux est élevée. Les auteurs proposent que la proximité des sites actifs à la surface du dendrimère favorise les réactions de terminaison ce qui provoque la désactivation du catalyseur.

---

<sup>20</sup> a) A. Dahan, M. Portnoy, *Org. Lett.* **2003**, *6*, 305. b) S. Antebi, P. Arya, L.E. Manzer, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6623.

<sup>21</sup> R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181.

<sup>22</sup> a) A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12112. b) A. W. Kleij, R. A. Gossage, J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 176.



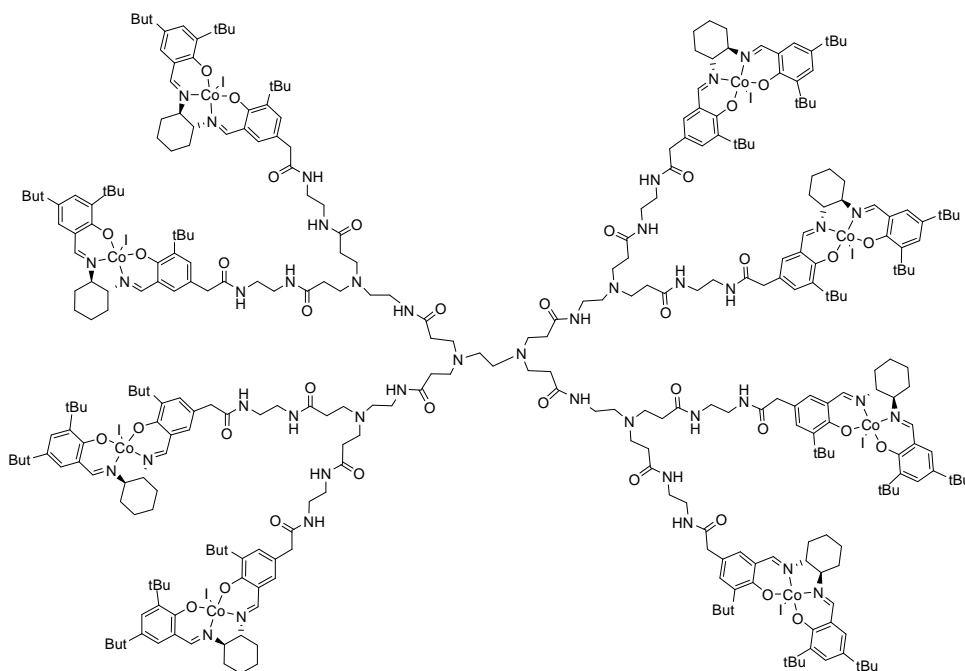
**Figure 1.7:** Mécanisme de formation de complexes de nickel (III) inactifs.<sup>22</sup>

Il est à noter que cet effet négatif du dendrimère peut être diminué par l'augmentation de la taille de la chaîne liant le catalyseur au dendrimère (espaceur). Même si les interactions entre métaux à la surface d'un dendrimère n'ont pas toujours d'influence sur la catalyse, il est vraisemblable qu'elles existent dans de nombreux cas.<sup>23</sup>

Dans certains exemples, l'augmentation de la concentration locale peut être bénéfique pour l'activité. En effet, dans le cas d'une catalyse bimétallique, le rapprochement des sites catalytiques va renforcer les interactions coopératives entre les noyaux métalliques. Ce concept est très bien illustré par l'exemple de Jacobsen et coll. concernant des complexes dendritiques de cobalt(III) (Figure 1.8).<sup>24</sup>

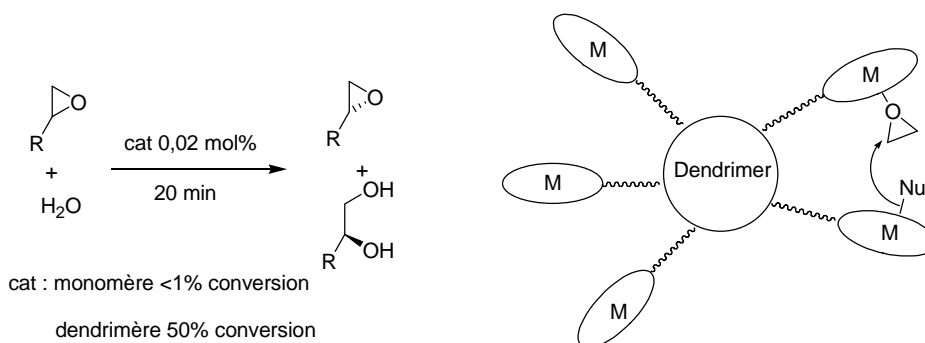
<sup>23</sup> A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. Dubois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482.

<sup>24</sup> R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3604.



**Figure 1.8:** Structure du catalyseur dendritique poly(amido-amine)  $[\text{Co}(\text{salen})]_8$ .<sup>24</sup>

En dédoublement cinétique d'ouverture asymétrique d'époxyde catalysée par des complexes de cobalt, ils observent une très forte augmentation de l'activité en comparaison du complexe monomérique. Cet effet dendritique peut facilement s'expliquer car il a été démontré que le mécanisme de cette réaction passe par l'activation simultanée de l'époxyde et du nucléophile (Figure 1.9).



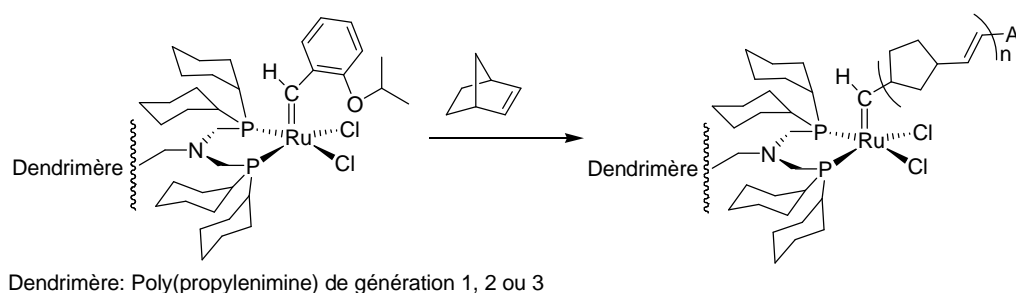
**Figure 1.9:** Réaction et mécanisme bimétallique d'ouverture asymétrique d'époxyde.

De ce fait, la proximité des centres métalliques dans le dendrimère permet un accroissement de l'activité catalytique. Bien que tous les dendrimères aient des activités supérieures à celle du monomère, il observent la décroissance de l'activité parallèlement à l'augmentation de la taille du dendrimère.

Cette diminution de l'activité entre les générations, effet très général en chimie des dendrimères, a pour cause l'augmentation de l'encombrement stérique à la surface du



dendrimère lorsque la taille de celui-ci augmente. Dans le cas d'un dendrimère fonctionnalisé au cœur, l'encombrement à la surface peut gêner l'accès du réactif au centre catalytique.<sup>25</sup> Pour les dendrimères fonctionnalisés à la périphérie, l'augmentation de l'encombrement stérique ne devrait pas avoir d'impact important sur l'accès du substrat. La diminution de l'activité est plus vraisemblablement due à l'augmentation des contraintes stériques lors de la formation des différentes espèces du cycle catalytique. Dans la chimie du ruthénium, Astruc et coll. ont observé ce phénomène en polymérisation.<sup>26</sup> La polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle est une réaction pour laquelle l'étude de l'impact de la concentration locale est intéressante. En effet, au regard des possibilités de réaction bimétallique et de modification de l'environnement du centre métallique au cours de la polymérisation, le comportement du système dendritique est difficile à prévoir. Lors de cette étude, Astruc et coll. ont fonctionnalisé un dendrimère avec un complexe ruthénium-carbène de type Hoveyda<sup>27</sup> et ont testé leur système en polymérisation du norbornène (Figure 1.10).



**Figure 1.10** : Complexes ruthénium-carbène supportés par des dendrimères en polymérisation par métathèse.<sup>26</sup>

Les résultats en polymérisation montrent que les systèmes dendritiques ont une meilleure activité que le complexe de référence, mais que celle-ci décroît avec l'augmentation de la taille du dendrimère. Selon les auteurs, l'effet positif proviendrait du fait que dans les dendrimères, les collisions interbranches peuvent rendre plus labiles les liaisons métal-ligand. L'effet négatif, quant à lui, serait dû à l'augmentation des contraintes stériques.

Afin de limiter les effets négatifs issus des contraintes stériques ou d'interactions bimétalliques, deux stratégies ont été imaginées : augmenter la rigidité du squelette et modifier l'architecture du système. Soai et coll. ont synthétisé un dendrimère à squelette rigide basé sur une succession de phényles et d'alcynes<sup>28</sup> alors que Astruc et coll. ont proposé la

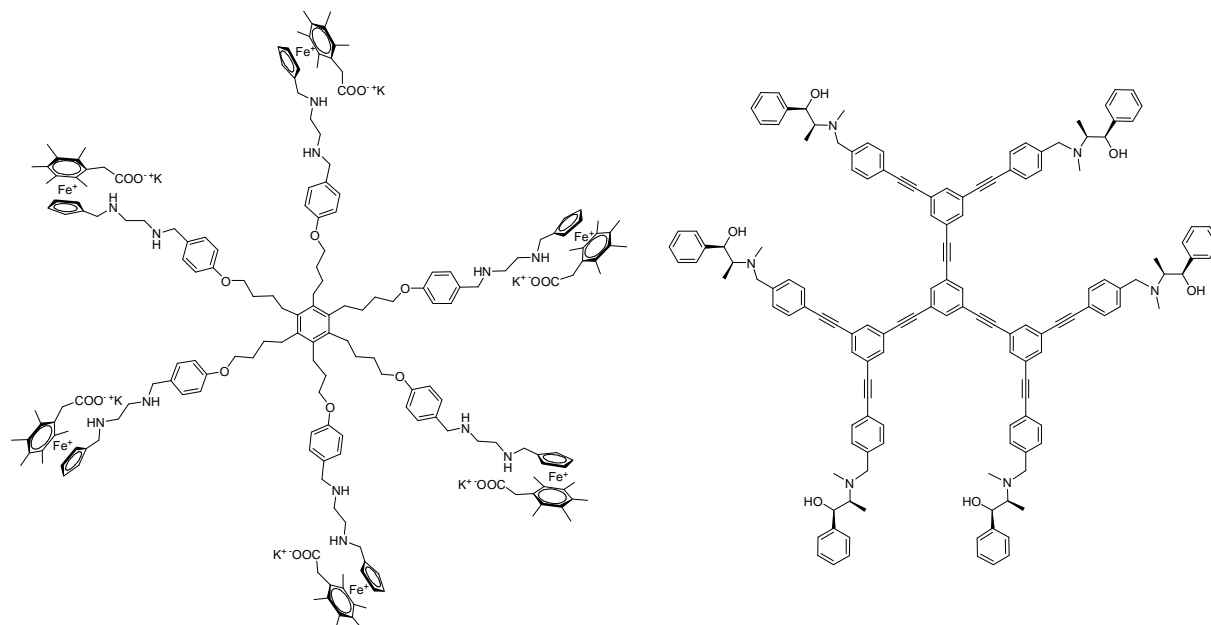
<sup>25</sup> a) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387. b) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 39. c) A. Zubia, F. P. Cossio, I. Morao, M. Rieumont, X. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5243.

<sup>26</sup> a) S. Gatard, S. Nlate, E. Clouet, G. Bravic, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 452. b) S. Gatard, S. Kahlal, D. Méry, S. Nlate, E. Clouet, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Organometallics* **2004**, 23, 1313.

<sup>27</sup> J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791.

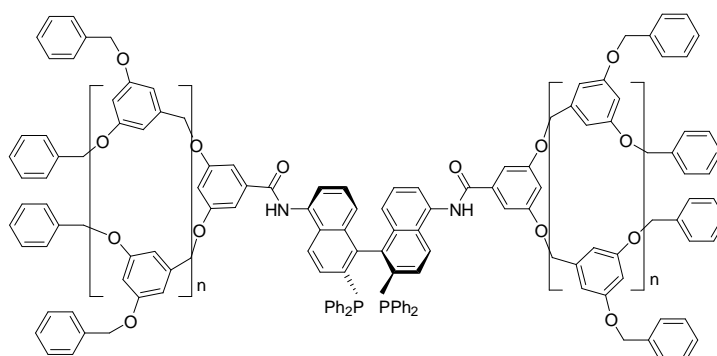
<sup>28</sup> I. Sato, T. Shibata, K. Ohtake, R. Kodaka, Y. Hirokawa, N. Shirai, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3123.

synthèse de structures en étoile (Figure 1.11).<sup>29</sup> Dans les deux cas, les résultats catalytiques montrent que les catalyseurs dendritiques ont les mêmes comportements que les catalyseurs monomériques. Beaucoup d'autres groupes ont quant à eux rallongé les espaceurs afin d'éloigner les centres catalytiques.<sup>30</sup>



**Figure 1.11:** Dendrimère en étoile (Astruc)<sup>29</sup> et dendrimère à structure rigide (Soai).<sup>28</sup>

Dans certains cas, l'augmentation des contraintes stériques peut avoir un effet bénéfique sur la catalyse. Chan et coll. ont fonctionnalisé un ligand BINAP par des branches dendritiques polyéther de type Fréchet<sup>31</sup> (Figure 1.12).<sup>32</sup> En hydrogénation asymétrique catalysée par un complexe de ruthénium, une intensification de l'activité a été observée lorsque la taille des branches est plus importante.



**Figure 1.12:** BINAP fonctionnalisé par des branches dendritiques de type Fréchet.<sup>32</sup>

<sup>29</sup> S. Rigaut, M.-H. Delville, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11132.

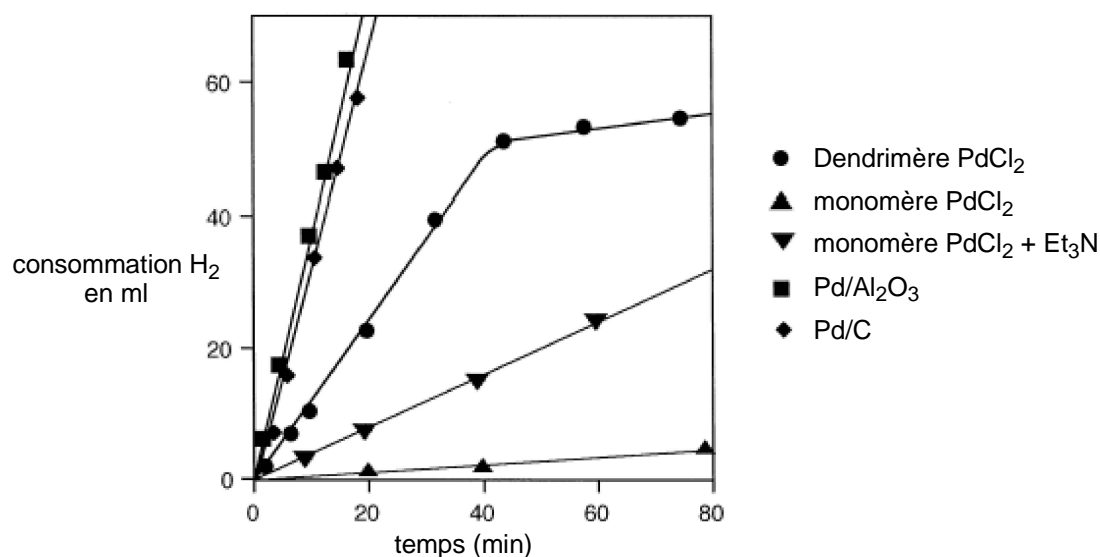
<sup>30</sup> Exemples : a) D. de Groot, J. N. H. Reek, P.C.J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1085. b) L. Ropartz, R. E. Morris, D. E. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182-183*, 99.

<sup>31</sup> C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.

<sup>32</sup> Q.-H. Fan, Y.-M. Chen, X.-M. Chen, D. Z. Jiang, F. Xi, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 789.

Selon les auteurs, cette augmentation est due aux répulsions stériques entre les deux branches. En effet, cette répulsion provoque une modification de l'angle de chélation qui est bénéfique pour l'activité. La littérature fait état d'un certain nombre d'exemples d'effets positifs dus à l'augmentation de la taille du dendrimère.<sup>33</sup> Malheureusement, dans la majorité de ces cas, l'étude porte sur deux ou trois générations et ne permet pas de généraliser les observations effectuées. Il est important de distinguer les effets positifs observés entre les générations des effets positifs entre le monomère et les dendrimères dans la mesure où leurs causes sont souvent très différentes.

Enfin, l'activité peut également fluctuer sous les effets du micro-environnement créé par la nature du squelette du dendrimère. Un exemple de cette implication dans l'augmentation de l'activité a été publié par Kaneda et coll.<sup>34</sup> En hydrogénation d'alcènes catalysée par du palladium, ils ont comparé l'activité d'une diphosphine dendritique de type Reetz avec plusieurs systèmes homogènes et hétérogènes (Figure 1.13). Dans cette étude, ils constatent que le dendrimère a une meilleure activité que le monomère.



**Figure 1.13:** Hydrogénation du cyclopentadiène par différents catalyseurs de palladium et mécanisme de formation de l'espèce active en catalyse.<sup>34</sup>

D'après les auteurs, les amines du squelette dendritique favorisent la formation de l'espèce active en catalyse en piégeant l'acide chlorhydrique formé lors de l'initiation du catalyseur. Leur hypothèse est étayée par le fait que l'activité du monomère s'intensifie lors de l'ajout de triéthylamine. Il est à noter que même après ajout d'amine, l'activité de catalyseur

<sup>33</sup> a) V. Maraval, R. Laurent, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Organometallics* **2000**, *19*, 4025. b) S.-M. Lu, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13126. c) J. Bu, Z. M. A. Judeh, C. B. Ching, S. Kawi, *Catalysis letters* **2003**, *85*, 183.

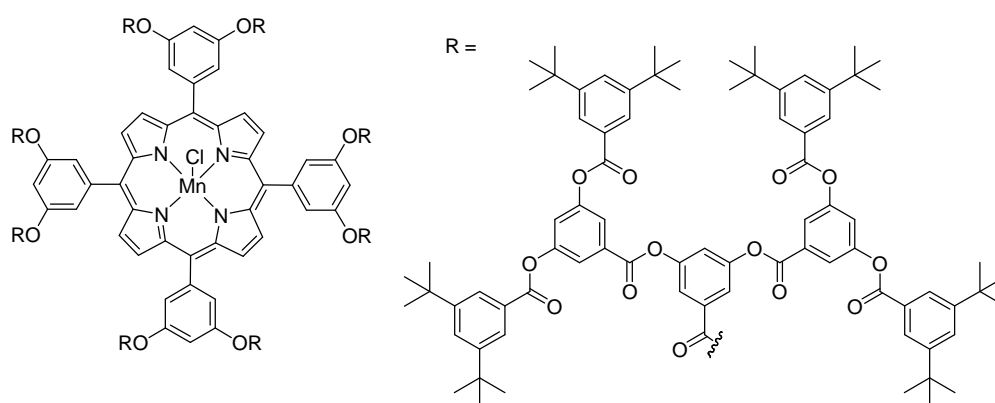
<sup>34</sup> T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 329.

dendritique reste meilleure et ce probablement grâce à la proximité d'un nombre important d'amines portées par le squelette.

Il existe aussi des exemples de catalyse dendritique organique pour lesquels l'augmentation de l'activité observée est attribuée au micro-environnement créé par le squelette du dendrimère.<sup>35</sup> Ces exemples ne seront pas détaillés et nous nous focaliserons sur le cas des métallodendrimères.

### **B) Effet sur la sélectivité du catalyseur**

Les effets dendritiques sur la sélectivité sont fortement liés à la variation de l'encombrement stérique autour du catalyseur. Dans l'exemple de Suslick concernant des porphyrines de manganèse fonctionnalisées par des branches dendritiques,<sup>18</sup> celles-ci permettent d'augmenter non seulement la stabilité du catalyseur, mais aussi la régiosélectivité de la réaction (Figure 1.14).



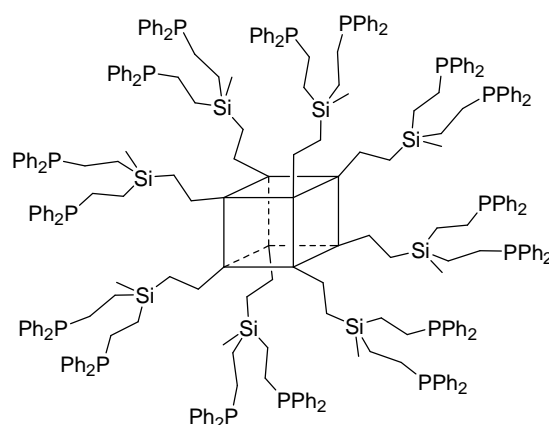
**Figure 1.14:** Porphyrine de manganèse(III) fonctionnalisée par des branches dendritiques polyesters.<sup>18</sup>

Les auteurs montrent que lors de l'époxydation d'alcènes par l'iodosobenzène, leur système possède une bonne régiosélectivité intra- et intermoléculaire par rapport à la porphyrine non fonctionnalisée et qu'elle augmente avec l'accroissement de la taille des branches dendritiques. La régiosélectivité intermoléculaire est due à la diminution de l'activité provenant de l'augmentation de l'encombrement stérique à la surface du dendrimère. Plus la surface du dendrimère est compacte et moins le substrat accède facilement au site catalytique. Cet effet étant plus important pour les substrats encombrés, ce catalyseur dendritique permet donc dans le cas d'ajout d'un mélange de substrats, de faire une sélection du substrat suivant la taille. Ce type de concept a aussi été proposé par van Leeuwen et coll. sur la base de résultats

<sup>35</sup> a) C. Francavilla, F. V. Bright, M. R. Detty, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1043. b) M. E. Piotti, F. Rivera, Jr., R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471. c) K. Ahsan, M. D. Drake, D. E. Higgs, A. L. Wojciechowski, B. N. Tse, M. A. Bateman, Y. You, M. R. Detty, *Organometallics* **2003**, *22*, 2883.

en réaction d'hydroformylation catalysée par des complexes de rhodium(I) dont le ligand est un bis(diphénylphosphanyl)ferrocène (dppf) fonctionnalisé par des branches dendritiques.<sup>36</sup> Ils observent une diminution de l'activité avec l'expansion des branches dendritiques mais peu ou pas de variation sur le rapport des produits linéaires/branchés.

Contrairement au système précédent, Cole-Hamilton et coll. ont observé une forte augmentation de ce rapport lors de l'utilisation d'un catalyseur dendritique. Ils ont utilisé un cœur silsesquioxane à partir duquel ont été synthétisées huit branches carbosilanes possédant deux phosphines à leurs extrémités (Figure 1.15).<sup>37</sup>



**Figure 1.15:** Dendrimère carbosilane à cœur silsesquioxane fonctionnalisé par des diarylphosphines.<sup>37</sup>

Ce dendrimère métallé par un précurseur de rhodium(I) a été testé en hydroformylation d'alcènes et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec des catalyseurs monomériques, dimériques et tétramériques. Une sélectivité trois à quatre fois plus importante a été constatée en faveur du produit linéaire lorsque le catalyseur est dendritique. Les auteurs ont alors envisagé, sur la base de modélisations moléculaires, que cette augmentation pouvait être due à l'augmentation de l'encombrement stérique, qui favoriserait le positionnement *bis-équatorial* des phosphines durant la catalyse.<sup>38</sup>

En substitution allylique catalysée par du palladium, la régiosélectivité est fortement influencée par les effets stériques. Le groupe de van Leeuwen a étudié l'effet du dendrimère sur cette catalyse avec deux systèmes très différents. Le premier est une diphosphine dppf fonctionnalisée par des branches dendritiques carbosilanes dont l'extrémité possède des fonctions vinyliques. En alkylation allylique de l'acétate de 3-phénylallyle par le

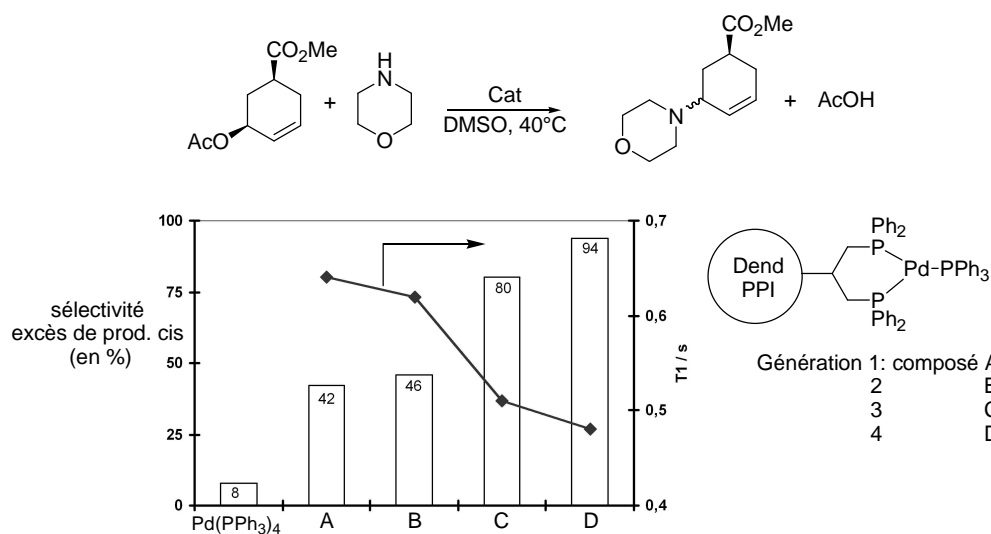
<sup>36</sup> G. E. Oosterom, S. Steffens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Topics in Catal.* **2002**, 19, 61.

<sup>37</sup> L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 361.

<sup>38</sup> L. Ropartz, K. J. Haxton, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4323.

méthylmalonate de diéthyle, la quantité de produit branché est doublée par rapport à celle obtenue avec le ligand de référence. Selon les auteurs, cette augmentation peut provenir du micro-environnement apolaire créé par les branches dendritiques.<sup>39</sup> Par contre, l'effet inverse a été observé avec des dendrimères carbosilanes fonctionnalisés à la périphérie par des phosphines. Leur utilisation en amination allylique a montré une diminution de la quantité de produit branché parallèlement à l'augmentation de la taille du dendrimère. Cette fois, c'est vraisemblablement l'augmentation des contraintes stériques qui favorise la formation du produit linéaire.<sup>40</sup>

Le groupe de Kaneda a mis en évidence l'implication des effets stériques sur la sélectivité en comparant l'évolution de la sélectivité avec celle des temps de relaxation RMN de carbones à la périphérie du dendrimère,<sup>41</sup> le temps de relaxation étant d'autant plus court que l'environnement est stériquement encombré. Il a pour cela utilisé un dendrimère de type Reetz fonctionnalisé en surface par des complexes de palladium(0). La catalyse mise en œuvre lors de cette étude est l'amination allylique de l'acétate du *cis*-3-acétoxy-5-carbométhoxycyclohex-1-ène par la morpholine.



**Figure 1.16:** Evolutions comparées de la sélectivité (histogramme) et de l'encombrement stérique (courbe) en amination allylique.<sup>41</sup>

Une corrélation est observée entre l'augmentation de la proportion de produit *cis* et celui de l'encombrement stérique mesuré par le temps de relaxation RMN.

<sup>39</sup> G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119.

<sup>40</sup> D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1085.

<sup>41</sup> T. Mizugakin, M. Murata, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2002**, 52.

### C) Effet sur l'énantiosélectivité du catalyseur

La taille et la forme des dendrimères ont rapidement amené les chimistes à les comparer à des systèmes biologiques tels que les enzymes. Les dendrimères possédant des branches chirales devraient en théorie permettre d'obtenir des systèmes proches des systèmes biologiques. En effet, le squelette chiral devrait induire des structures secondaires ainsi qu'une forme autre que globulaire pour les plus grandes générations. L'arrangement particulier des branches pourrait donner aux dendrimères des propriétés de reconnaissance chirale et une bonne efficacité en synthèse asymétrique.<sup>42</sup> Cependant, au regard des travaux de Brunner sur les dendrizymes (*vide supra*), la présence d'un squelette chiral autour d'un catalyseur achiral ne permet pas d'accéder à de hautes énantiosélectivités.<sup>13,43</sup> La faible transmission de l'information chirale dans les dendrimères provient du fait que, contrairement aux protéines, ils ne possèdent pas de structures secondaires bien définies. Ainsi, en catalyse, ce type de stratégie a été mis de côté au profit de la fonctionnalisation de dendrimères par des ligands chiraux.

L'étude de l'impact du dendrimère sur l'énantiosélectivité présente plusieurs intérêts. Le premier provient du fait que l'énantiosélectivité est gouvernée par de faibles incréments d'enthalpie libre d'activation.<sup>44</sup> Ainsi, c'est une "sonde" très sensible pour l'étude de la modification de l'environnement du catalyseur. Par ailleurs, dans le cadre de l'utilisation éventuelle des dendrimères dans des procédés industriels, les produits énantio-purs ont une plus grande valeur marchande que leurs homologues racémiques. Enfin, dans le cas d'une catalyse par un complexe métallique, on dispose ainsi d'un outil permettant de vérifier que la catalyse est bien effectuée par le complexe et non par des nanoparticules immobilisées dans le squelette.

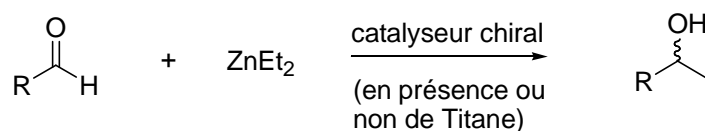
La réaction d'addition asymétrique de dialcyle zinc sur les aldéhydes suscite beaucoup d'intérêt. En effet, cette réaction peut être catalysée par des acides aminés en présence ou non de métal de transition (Figure 1.17).

---

<sup>42</sup> Revues sur les dendrimères chiraux: a) H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1563. b) D. Seebach, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, T. Butz, H. Sellner, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 125. c) Dendrimers II; Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry, F. Vögtle Ed., *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag: Berlin, **2000**, 210.

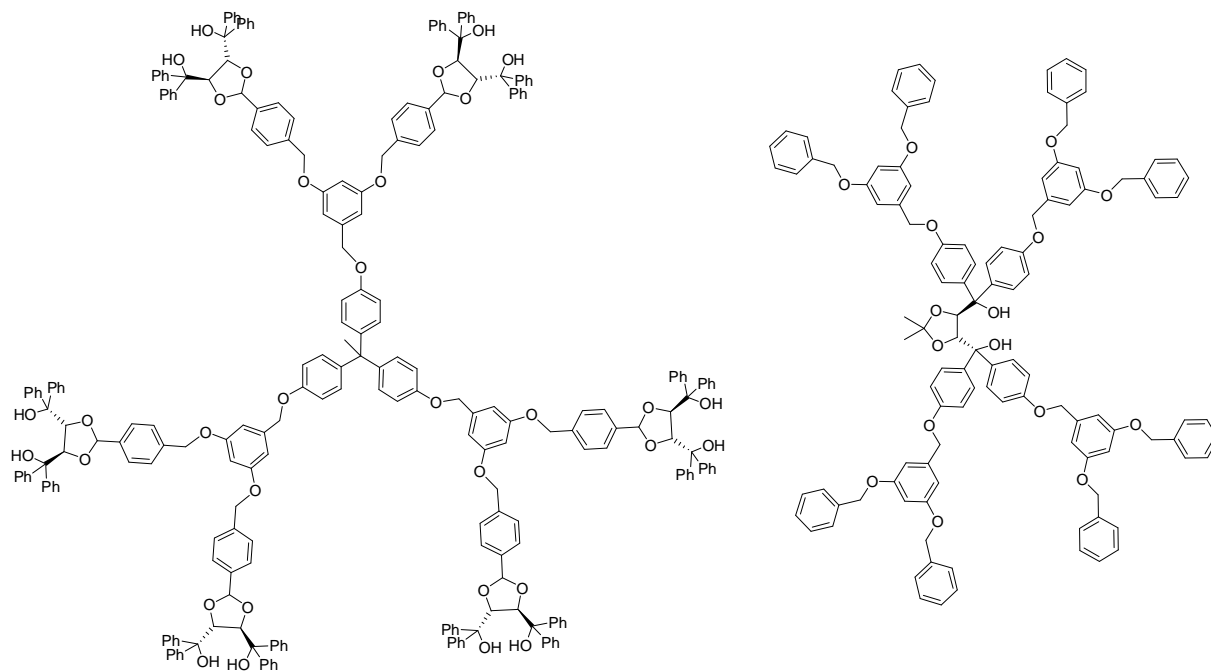
<sup>43</sup> H. Brunner, S. Altmann. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2285.

<sup>44</sup> R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008 et références citées.



**Figure 1.17:** Addition asymétrique de diéthyle zinc sur un aldéhyde.

Seebach et coll. ont utilisé le ligand TADDOL et l'ont greffé au cœur ainsi qu'à la périphérie de dendrimères (Figure 1.18).<sup>45</sup>



**Figure 1.18:** Ligand TADDOL greffé à la périphérie ou au cœur d'un dendrimère.<sup>45</sup>

En réaction d'alkylation d'aldéhyde catalysée par un complexe de titane, l'énantiosélectivité reste constante quel que soit le système catalytique utilisé (dendrimère ou monomère). Afin d'étudier l'effet d'un environnement chiral autour du dendrimère, le squelette du dendrimère fonctionnalisé au cœur par un ligand TADDOL a été modifié par l'insertion de motifs chiraux dans le squelette. Mais comme dans le cas du système de Brunner, pas ou peu d'influence sur la catalyse n'est observée.

Meijer a beaucoup étudié l'influence du greffage d'aminoalcools à la surface d'un dendrimère sur les propriétés physiques et les comportements en catalyse de ceux-ci. Pour cela, il a utilisé des dendrimères poly(propylène)imines (PPI) à la périphérie desquels il a greffé des aminoalcools. Leur utilisation en catalyse d'alkylation d'aldéhyde a mis en évidence une décroissance de l'énantiosélectivité parallèlement à l'augmentation de la taille du

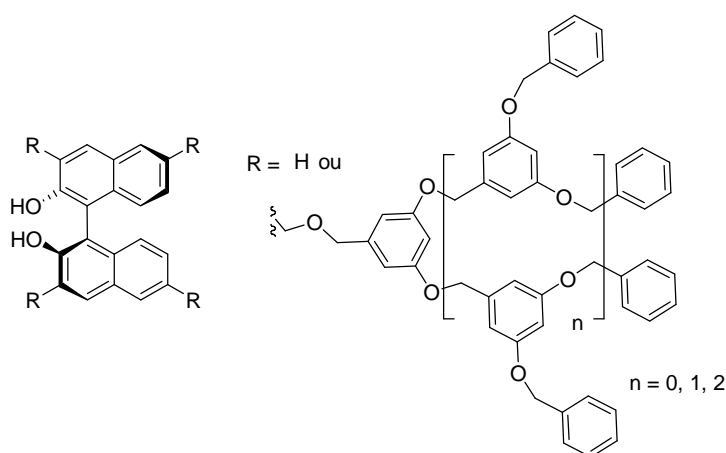
<sup>45</sup> a) D. Seebach, R. E. Marti, T. Hintermann, *Helv. Chem. Acta* **1996**, 79, 1710. b) D. Seebach, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, T. Butz, H. Sellner, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 125.



dendrimère.<sup>46</sup> Cet effet dendritique négatif provient, selon Meijer, de l'augmentation de la congestion stérique qui empêche les aminoalcools d'adopter leur conformation préférée.

Soai et coll. ont, pour leur part, utilisé des dendrimères poly(amido)amine (PAMAM) qu'ils ont eux aussi fonctionnalisés par des aminoalcools. En présence de ces catalyseurs, ils ont étudié l'addition de diéthyle zinc sur plusieurs N-diphénylphosphinylimines. Comme Meijer, ils ont observé une décroissance de l'excès énantiomérique parallèlement à l'augmentation de la taille du dendrimère.<sup>47</sup> Afin d'améliorer les performances de leur catalyseur, ils ont synthétisé un squelette rigide (*vide supra*). Des énantiosélectivités comparables à celles des catalyseurs monomériques ont été alors obtenues.

D'autres équipes ont également étudié la réaction d'addition asymétrique de dialcyle zinc sur des aldéhydes à l'aide de dendrimères fonctionnalisés au cœur.<sup>15, 48</sup> Le groupe de Fan a étudié l'impact de la localisation des branches dendritiques sur un ligand BINOL; pour ce faire, il a synthétisé plusieurs dendrimères possédant une à deux branches soit en positions 3, 3', soit en positions 6, 6' (Figure 1.19).<sup>49</sup>



**Figure 1.19:** BINOL fonctionnalisé à différentes positions du cycle par des branches dendritiques.<sup>49</sup>

Lorsque la catalyse est effectuée sans présence de titane, c'est le système possédant une branche dendritique en position 3 qui permet d'obtenir les énantiosélectivités et les conversions les plus hautes. Cependant, toutes deux décroissent avec l'expansion des branches. Fan suggère que les atomes d'oxygène présents sur les branches jouent un rôle important sur l'activité et l'énantiosélectivité de la réaction. Par contre en présence de titane, même si l'énantiosélectivité décroît avec l'augmentation de la taille des branches, les

<sup>46</sup> M. S. T. H. Sanders-Hovens, J. F. G. A. Jansen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 338.

<sup>47</sup> T. Suzuki, Y. Hirokawa, K. Ohtake, T. Shibata, K. Soai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 4033.

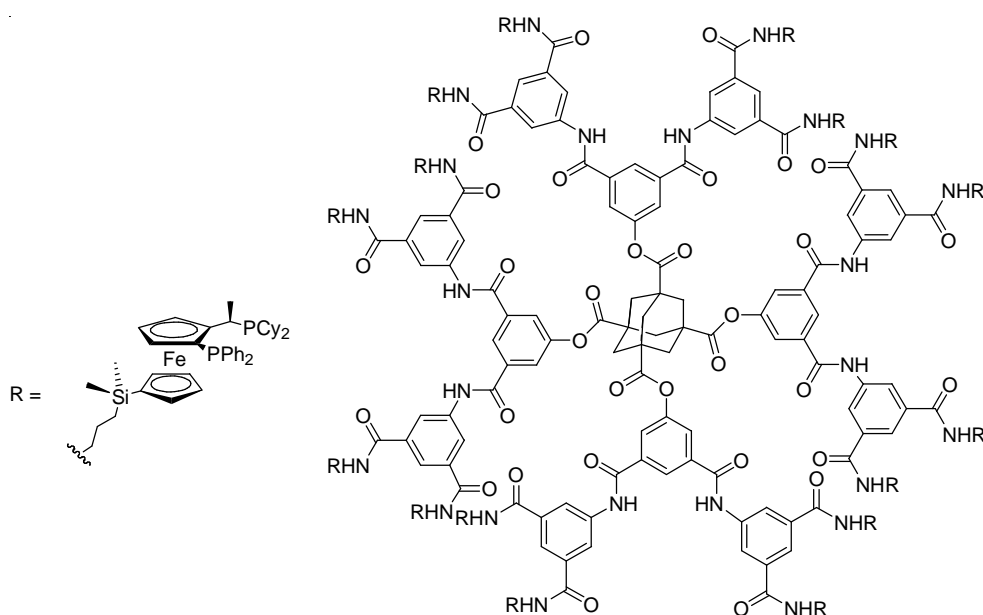
<sup>48</sup> C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387.

<sup>49</sup> G.-H. Liu, W.-J. Tang, Q.-H. Fan, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8603.

conversions restent très élevées. L'éloignement des branches en 6, 6' permet de diminuer l'effet négatif sur l'énantiosélectivité créé par l'encombrement stérique.

La répulsion stérique entre les branches peut aussi, en provoquant une modification de l'angle de chélation, avoir un impact sur la catalyse. Des observations similaires ont été faites par le groupe de Yoshida en allylation des aldéhydes<sup>50</sup> et par celui de Chow en réaction de Diels-Alder.<sup>51</sup>

Togni et coll. ont fonctionnalisé la surface d'un dendrimère avec le ligand Josiphos (Figure 1.20).<sup>52</sup>



**Figure 1.20:** Ligand Josiphos greffé à la surface d'un dendrimère polyamide.<sup>52</sup>

Ils ont comparé les résultats catalytiques de trois générations différentes en hydrogénation asymétrique, en alkylation allylique et en hydroboration. Pour les trois catalyses, ils observent des énantiométries similaires à celles du complexe de référence, et ce quelle que soit la génération.

Que ce soit en catalyse d'acide de Lewis,<sup>53</sup> en substitution allylique<sup>54</sup> ou en hydrogénation asymétrique,<sup>55</sup> l'évolution de l'énantiométrie en fonction de la taille du dendrimère suit généralement le même type de schéma. L'énantiométrie des dendrimères

<sup>50</sup> S. Yamago, M. Furukawa, A. Azuma, J.-I. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3783.

<sup>51</sup> H.-F. Chow, C.-W. Wan, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3444.

<sup>52</sup> C. Köllner, A. Togni, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1762.

<sup>53</sup> a) T. Arai, T. Sekiguti, Y. Iizuka, S. Takizawa, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymetry* **2002**, 13, 2083. b) B.-Y. Yang, X.-M. Chen, G.-J. Deng, Y.-L. Zhang, Q.-H. Fan, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3535.

<sup>54</sup> M. Malkoch, K. Hallman, S. Lutsenko, A. Hult, E. Malmström, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8197.

<sup>55</sup> a) P. N. Liu, Y. C. Chen, X. Q. Li, Y. Q. Tu, J.-G. Deng, *Tetrahedron: Asymetry* **2003**, 14, 2481. b) J.-G. Deng, Q.-H. Fan, X.-M. Chen, D.-S. Liu, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2002**, 1570.

est généralement similaire à celle du catalyseur de référence, et ce jusqu'à ce que l'encombrement stérique gêne la catalyse et diminue les excès énantiomériques. L'importance de l'effet de l'encombrement dépend de la place nécessaire à la formation des intermédiaires au cours de la catalyse, de la modification ou non de l'angle de chélation du ligand et de l'efficacité du catalyseur. Dans le cas de catalyseurs très efficaces comme le TADDOL ou la Josiphos, la diminution de l'énantiosélectivité entre les générations est faible et ne permet pas d'étudier les différents facteurs pouvant influencer les effets dendritiques.

Contrairement aux effets dendritiques sur l'activité et la sélectivité, il est difficile de trouver des exemples d'effets positifs importants sur l'énantiosélectivité. Dans la majorité des cas, l'augmentation n'est que de quelques pourcents et est souvent due à une modification de l'angle de chélation du ligand. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'exemple de forte augmentation de l'énantiosélectivité avec l'accroissement de la taille du dendrimère.

#### **I-4 Projet de recherche.**

Afin de mieux comprendre les facteurs influençant les effets dendritiques et plus particulièrement ceux permettant d'obtenir un effet positif sur l'énantiosélectivité, nous avons décidé de synthétiser une série de dendrimères dont la périphérie est fonctionnalisée par des ligands chiraux. Le chapitre suivant présentera le ligand et les dendrimères choisis pour cette étude ainsi que la synthèse et la caractérisation des systèmes dendritiques obtenus. Puis, nous présenterons les résultats catalytiques obtenus en chimie du rhodium et du palladium. Dans chacun des cas nous tenterons de rationaliser les effets dendritiques obtenus.

## Chapitre II

---

### Présentation du système dendritique

---

II-1 Choix du système dendritique .....	27
A) Définition du système idéal.....	27
B) Conception du système dendritique .....	27
II-2 Synthèse et caractérisation du système dendritique .....	29
A) Synthèse .....	29
B) Caractérisation des dendrimères.....	30
II-3 Mesure de rayons hydrodynamiques.....	35
II-4 Conclusions .....	37



## II-1 Choix du système dendritique

### A) Définition du système idéal

Parmi toutes les possibilités de greffage du catalyseur sur le dendrimère (cf. Chap. I), le positionnement du ligand à la surface du dendrimère nous semble le plus judicieux. En effet, cette localisation rend le catalyseur plus accessible pour le substrat et permet de jouer sur la variation de la concentration locale du catalyseur.

Le greffage du catalyseur sur la surface du dendrimère devra être relativement direct.

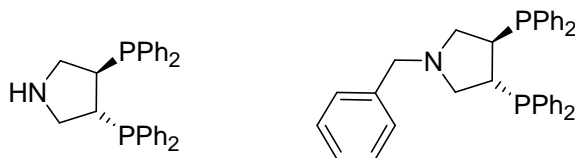
Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que l'énantiosélectivité est gouvernée par de faibles incréments d'enthalpie libre d'activation.<sup>1</sup> Ainsi, un catalyseur chiral devrait permettre de mettre en évidence de légères modifications de son micro-environnement.

L'utilisation de ligands phosphorés nous semble adaptée car ce sont des ligands de choix pour les métaux de transition de la droite du bloc "d" et qu'ils permettent d'observer facilement la formation et la modification des complexes à la surface des dendrimères. En effet, l'isotope <sup>31</sup>P (abondance 100%, I = 1/2) est un noyau actif en RMN et est une sonde très sensible pour d'obtenir des informations sur les complexes formés.

L'utilisation de dendrimères commerciaux permet de s'affranchir de la synthèse du squelette du dendrimère ce qui permet d'accéder plus rapidement au système dendritique.

### B) Conception du système dendritique

Dans le but de répondre aux critères définis précédemment, nous avons choisi d'utiliser le ligand Pyrphos (Figure 2.1).<sup>2</sup>



**Figure 2.1:** Ligands Pyrphos (gauche) et Deguphos (droite).

Ce ligand est une diphosphine chirale synthétisée en six étapes à partir de l'acide tartrique énantio-pur. Il a été développé par Nagel et coll. et est principalement utilisé en

<sup>1</sup> R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008 et références citées.

<sup>2</sup> U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.

hydrogénation asymétrique catalysée par des complexes de rhodium(I).<sup>3</sup> Dans ce type de catalyse, il permet d'obtenir de très bonnes activités et énantiosélectivités. Notons également que la Deguphos, son dérivé N-benzylé, est utilisée dans un procédé industriel de la société Degussa.<sup>4</sup>

Le coût de la synthèse de ce type de ligand étant relativement élevé, de nombreuses publications sont consacrées à son immobilisation sur divers supports pour permettre sa réutilisation.<sup>5</sup> Grâce à l'amine secondaire présente dans le squelette de la Pyrphos, ce ligand peut être facilement greffé sur un support par une réaction d'amidation. Dans la plupart des cas, le ligand immobilisé présente une stéréosélectivité similaire à celle obtenue avec le ligand mononucléaire. Le ligand Pyrphos a aussi été utilisé en hydrosilylation d'allènes<sup>6</sup> ainsi qu'en oxydation de Baeyer-Villiger catalysée par des complexes de platine.<sup>7</sup> Enfin, la Pyrphos a été aussi très récemment utilisée pour la synthèse d'un dendrimère fonctionnalisé au cœur.<sup>8</sup> Cet exemple sera détaillé dans le chapitre III.

Il est important de pouvoir étudier l'influence de la nature du squelette du dendrimère sur la catalyse. En effet, selon la nature des branches, l'arrangement spatial du dendrimère peut être différent et influencer la catalyse. Dans ce but, nous avons décidé de synthétiser plusieurs séries de dendrimères fonctionnalisés par des ligands Pyrphos. Les deux familles de dendrimères les plus couramment utilisées sont les poly(amido)amines (PAMAM)<sup>9</sup> et les poly(propylène)imines (PPI) (Figure 2.2).<sup>10</sup> Ces deux types de dendrimères sont commerciaux au moins jusqu'à la cinquième génération. Ils sont fonctionnalisés à leur surface par des amines primaires et possèdent des unités de branchement azotées. Leur différence réside dans le type de branche: dans le cas du PPI, les branches sont uniquement aliphatiques alors que dans le PAMAM elles comportent des fonctions amides.

---

<sup>3</sup> a) U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, 8, 1534. b) H. Jendralla, R. Henning, B. Seuring, J. Herchen, B. Kulitzscher, J. Wunner, *Synlett* **1993**, 2, 155. c) U. Nagel, C. Roller, *Z. Naturforsch* **1998**, 53b, 267. d) L. Greiner, D. H. Müller, E. C. D. van den Ban, J. Woltinger, C. Wandrey, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 679.

<sup>4</sup> W. Beck, U. Nagel (Degussa AG), *EU Patent* **1988**, N° 0151282.

<sup>5</sup> Pour des exemples d'immobilisation du ligand Pyrphos, voir: a) U. Nagel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 435. b) U. Nagel, E. Kinzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1098. c) U. Nagel, J. Leipold, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 815. d) B. Pugin (Ciba-Geigy AG), *EU Patent* **1996**, N° 728768. e) C.-C. Lin, A. S. C. Chan, *Tetrahedron* **1999**, 10, 1887.

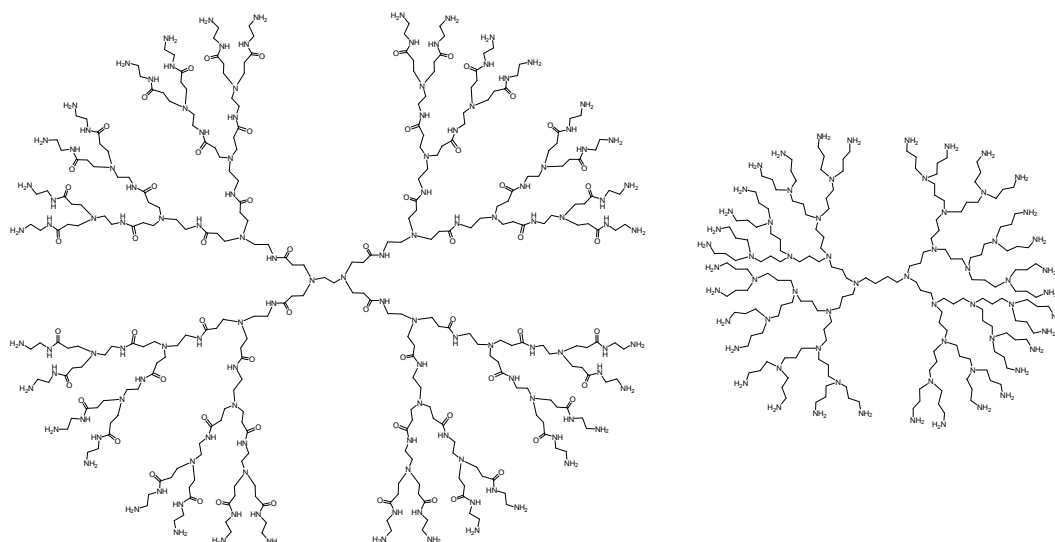
<sup>6</sup> A. Tillack, C. Koy, D. Michalik, C. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 116.

<sup>7</sup> C. Paneghetti, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1999**, 18, 5057.

<sup>8</sup> B. Yi, Q.-H. Fan, G.-J. Deng, Y.-M. Li, L.-Q. Qiu, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1361.

<sup>9</sup> D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117.

<sup>10</sup> a) E. M. M. de Brabander van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1308. b) C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1306.

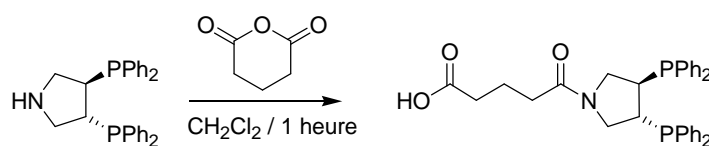


**Figure 2.2:** Dendrimères PAMAM G3 (gauche) et PPI G4 (droite) possédant chacun 32 amines primaires à la surface.

## II-2 Synthèse et caractérisation du système dendritique

### A) Synthèse

Le greffage du ligand sur le dendrimère se fait en deux étapes. Tout d'abord, l'azote de la Pyrphos est fonctionnalisé par une chaîne carbonée possédant à son extrémité une fonction acide carboxylique.<sup>2</sup> Cette fonctionnalisation s'effectue par une condensation entre la Pyrphos et l'anhydride glutarique (Figure 2.3).

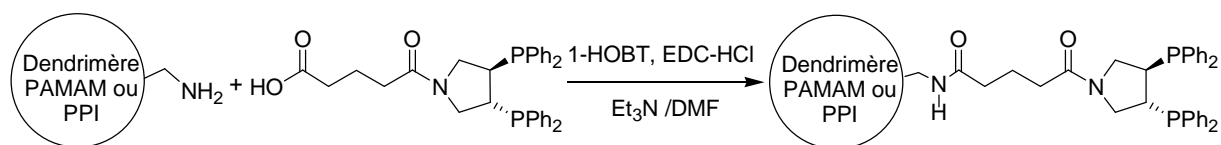


**Figure 2.3:** Fonctionnalisation de la Pyrphos pour obtenir un acide carboxylique terminal.

La seconde étape est le couplage entre le produit de condensation obtenu et les amines primaires du dendrimère. Il est effectué par l'éthyl-N,N-diméthylaminopropylcarbodiimide (EDC) en présence d'hydroxybenzotriazole (1-HOBT) (Figure 2.4).<sup>11</sup>

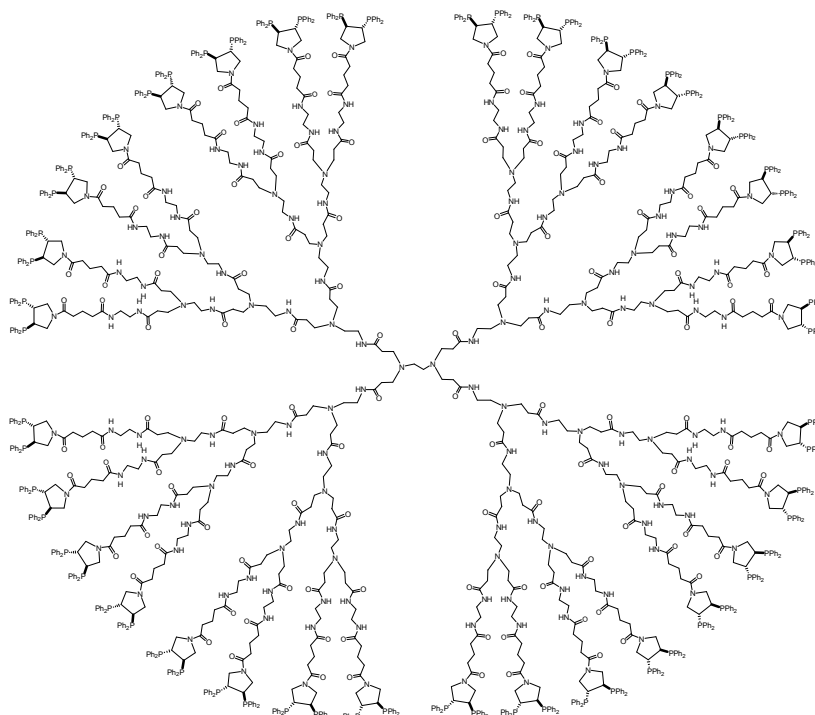
<sup>11</sup> G. D. Engel, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4319-4329.





**Figure 2.4:** Greffage du ligand Pyrphos sur les dendrimères PAMAM ou PPI.

Un excès de ligand est utilisé afin de s'assurer de la complète fonctionnalisation du dendrimère. Après précipitation et lavage à l'eau, les dendrimères fonctionnalisés par des ligands Pyrphos sont obtenus avec des rendements de 78 à 85%. Pour chaque famille de dendrimère, les molécules possédant de 4 à 64 Pyrphos ont été synthétisées (Figure 2.5).



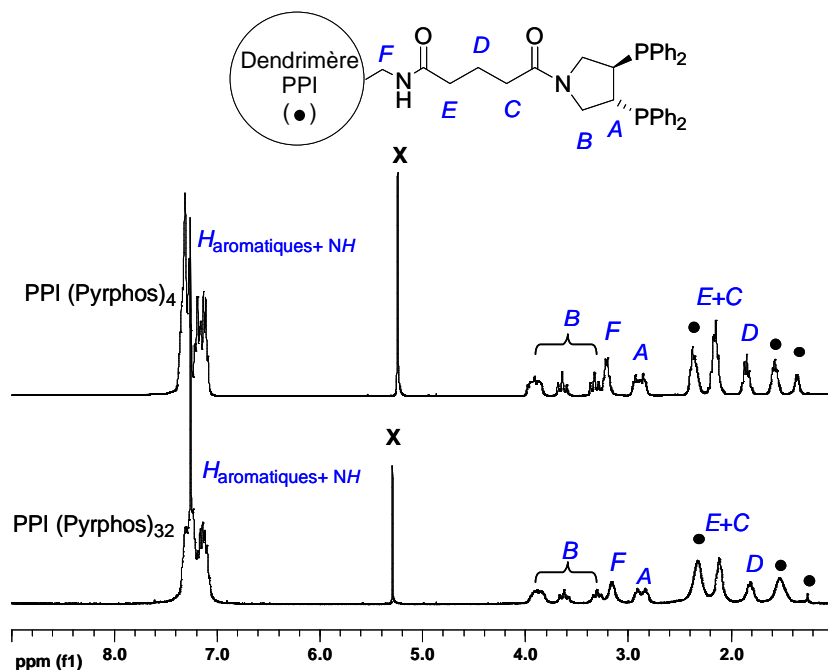
**Figure 2.5:** Dendrimère PAMAM(Pyrphos)<sub>32</sub>.

## **B) Caractérisation des dendrimères**

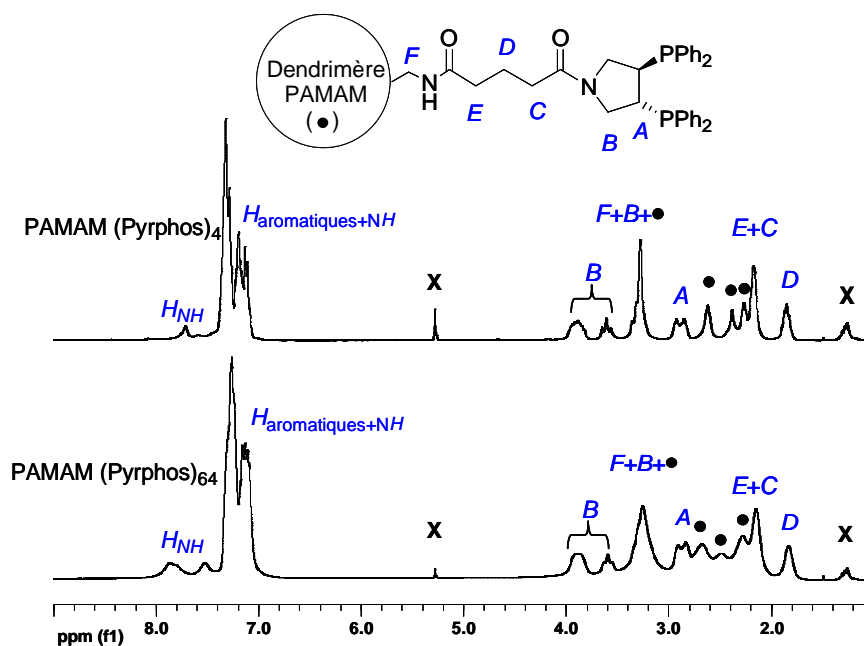
Dans le cadre de cette étude, il est crucial que la fonctionnalisation du dendrimère soit totale. Afin de s'en assurer, nous avons caractérisé notre système par les méthodes d'analyse usuelles.

La haute symétrie de l'architecture des dendrimères est reflétée par la RMN <sup>1</sup>H. Ainsi, pour le PPI (Figure 2.6) et pour le PAMAM (Figure 2.7), nous n'observons pas de variation des déplacements chimiques des protons entre les différentes générations. Nous notons un léger élargissement des signaux du dendrimère. Cet élargissement vient du recouvrement de

multiplets correspondant à des protons dont les déplacements chimiques sont très proches<sup>12</sup> ainsi que de l'augmentation du temps de corrélation globale de la macromolécule.



**Figure 2.6:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des PPI possédant 4 et 32 ligands Pyrphos (X: solvant).



**Figure 2.7:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des PAMAM possédant 4 et 64 Pyrphos (X: solvant).

Pour les plus grandes générations des dendrimères PAMAM, le chevauchement des signaux des protons du squelette rend plus difficile l'interprétation du spectre.

<sup>12</sup> M. Chai, Y. Niu, W. J. Youngs, P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4670.

Il est à noter que nous observons un déplacement vers les champs faibles du signal attribué au proton de la fonction amide dans les dendrimères PPI les plus grands. Cet effet peut être lié à l'augmentation de la tendance de ces protons à former des liaisons hydrogène avec les groupements carbonyles lorsque l'on va vers les générations les plus hautes.<sup>13</sup> Par contre, du fait du grand nombre de fonctions amide dans le squelette, ce phénomène est difficile à observer dans le cas des PAMAM.

Les spectres RMN <sup>13</sup>C donnent, eux aussi, des signaux relativement larges mais dont les déplacements chimiques sont suffisamment éloignés pour permettre leur interprétation. La fonctionnalisation complète des dendrimères a été vérifiée par le déplacement vers les champs forts du signal (le déplacement chimique passe de 40 à 38 ppm) correspondant au carbone en *a* de l'amine primaire dans le produit de départ (carbone "F") (Figure 2.8).<sup>12</sup> Des observations identiques ont été faites dans le cas du PAMAM.

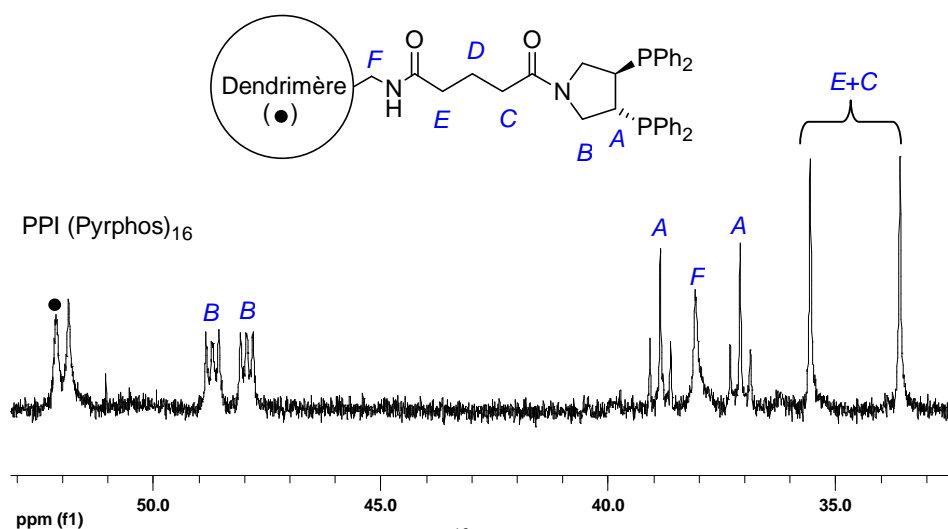
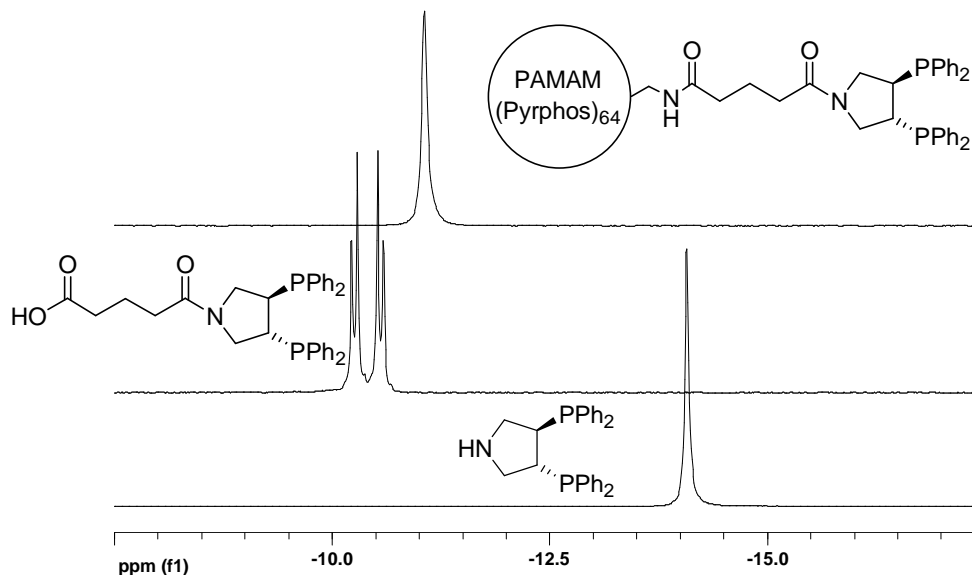


Figure 2.8: Spectre RMN <sup>13</sup>C ( 75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du PPI(Pyrphos)<sub>16</sub>.

La caractérisation par RMN <sup>31</sup>P a mis en évidence que tous les ligands greffés à la surface du dendrimère sont équivalents (Figure 2.9). Initialement, le signal des phosphores du ligand Pyrphos en RMN <sup>31</sup>P est un singulet du fait de sa symétrie C<sub>2</sub>. Après formation de la liaison amide, la symétrie est cassée par la rotation restreinte autour de la liaison amide ce qui rend les deux phosphores inéquivalents. Ce phénomène se traduit en RMN par l'éclatement du singulet en deux doublets d'un système AB. Après greffage sur le dendrimère, nous constatons que les signaux des deux phosphores sont fortement modifiés et nous observons à nouveau un signal similaire à celui obtenu avec une symétrie C<sub>2</sub>. Ce phénomène peut être dû à

<sup>13</sup> J. Cuadrado, M. Moran, C. M. Casado, B. Alonso, F. Labete, B. Garcia, M. Ibisate, J. Losada, *Organometallics* **1996**, *15*, 5278.

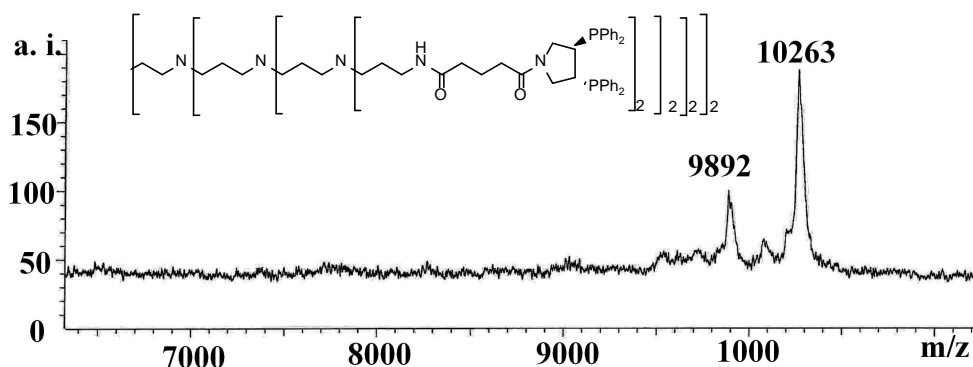
une dégénérescence du système AB ou à la variation de l'angle  $NCO$  de la fonction amide par contrainte stérique qui va provoquer de légères modifications des déplacements chimiques du système AB dont le pseudo-singulet est l'enveloppe.



**Figure 2.9:** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du ligand et du dendrimère.

La spectrométrie de masse est une méthode de choix pour l'étude des macromolécules, c'est pourquoi ce type d'analyse a souvent été utilisé dans le domaine des dendrimères.<sup>14</sup> Dans le but de prouver la totale fonctionnalisation de nos dendrimères, nous avons nous aussi utilisé cette méthode. Nous avons caractérisé les PPI jusqu'à l'espèce possédant 32 ligands Pyrphos. Selon la taille des dendrimères, il a fallu adapter la méthode d'ionisation. En effet, les deux plus petits dendrimères PPI ont pu être analysés en utilisant une source à bombardement atomique rapide (FAB), alors que les autres dendrimères de générations supérieures ont nécessité une source à ionisation laser (MALDI). Le spectre MALDI-TOF du PPI (Pyrphos)<sub>16</sub> est représenté ci-dessous (Figure 2.10). Nous observons le pic de l'ion moléculaire à 10263 uma correspondant à  $[M+O+H]^+$  ainsi qu'un pic à 9892 uma correspondant à  $[M-2\text{PPh}_2+H]^+$ . Cette méthode permet de confirmer la fonctionnalisation totale de nos dendrimères. En effet, dans le cas d'une fonctionnalisation incomplète, nous devrions observer des ions dont la masse correspond à celui de l'ion moléculaire moins  $n \times$  la masse du produit de condensation entre la Pyrphos et l'anhydride ( $n \times 500$  uma),<sup>11</sup> ce qui n'a jamais été le cas.

<sup>14</sup> a) J.-C. Blais, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5097. b) L. Zhou, D. H. Russel, M. Zhao, R. M. Crooks, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3567. c) H. Neubert, K. Knights, Y. R. de Miguel, D. A. Cowan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8297.



**Figure 2.10:** Spectre MALDI-TOF du PPI (Pyrphos)<sub>16</sub>.<sup>11</sup>

Dans le cas des PAMAM, seules les deux premières générations ont pu être caractérisées, et cela malgré des tests en FAB, MALDI et Electrospray. Les ions obtenus possèdent la même fragmentation que celle observée pour les dendrimères PPI.

L'ensemble des masses théoriques isotopiques ainsi que celles des ions moléculaires sont représentées sur le tableau ci-dessous (Figure 2.11).

dendrimer	technique	nature du pic moléculaire	valeur trouvée (uma)	valeur théorique (uma)
PPI(Pyrphos) <sub>4</sub>	FAB-MS	[M+H] <sup>+</sup>	2458	2458
PPI(Pyrphos) <sub>8</sub>	MALDI-TOF	[M+H] <sup>+</sup>	5058	5055
PPI(Pyrphos) <sub>16</sub>	MALDI-TOF	[M+O+H] <sup>+</sup>	10263	10265
PPI(Pyrphos) <sub>32</sub>	MALDI-TOF	[M+3O+H] <sup>+</sup>	20684	20682
PAMAM(Pyrphos) <sub>4</sub>	FAB-MS	[M+H] <sup>+</sup>	2659	2658
PAMAM(Pyrphos) <sub>8</sub>	MALDI-TOF	[M+Li] <sup>+</sup>	5716	5717

**Figure 2.11:** Masses isotopiques mesurées et calculées pour les PPI et PAMAM fonctionnalisés.

Les oxygènes résultent de l'oxydation des atomes de phosphore dans la matrice. Les deux dendrimères possèdent dans leur squelette des amines tertiaires qui sont des sites basiques protonnables.

### II-3 Mesure de rayons hydrodynamiques.

La structure tridimensionnelle des dendrimères en solution et la variation de la densité au sein de ces macromolécules sont l'objet de nombreuses études.<sup>15</sup> Afin de rendre compte de la variation de l'encombrement stérique à la surface du dendrimère, nous avons effectué des mesures de rayons hydrodynamiques en diffusion simple de lumière. Le rayon hydrodynamique d'une particule est son rayon moyen en solution lors d'un déplacement. La diffusion simple de lumière fait intervenir les interactions entre le rayonnement et la matière et nécessite un certain nombre de conditions. Afin d'obtenir des mesures exploitables, il faut qu'il y ait une forte différence de taille entre l'objet à étudier et le solvant mais que l'objet soit très petit vis-à-vis de la longueur d'onde utilisée afin d'obtenir une diffusion isotrope du rayonnement par la molécule. L'analyse est réalisée par irradiation de l'échantillon par une source laser, puis par mesure de l'intensité du rayonnement diffusé avec un angle  $\theta$  par rapport au rayon incident (Figure 2.12).

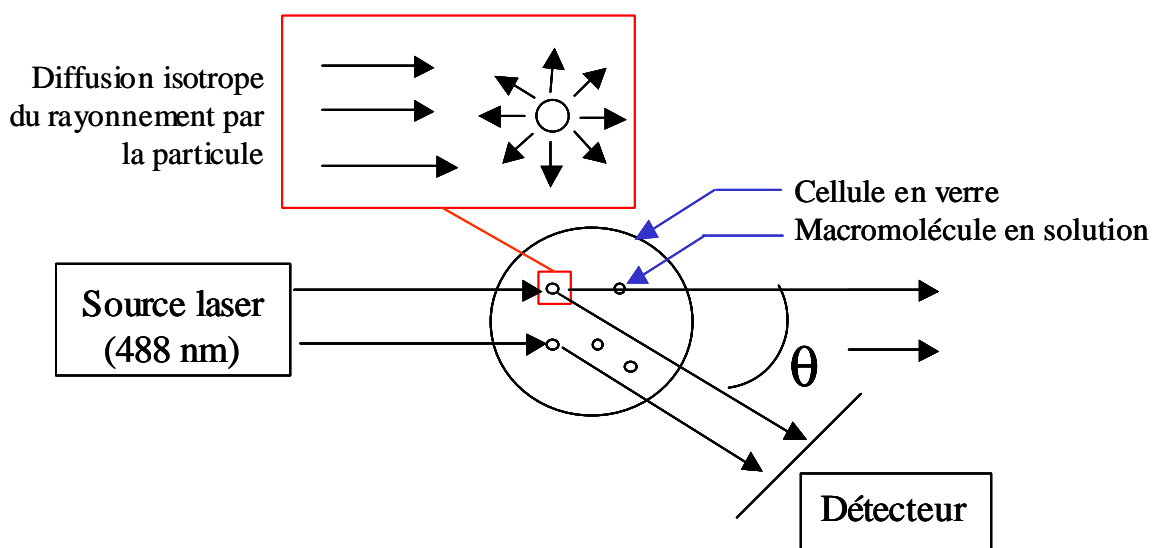


Figure 2.12: Principe de l'analyse par diffusion simple.

L'intensité diffusée en fonction du temps est enregistrée. Les fluctuations de la mesure de cette intensité autour de sa valeur moyenne sont dues au déplacement aléatoire des particules browniennes. Après un traitement mathématique, nous obtenons une fonction qui exprime le degré de corrélation entre deux instants donnés. Après un temps assez long, la corrélation avec l'instant  $t_0$  est devenue inexistante. Cette fonction permet d'obtenir le

<sup>15</sup> M. Ballauff, C. Likos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2998.

coefficient de diffusion (D) de la particule. Finalement l'équation de Stokes-Einstein relie D au rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) (Figure 2.13).

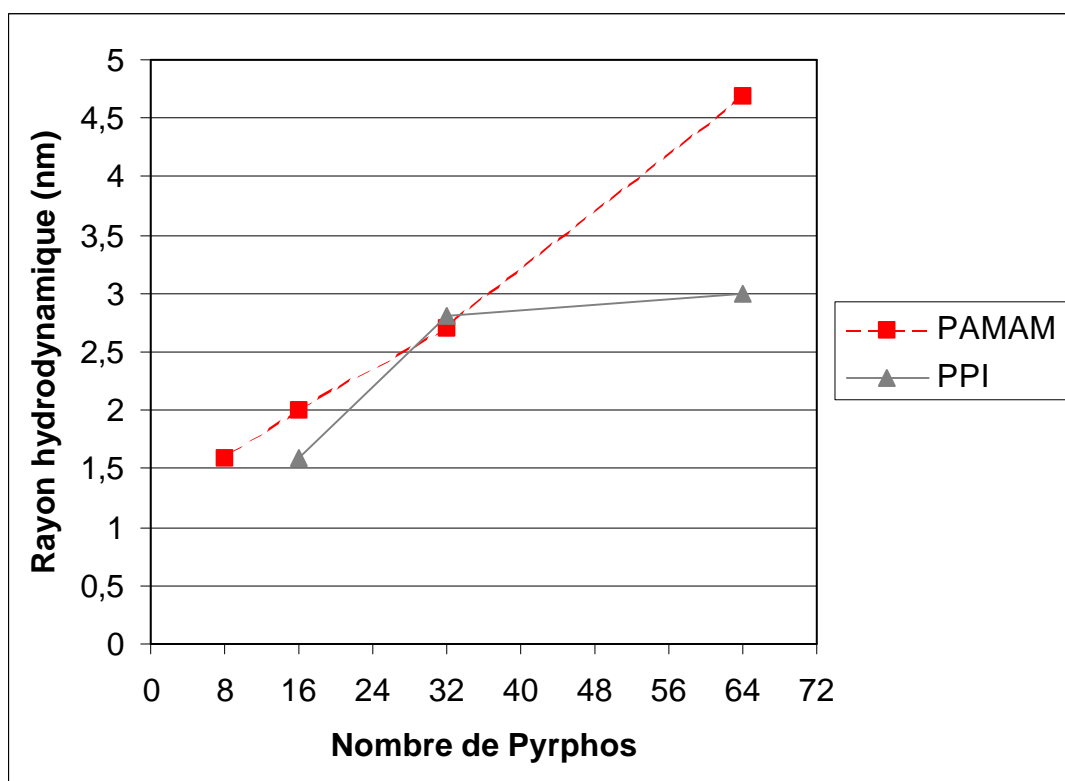
$$R_H = \frac{k T}{6 \Pi \eta D}$$

$R_H$ : rayon hydrodynamique  
 $\eta$ : viscosité  
D: coefficient de diffusion  
k : constante de Boltzmann  
T: température (K)

**Figure 2.13:** Equation de Stokes-Einstein.

Bien que le rayon hydrodynamique d'un dendrimère ne donne pas directement d'indications sur l'encombrement stérique à sa surface, l'évolution des rayons en fonction des générations permet elle d'en donner. En effet, une forte augmentation du  $R_H$  entre deux générations peut signifier l'augmentation de la rigidité de la structure et donc de l'encombrement stérique à la surface.

Malheureusement la nécessité d'avoir un fort contraste entre le dendrimère et le solvant rend difficile cette mesure pour les dendrimères de petites générations. Nous avons été en mesure de déterminer les rayons hydrodynamiques des 3 dendrimères PPI les plus grands et de 4 dendrimères PAMAM (Figure 2.14).



**Figure 2.14:** Rayon hydrodynamique des dendrimères de plus hautes générations.

L'évolution des rayons hydrodynamiques des dendrimères PAMAM est quasiment linéaire et de ce fait ne semble pas montrer de discontinuité dans l'augmentation de l'encombrement stérique à la surface du dendrimère. Par contre, dans le cas des dendrimères PPI, nous observons pour les deux premiers points une forte augmentation du  $R_H$ , alors que lors du passage à la génération supérieure cette augmentation est faible. Cependant, le faible nombre de dendrimères PPI ayant pu être analysés rend difficile l'interprétation de ces résultats.

## II-4 Conclusions

Nous avons fonctionnalisé la périphérie de six dendrimères commerciaux avec des ligands Pyrphos. Ces nouveaux dendrimères ont été modifiés afin de compléter la série des dendrimères PPI précédemment préparée au laboratoire, ainsi que pour préparer une nouvelle famille de ligands dendritiques basée sur les dendrimères PAMAM.

Ces dendrimères ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse (RMN, IR, spectrométrie de masse, microanalyse), et les rayons hydrodynamiques des dendrimères de plus grande taille ont été mesurés.

La comparaison du comportement en catalyse des deux séries de catalyseurs dendritiques sera abordée dans les prochains chapitres et ce afin de nous permettre d'étudier l'impact de la nature et de la taille du dendrimère sur les résultats en catalyse.





## Chapitre III

---

### Applications en chimie du rhodium

---

III-1 Généralités .....	41
III-2 Préparation des complexes de rhodium(I) .....	44
A) Synthèse .....	44
B) Caractérisation.....	45
III-3 Tests en hydrogénation asymétrique d'alcènes .....	48
A) Introduction .....	48
B) Résultats catalytiques .....	50
III-4 Utilisation de nos dendrimères en chimie des multicouches .....	51
A) Généralités.....	51
B) Test de fixation de nos dendrimères.....	53
C) Utilisation en catalyse .....	58
III-5 Conclusions.....	60



### III-1 Généralités

Dès l'émergence des dendrimères en catalyse, la fonctionnalisation de ces macromolécules par des complexes de rhodium(I) a suscité beaucoup d'intérêt. En effet, ces complexes catalysent deux réactions industrielles très importantes: l'hydrogénation et l'hydroformylation des alcènes.<sup>1</sup>

De nombreux groupes ont étudié les effets du greffage du catalyseur sur un dendrimère en catalyse d'hydroformylation, et cela en grande partie afin de mettre au point un catalyseur recyclable. Bien que cette réaction puisse impliquer un mécanisme bimétallique,<sup>2</sup> ce qui permettrait d'augmenter l'activité de la réaction en cas de forte concentration local de catalyseurs, les résultats obtenus par les différents groupes ne semblent pas montrer l'implication de ce type de phénomène. De plus, l'effet dendritique positif sur la régiosélectivité observé par l'équipe de Cole-Hamilton n'est pas non plus dû, d'après leur étude, à un intermédiaire bimétallique.<sup>3</sup> La plupart des résultats obtenus avec des catalyseurs dendritiques en hydroformylation font état d'un comportement similaire à celui obtenu dans le cas du catalyseur non greffé, avec tout de même une influence de l'encombrement stérique.<sup>4</sup> A notre connaissance, il n'existe pas d'étude portant sur une réaction d'hydroformylation asymétrique catalysée par des métallodendrimères.

La réaction d'hydrogénation par des complexes de rhodium(I) supportés par des dendrimères a, quant à elle, été principalement étudiée en version asymétrique. Le premier exemple a été celui des dendrizymes de Brunner, comme nous l'avons signalé dans l'introduction (chap I, p7). Les complexes dendritiques ont montré une activité proche de celle du système de référence et une faible induction chirale.<sup>5</sup> Les exemples en catalyse non asymétrique montrent une activité similaire à celle du complexe de référence<sup>6</sup> à l'exception de l'exemple de Kakkar et coll. En effet, lors de l'utilisation en réaction d'hydrogénation

---

<sup>1</sup> a) H. Brunner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Ed.: B. Cornils, A. Herrmann) Wiley-VCH, **2002**, *1*, 195. b) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Ed.: B. Cornils, A. Herrmann) Wiley-VCH, **2002**, *1*, 31.

<sup>2</sup> R. C. Matthews, D. K. Howell, W.-J. Peng, S. G. Train, W. D. Treleaven, G. G. Stanley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2253.

<sup>3</sup> L. Ropartz, K. J. Haxton, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4323.

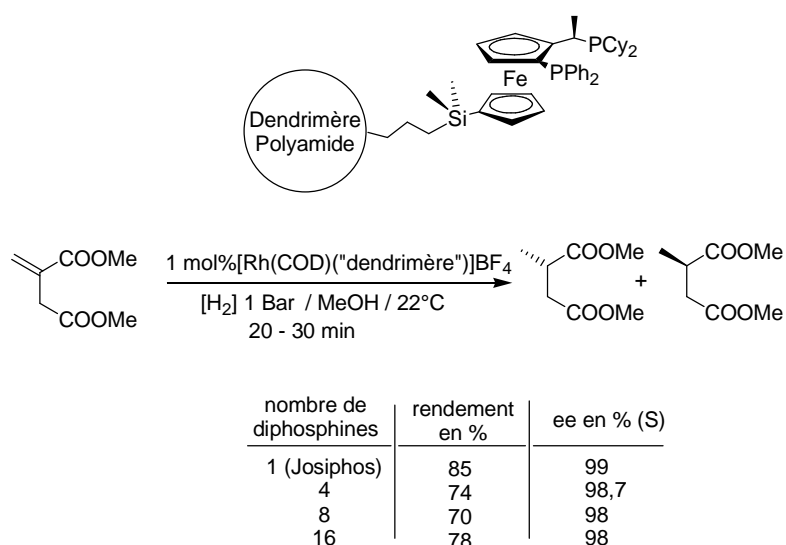
<sup>4</sup> a) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1526. b) G. E. Oosterom, S. Steffens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Topics in Catal.* **2002**, *19*, 61. c) S. C. Bourque, H. Alper, L. E. Manzer, P. Arya, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 956.

<sup>5</sup> H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39.

<sup>6</sup> a) M. Petrucci-Samija, V. Guillemette, M. Dasgupta, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1968. b) R. A. Findeis, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 99.

d'alcènes de dendrimères dont le squelette est composé de l'alcool 3,5-dihydroxybenzyle et d'espaceur diméthyle silyle et dont la périphérie est fonctionnalisée par des diphenyle phosphines coordonnées à des complexes de rhodium(I), ils observent une augmentation de l'activité avec l'augmentation du nombre de générations du dendrimère.<sup>7</sup> Cette augmentation est vraisemblablement due à l'accroissement de la vitesse d'initiation du catalyseur. Des études très complètes ont été publiées dans le cas de diphosphines chirales greffées sur des dendrimères.

L'équipe de Togni a greffé le ligand Josiphos sur un dendrimère polyamide, puis une étude du comportement de ce système en catalyse asymétrique a été menée. Les résultats obtenus en hydrogénation asymétrique d'alcènes sont représentés ci-dessous (Figure 3.1).<sup>8</sup>



**Figure 3.1:** Hydrogénation asymétrique catalysée par le ligand "Josiphos" greffé sur des dendrimères.

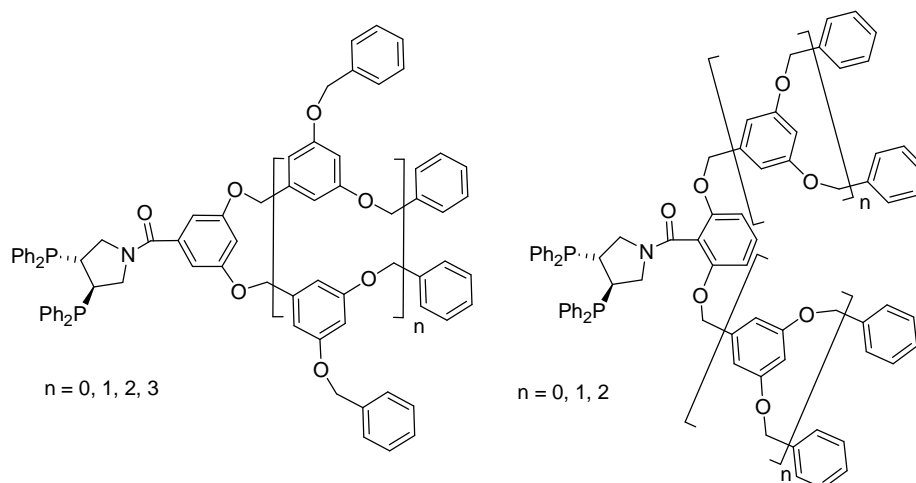
Les résultats obtenus pour les différentes générations de dendrimères sont similaires à ceux obtenus avec le ligand non greffé, même si les rendements sont légèrement plus faibles pour les dendrimères. Mais cette étude a été faite sur un nombre de générations trop faible pour pouvoir en tirer des conclusions. De plus le ligand induit une très forte énantiosélectivité ce qui diminue probablement les effets dendritiques.

Très récemment, Chan et coll. ont fonctionnalisé un ligand Pyrrhos avec des branches dendritiques de type Fréchet (Figure 3.2).<sup>9</sup>

<sup>7</sup> O. Bourrier, A. K. Kakkar, *J. Mat. Chem.* **2003**, *13*, 1306.

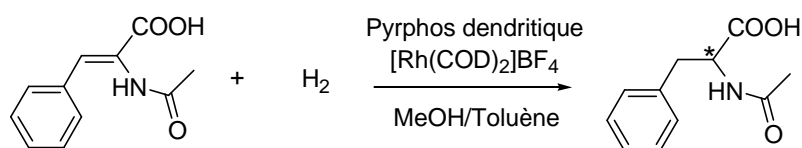
<sup>8</sup> C. Köllner, A. Togni, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1762.

<sup>9</sup> B. Yi, Q.-H. Fan, G.-J. Deng, Y.-M. Li, L.-Q. Qiu, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1361.



**Figure 3.2:** Ligand Pyrphos fonctionnalisé par des branches dendritiques.

Ils ont étudié l'effet de la position *ortho* ou *méta*, par rapport à la fonction amide, des branches dendritiques sur le cycle phénylamide ainsi que l'effet de leur taille sur le comportement catalytique du ligand Pyrphos. Lors de cette étude, leur réaction test est l'hydrogénation catalytique de l'acide  $\alpha$ -acétamido cinnamique (Figure 3.3).



**Figure 3.3:** Réaction d'hydrogénation asymétrique de l'acide  $\alpha$ -acétamido cinnamique.

Ils observent, dans le cas où les branches sont en position *méta* par rapport à la fonction amide, une très légère diminution de l'activité pour  $n$  de 0 à 2, mais le passage à la génération supérieure provoque une très forte chute de l'activité. Ce fort effet dendritique négatif révèle sans doute un important changement de l'arrangement spatial des branches. Par contre les systèmes catalytiques possédant les branches dendritiques en position *ortho* montrent une diminution importante mais régulière de l'activité. Dans tous les cas, l'énantiosélectivité de la réaction reste constante.

Au laboratoire, des études préliminaires en hydrogénation asymétrique ont été effectuées sur une série de dendrimères PPI possédant de 2 à 32 Pyrphos. Lors de l'hydrogénation asymétrique de l'ester de méthyle de l'acide  $\alpha$ -acétamido cinnamique et de l'itaconate de diméthyle, l'augmentation de la taille du dendrimère a provoqué une diminution de l'activité mais peu ou pas de diminution de l'énantiosélectivité.<sup>10</sup>

<sup>10</sup> G. D. Engel, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4319.

Les exemples de la littérature concernant des complexes dendritiques de rhodium montrent généralement un impact négatif sur l'activité et peu ou pas d'impact sur l'énantiosélectivité.

### III-2 Préparation des complexes de rhodium(I)

#### A) Synthèse

La synthèse des complexes de rhodium(I) greffés à la périphérie de dendrimères PAMAM ou PPI s'effectue par addition à température ambiante d'un équivalent de Pyrphos dendritique en solution sur une solution contenant un équivalent de précurseur de rhodium(I) (Figure 3.4).

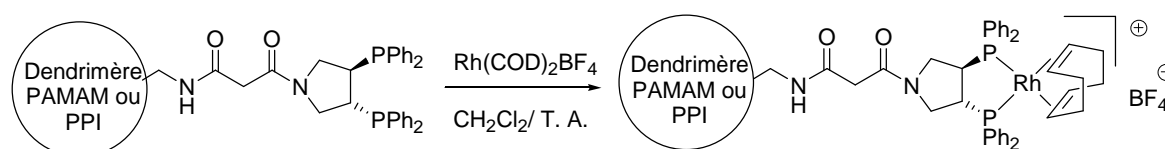


Figure 3.4: Réaction de métallation par un complexe de rhodium(I).

Cette procédure permet d'obtenir les dendrimères PPI et PAMAM possédant de 4 à 64 complexes de rhodium(I) à la périphérie (Figure 3.5).

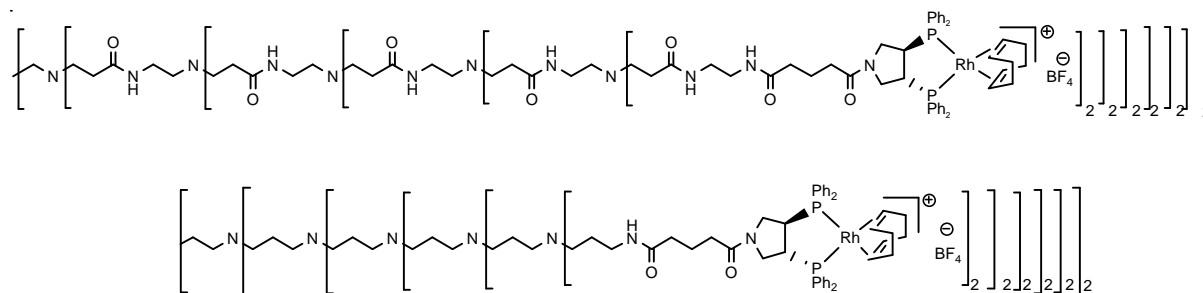
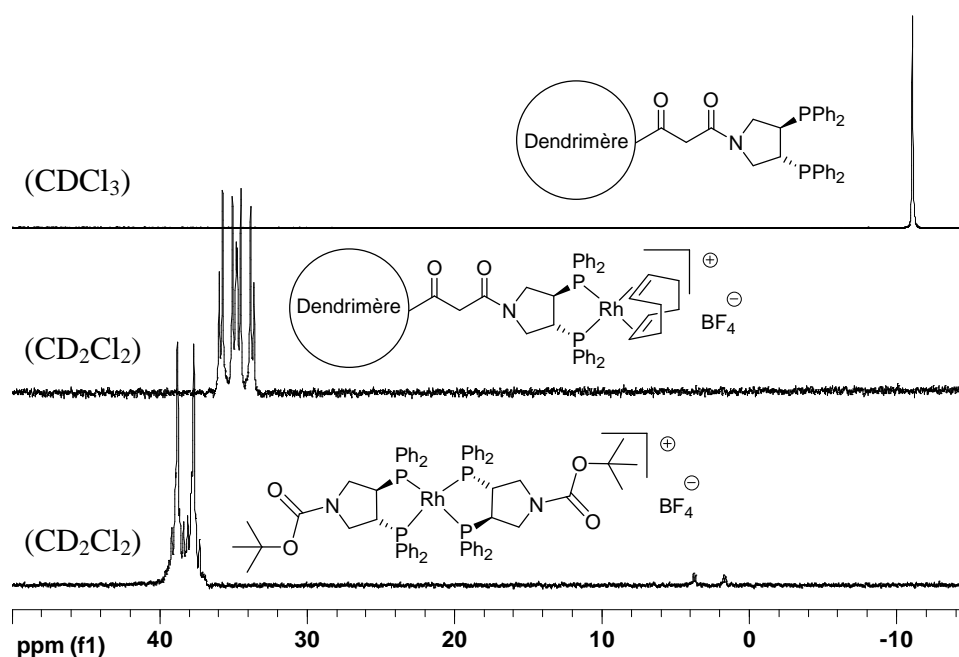


Figure 3.5: Dendrimères PAMAM et PPI fonctionnalisés par 64 complexes de rhodium(I).

Les complexes dendritiques de rhodium(I) sont isolés sous forme d'une poudre orange stable à l'air. Ces composés sont pour toutes les générations solubles dans le dichlorométhane, un peu moins dans les alcools et peu ou pas solubles dans l'éther diéthylique et le pentane.

## B) Caractérisation

La RMN  $^{31}\text{P}$  nous permet de voir que la métallation est totale. Il est à noter que si on inverse le protocole en additionnant le précurseur métallique sur la solution de ligand, nous observons la formation d'un autre complexe qui s'est révélé être un composé formé de deux diphosphines. Cette espèce a été synthétisée et caractérisée dans le cas du ligand "PyrBoc" (cf. III-3 B) par addition de deux équivalents de ligand pour un de précurseur métallique. La formation de cette espèce est favorisée par la haute concentration locale de ligand à la surface du dendrimère. Il est à noter que la solubilité de l'espèce "homoleptique" est plus faible que celle des complexes monodiphosphines.



**Figure 3.6:** Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz) du PAMAM(Pyrphos) $_{64}$  avant et après métallation et du complexe de rhodium(I) homoleptique.

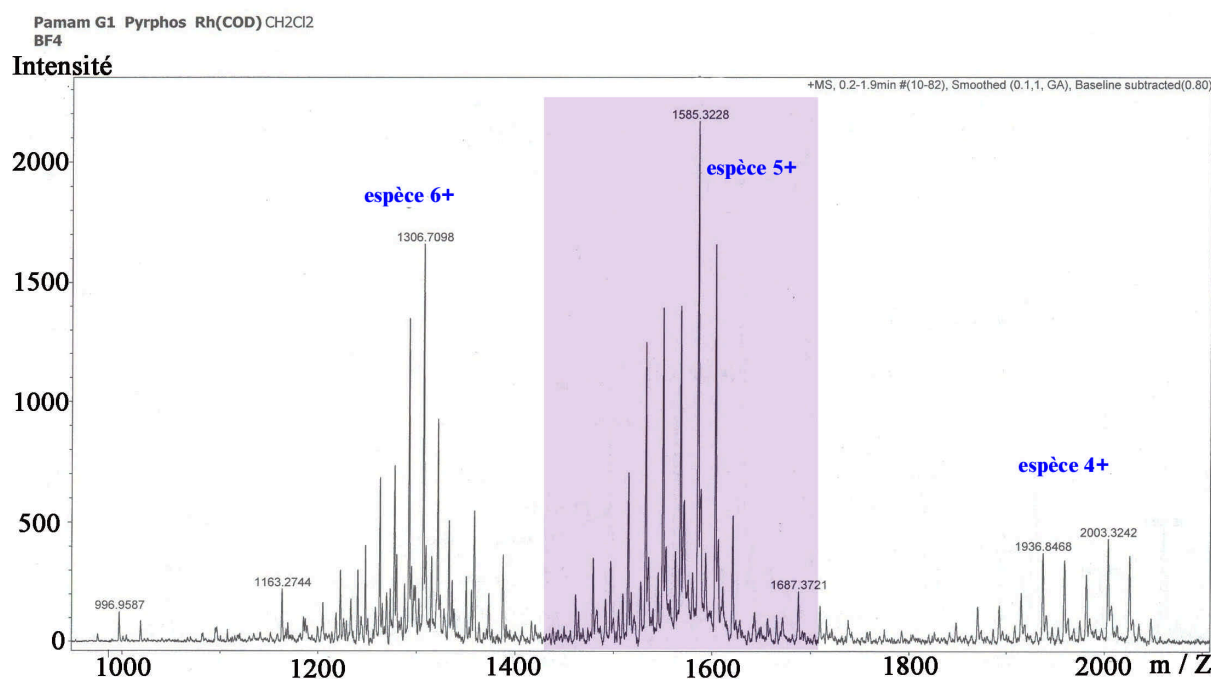
Après métallation par un complexe de rhodium(I), les signaux RMN  $^{31}\text{P}$  du ligand sont fortement déplacés vers les champs faibles et nous observons la transformation du pseudo-singulet en système ABX. Nous n'observons plus de produit de départ et la réaction est très sélective. Le complexe possédant deux diphosphines donne quant à lui un multiplet issu de la superposition des signaux des isomères *cis* et *trans* par rapport à l'arrangement des groupes carboxamides (Figure 3.6).

Les dendrimères métallés ont été caractérisés par les méthodes usuelles (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , IR, microanalyse). De plus, nous avons effectué une étude en spectrométrie de masse afin de mettre en évidence la formation du dendrimère totalement métallé et la monodispersité de



sa structure. Malgré de nombreux tests en FAB-MS et MALDI-TOF, ces méthodes d'ionisation ne nous ont pas permis d'obtenir de spectre exploitable. Par contre l'utilisation d'une source Electrospray (ESI) couplée à un analyseur à temps de vol (TOF) s'est révélée être une méthode plus adaptée pour l'analyse des dendrimères de rhodium(I). En effet cette méthode est un outil de choix pour l'analyse des macromolécules car elle combine une haute sensibilité, une ionisation douce et permet la formation d'ions polychargés permettant l'analyse de hautes masses moléculaires.<sup>11</sup>

Nous avons obtenu des spectres de masse pour les PAMAM possédant de 4 à 16 complexes de rhodium et les PPI en possédant 4 et 8. Les dendrimères en solution sont globalement neutres du fait de la présence de contre-ions. Les spectres montrent pour chaque dendrimère la présence de plusieurs ions polychargés, dans le cas du PAMAM(Pyrrhos Rh(I))<sub>8</sub> nous observons la présence des espèces possédant de 4 à 6 charges (Figure 3.7). En effet, l'ionisation par Electrospray va provoquer le départ d'une partie des contre-ions ainsi que la protonation d'une partie des sites basiques du dendrimère.



**Figure 3.7:** Spectre ESI-TOF du PAMAM(Pyrrhos Rh(I))<sub>8</sub>.

La comparaison entre les masses théoriques et calculées montre une très bonne corrélation. De plus nous n'observons pas de pic ayant une différence de masse de 298 uma correspondant à une métallation partielle du dendrimère ("Rh(COD)BF<sub>4</sub>" : 298 uma) (Figure 3.8), ce qui permet de penser que ces générations sont totalement métallées.

<sup>11</sup> J.-W. Weener, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10346 et références citées.

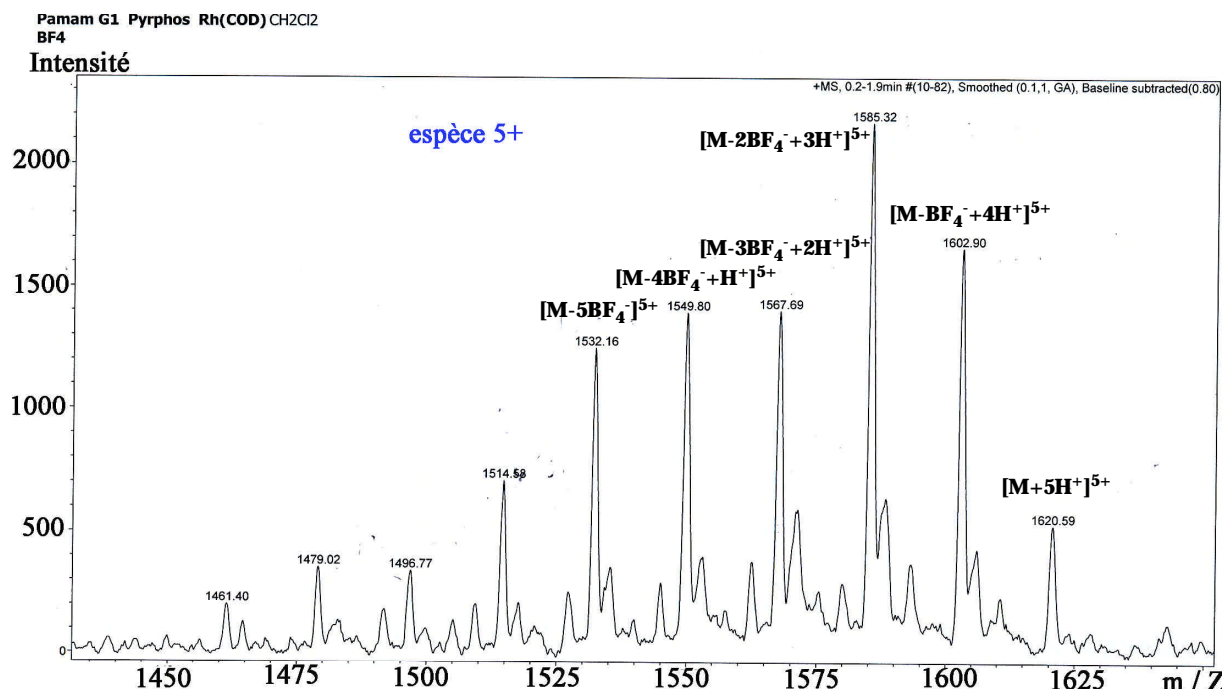


Figure 3.8: Agrandissement du spectre ESI-TOF correspondant à l'espèce 5 fois chargée.

Malheureusement nous observons une forte diminution de l'intensité des pics pour les générations supérieures (Figure 3.9).

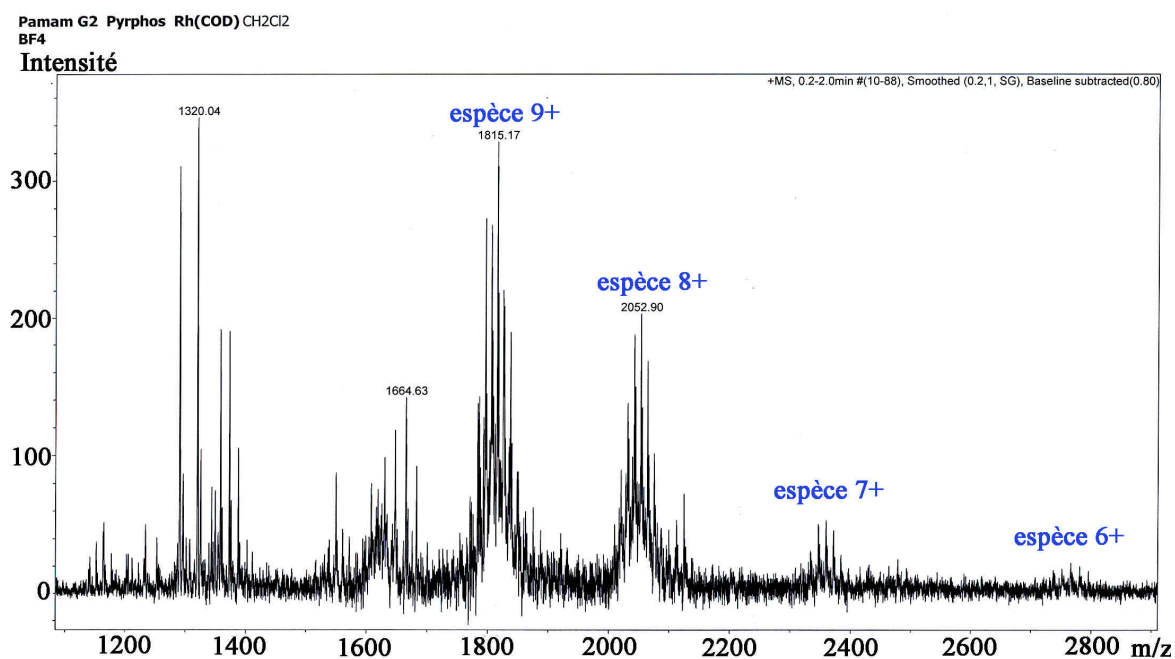


Figure 3.9: Spectre ESI-TOF du PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>.

Cet effet a probablement pour cause l'augmentation du nombre de massifs de polycations ainsi que de celui des espèces dans chacun d'eux.<sup>12</sup> De plus, la stratégie divergente de synthèse des dendrimères commerciaux utilisés est responsable de l'augmentation des défauts de la structure avec l'accroissement de la taille du dendrimère.<sup>13</sup> Les masses expérimentales et théoriques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Figure 3.10).

dendrimère	polycation	m/z expérimental (uma)	m/z théorique (uma)
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>4</sub>	[M-BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup>	1188,5	1188,0
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>8</sub>	[M-3BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup> ] <sup>5+</sup>	1436,0	1435,8
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>4</sub>	[M-3BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup> ] <sup>4+</sup>	897,8	897,3
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>8</sub>	[M+5H <sup>+</sup> ] <sup>5+</sup>	1620,6	1619,9
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>16</sub>	[M-3BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> +6H <sup>+</sup> ] <sup>9+</sup>	1815,2	1814,5

**Figure 3.10:** Masses théoriques et expérimentales des dendrimères de rhodium.

Nous avons aussi souhaité étudier nos dendrimères métallés par des complexes de rhodium à l'aide d'un microscope électronique en transmission, mais la forte tendance à l'agrégation de ces dendrimères n'a pas permis l'observation des macromolécules séparées l'une des autres et d'évaluer leur taille.

### III-3 Tests en hydrogénation asymétrique d'alcènes

#### A) Introduction

Depuis la découverte du catalyseur d'hydrogénation des alcènes par Wilkinson et coll. dans les années 1960,<sup>14</sup> de nombreuses études ont été consacrées à l'obtention d'une version asymétrique de cette réaction. Ainsi, un grand nombre de catalyseurs de rhodium se sont montrés efficaces pour l'hydrogénation énantiosélective des oléfines substituées et principalement des énamides.<sup>15</sup> Ces substrats sont particulièrement intéressants car l'hydrogénation asymétrique des énamides  $\alpha$ -substitués par un groupement alkoxy-carbonyle

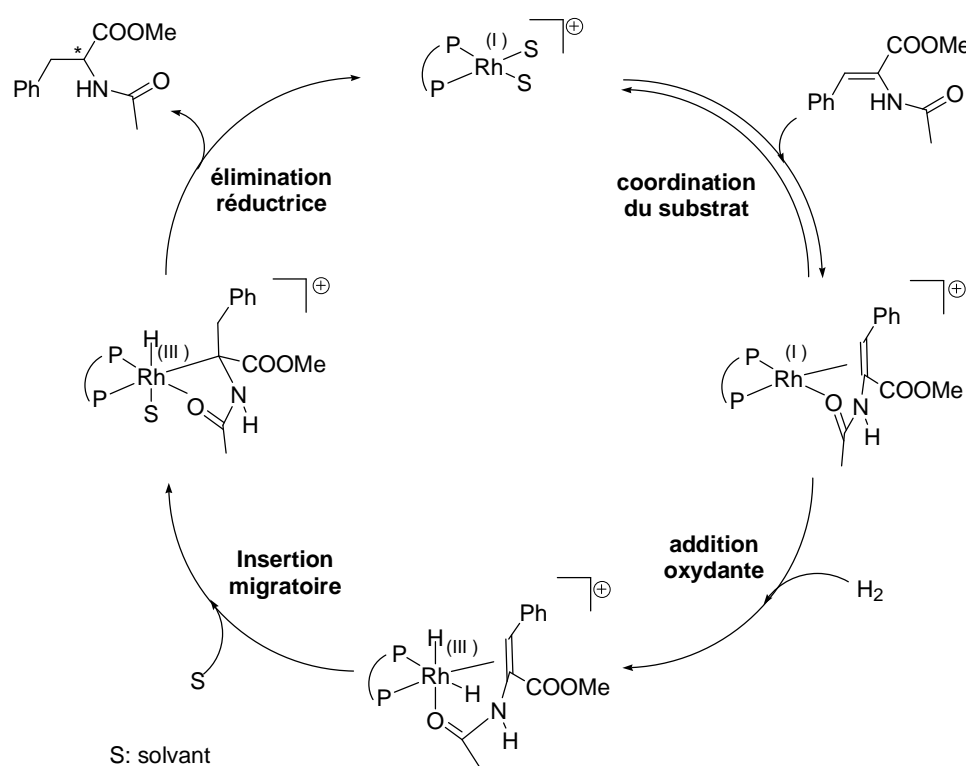
<sup>12</sup> L. P. Tolic, G. A. Anderson, R. D. Smith, H. M. Brothers II, R. Spindler, D. A. Tomalia, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **1997**, 165/166, 405.

<sup>13</sup> H. M. Janssen, A. W. Bosman, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.

<sup>14</sup> D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* **1965**, 208, 1203.

<sup>15</sup> T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori, *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, chap. 1.

ou hydroxycarbonyle permet d'accéder à des acides aminés énantiomériquement enrichis. Dans la majorité des études sur ce sujet le catalyseur utilisé est un complexe de rhodium cationique de type Schrock-Osborn.<sup>16</sup> Afin de mieux comprendre les différents facteurs influençant la réaction, des études mécanistiques ont été menées et ont permis d'établir le cycle catalytique de cette réaction (Figure 3.10), ainsi que de montrer que l'énantiomère formé préférentiellement lors de cette catalyse est issu d'un intermédiaire minoritaire.<sup>17</sup> Il est à noter que lors de ce cycle catalytique le complexe de rhodium reste cationique et que l'espèce catalytique nécessite 4 sites de coordination libres.



**Figure 3.10:** Cycle catalytique de l'hydrogénation d'un énamide par un complexe de rhodium cationique.

Parmi les ligands utilisés pour cette réaction, la Pyrphos a permis d'obtenir de hautes activités et énantiosélectivités.<sup>18</sup> De plus des versions supportées de ce ligand ont aussi été

<sup>16</sup> R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134.

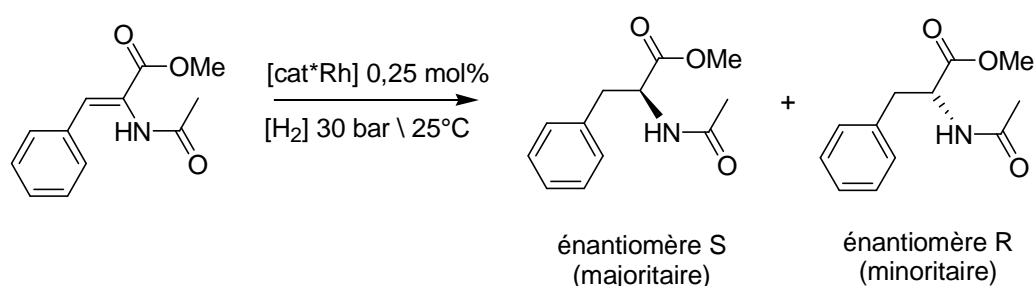
<sup>17</sup> a) C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746. b) P.A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2273. c) J. M. Brown, P. A. Chaloner, G. A. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 664.

<sup>18</sup> a) U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, 8, 1534-1538. b) U. Nagel, C. Roller, *Z. Naturforsch* **1998**, 53b, 267. c) L. Greiner, D. H. Müller, E. C. D. van den Ban, J. Woltinger, C. Wandrey, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 679. d) H. Jendralla, R. Henning, B. Seuring, J. Herchen, B. Kulitzscher, J. Wunner, *Synlett* **1993**, 2, 155.

testées en hydrogénation.<sup>19</sup> Ces études nous permettent d'avoir un comportement de référence pour la comparaison avec le système dendritique mis au point au laboratoire. Des travaux portant sur l'utilisation des dendrimères PPI(Pyrphos) possédant à leur périphérie de 2 à 32 complexes de rhodium en hydrogénation asymétrique des alcènes ont débuté au laboratoire.<sup>10</sup> Au cours de cette étude, deux substrats avaient été utilisés en hydrogénation asymétrique: le Z, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle et l'itaconate de diméthyle. Pour les deux substrats, une diminution de l'activité avec l'accroissement de la taille du dendrimère a été observée ce qui constitue un effet dendritique négatif. Par contre, peu ou pas de variation de l'énantiosélectivité selon la taille du dendrimère n'a été observée.

## **B) Résultats catalytiques**

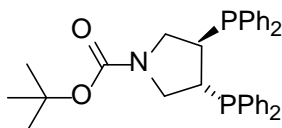
Afin de compléter l'étude du comportement catalytique effectué sur les premières générations de PPI, nous avons entrepris des tests catalytiques avec les dendrimères PAMAM et un dendrimère PPI de plus grande génération. Ce travail avait deux objectifs: le premier était de poursuivre l'étude sur les dendrimères PPI pour voir si nous n'observions pas de chute de l'énantiosélectivité pour le dendrimère de plus grande génération, le second était d'étudier si la modification de la nature du squelette du dendrimère avait un impact sur l'énantiosélectivité. Nous n'avons pas souhaité revenir à l'étude portant sur l'activité. De plus nous avons choisi de limiter l'étude de la stéréosélectivité de la réaction au substrat Z, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle. Les hydrogénations ont été effectuées dans le méthanol avec une pression d'hydrogène de 30 bars et à température ambiante (Figure 3.11).



**Figure 3.11:** Réaction d'hydrogénation asymétrique de l' $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle.

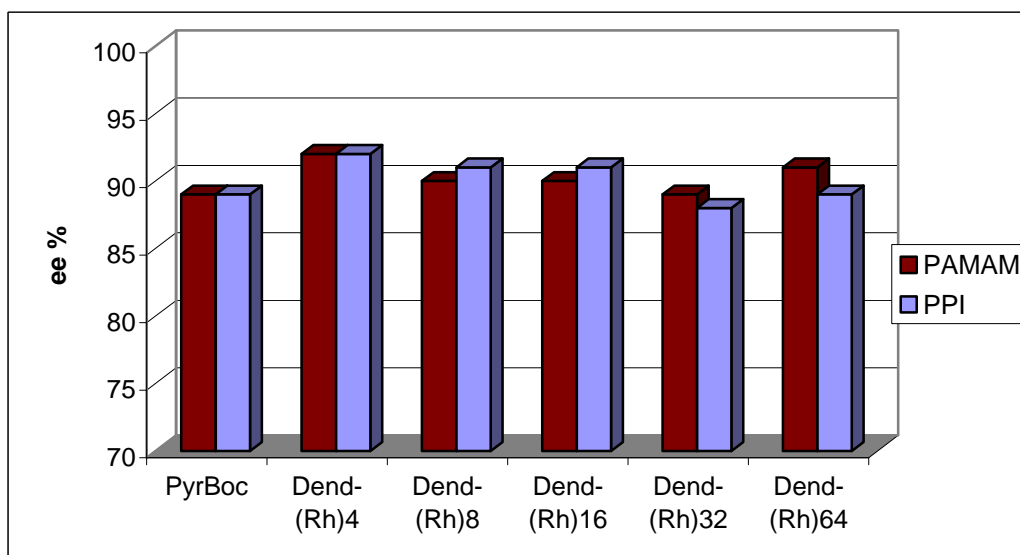
Le ligand choisi en référence est la PyrBoc qui est obtenue par protection de l'amine secondaire de la Pyrphos par un groupement *tert*-butoxycarbone (Figure 3.12).

<sup>19</sup> a) U. Nagel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 435. b) U. Nagel, E. Kinzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1098. c) U. Nagel, J. Leipold, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 815. d) B. Pugin (Ciba-Geigy AG), *EU Patent* **1996**, N° 728768. e) C.-C. Lin, A. S. C. Chan, *Tetrahedron* **1999**, 10, 1887.



**Figure 3.12:** Ligand *N*-*tert*-butoxycarbonyle Pyrphos (PyrBoc).

Les résultats obtenus pour les différents dendrimères sont représentés dans le tableau ci-dessous (Figure 3.13).



**Figure 3.13:** Excès énantiomériques obtenus pour l'hydrogénation du *Z*, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle.

Nous n'observons pas de diminution de l'énantiosélectivité pour les dendrimères PPI et PAMAM en fonction de leur taille. De même, aucune variation significative de l'excès énantiomérique en fonction de la nature du dendrimère (PPI ou PAMAM) n'est observée. Lors de l'hydrogénation de ce substrat, notre système catalytique ne semble pas avoir d'effet dendritique sur l'énantiosélectivité.

### III-4 Utilisation de nos dendrimères en chimie des multicouches

#### A) Généralités

La séparation du catalyseur du milieu réactionnel est un problème récurrent en catalyse. Les études dans ce domaine sont motivées d'une part par le coût du catalyseur et d'autre part par les problèmes sanitaires posés par la présence du catalyseur dans le produit formé. De ce point de vue, les catalyseurs dendritiques pourraient présenter plus d'avantages que les catalyseurs homogènes classiques. En effet il est facile de modifier la taille du dendrimère ou sa solubilité afin d'obtenir un fort contraste entre le catalyseur et les produits

de réaction. Le catalyseur dendritique peut être séparé des produits de réaction par filtration, précipitation, purification par colonne chromatographique ou utilisation d'un milieu biphasique. Ce domaine fait l'objet de nombreuses publications du fait de son intérêt économique.<sup>20</sup>

Afin de mettre au point un catalyseur facilement recyclable, notre équipe s'est intéressée à l'immobilisation de nos dendrimères sur des supports hétérogènes ainsi qu'à leur comportement en catalyse. Les deux méthodes les plus utilisées dans la littérature pour obtenir un catalyseur dendritique hétérogène sont la synthèse de branches dendritiques sur un support solide<sup>21</sup> et la polymérisation du dendrimère.<sup>22</sup> Afin de mettre au point une méthode alternative qui puisse immobiliser nos dendrimères sans nécessiter de les modifier, nous avons entamé une collaboration avec le groupe du professeur G. Decher à l'Institut Charles Sadron dans le but d'utiliser nos dendrimères en chimie des multicouches.

Des films multicouches incorporant des dendrimères peuvent être obtenus par plusieurs voies dont l'utilisation de la chimie de coordination,<sup>23</sup> des liaisons hydrogènes,<sup>24</sup> de la reconnaissance biospécifique,<sup>25</sup> de la formation de liaisons covalentes<sup>26</sup> ou des interactions électrostatiques.<sup>27</sup>

Les dendrimères polycationiques sont des macromolécules très intéressantes pour la formation de multicouches par interactions électrostatiques. En effet, la forte densité de charges à la surface du dendrimère renforce les interactions avec le support et rend la couche ainsi formée plus résistante vis à vis de la désorption. L'objectif de ce travail est dans un premier temps, la mise au point d'une méthode de synthèse de multicouches dont l'électrolyte cationique est notre dendrimère, ainsi que l'étude de la stabilité de la structure avec l'accroissement du nombre de couche. Dans un deuxième temps, nous souhaitons tester le comportement catalytique des dendrimères une fois déposés à la surface d'un support.

---

<sup>20</sup> R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717.

<sup>21</sup> Exemples: a) Y.-M. Chung, H.-K. Rhee, *Chem. Commun.* **2002**, 238. b) S.-M. Lu, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13126. c) J. P. K. Reynhardt, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8353. d) S.-M. Lu, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3558.

<sup>22</sup> Exemples: a) P. B. Rheiner, H. Sellner, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2027. b) Q.-S. Hu, C. Sun, C. E. Monaghan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 927. c) H. Sellner, P. B. Rheiner, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 352.

<sup>23</sup> S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855.

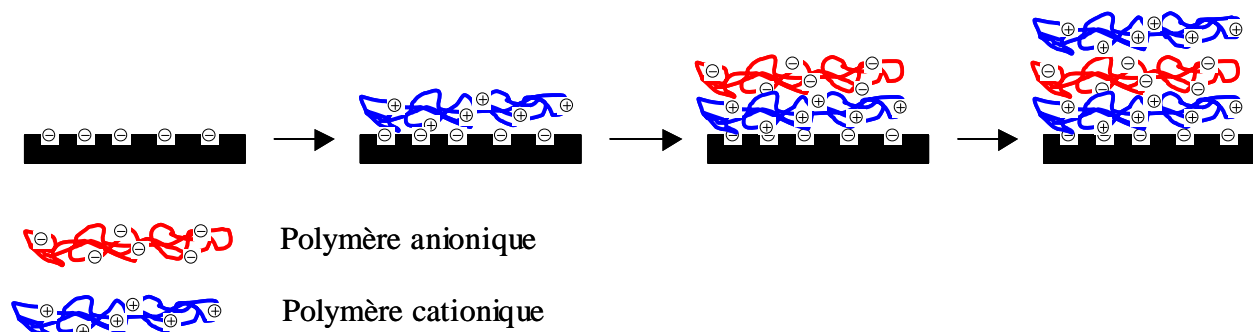
<sup>24</sup> H. Zhong, J. Wang, X. Jia, Y. Li, Y. Quin, J. Chen, X. S. Zhao, W. Cao, M. Li, Y. Wei, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 583.

<sup>25</sup> J.-i. Anzai, Y. Kobayashi, N. Nakamura, M. Nishimura, Tomonori Hoshi, *Langmuir* **1999**, *15*, 221.

<sup>26</sup> M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988.

<sup>27</sup> a) L. Cheng, G. E. Pacey, J. A. Cox, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 4223. b) D. Pointu, Thèse de Doctorat, **2002**, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Au début des années 1990, le groupe de Decher a montré qu'il était possible de déposer des couches de polymères de charges opposées sur une surface avec un très bon contrôle de la structure multicouche résultante (Figure 3.14).<sup>28</sup>



**Figure 3.14:** Synthèse de multicouches par interactions électrostatiques.

La formation d'assemblages électrostatiques "couche après couche" est devenue une technique de choix pour la synthèse de structures multicouches. En effet, elle est applicable à un grand nombre de systèmes avec l'obtention d'une large gamme de propriétés électriques, magnétiques et optiques. Elle possède entre autre les avantages d'être peu onéreuse, facile à mettre en œuvre et peu polluante.

### **B) Test de fixation de nos dendrimères**

Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude nos dendrimères polycationiques de rhodium(I). L'utilisation d'un cation métallique complexé présente l'avantage d'éviter les phénomènes de désorption rencontrés dans le cas de dendrimères à amines terminales protonnées<sup>29</sup> et de diminuer l'influence du pH sur la formation de la couche.

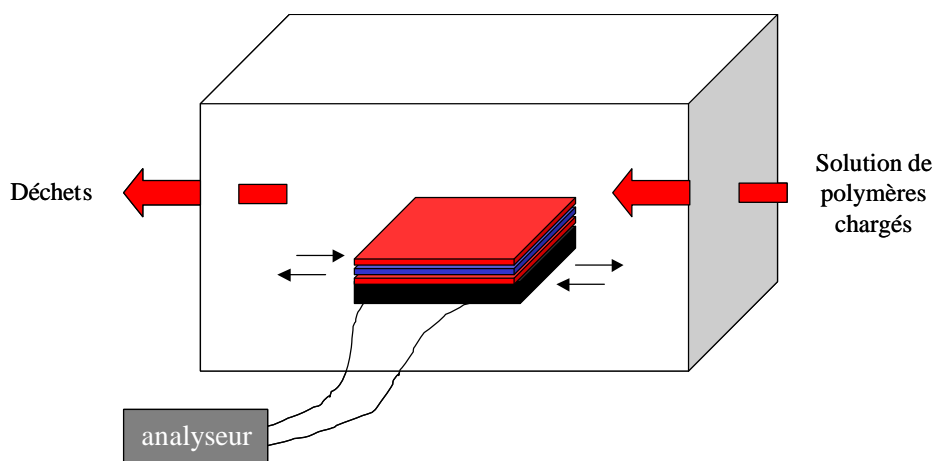
Les polymères polychargés que nous avons utilisés sont : le poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) qui est un polymère linéaire anionique et le poly(éthylèneimine) (PEI) qui est un polymère hyperbranché cationique, les deux sont en solution aqueuse. Les surfaces sur lesquelles sont déposées les couches sont ici des plaques de silicium ou d'oxyde de silice dont la surface est traitée en milieu acide avant d'être utilisée.

Afin de s'assurer que nos dendrimères s'adsorbent sur une couche de polymère anionique et de déterminer quel est le temps nécessaire pour cette adsorption, nous avons tout d'abord fait une étude à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz (QCM) (Figure 3.15).

<sup>28</sup> a) G. Decher, J. D. Hong, *Makromol. Chem.* **1991**, 46, 321. b) G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232.

<sup>29</sup> A. J. Khopade, F. Caruso, *Langmuir* **2002**, 18, 7669.



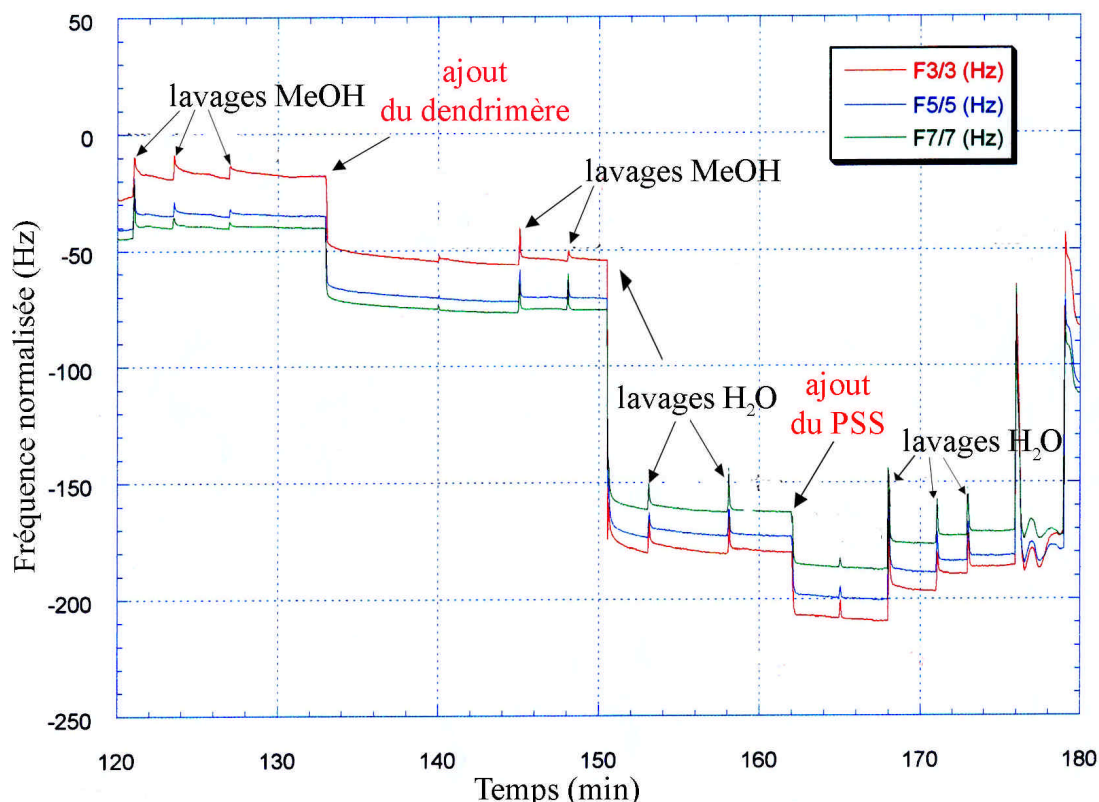


**Figure 3.15:** Principe de fonctionnement d'une microbalance à cristal de quartz.

Le QCM se compose d'une cellule contenant un cristal de quartz couplé à un analyseur. Le quartz possède une fréquence de vibration qui dépend de la présence ou non de matériaux adsorbés à sa surface. Plus la quantité de polymères adsorbés est grande et plus la fréquence diminue.<sup>30</sup>

Nous avons utilisé un cristal de quartz recouvert d'un film d'or. La première étape consiste à le laver abondamment pour supprimer les impuretés présentes sur le cristal et ce jusqu'à avoir une fréquence de vibration stable. Puis nous avons adsorbé une couche de PEI. Le PEI est un polymère permettant d'augmenter l'adhérence des couches de polymère sur le support. En effet, il permet d'accroître le nombre de charges présentes à la surface de la structure et d'en niveler la surface. Nous avons ensuite adsorbé une couche de PSS. Nous avons réitéré ces deux absorptions afin de vérifier que la structure multicouche se construisait correctement. Entre chaque adsorption, le cristal est lavé abondamment à l'eau pour éliminer le polymère non adsorbé ou faiblement adsorbé qui risquerait d'altérer la régularité de la couche. Il est à noter que le dendrimère est en solution dans le méthanol alors que les polymères PEI et PSS sont en solution aqueuse. Ceci nous oblige à conditionner avant chaque adsorption le cristal avec le solvant de la future couche. Après plusieurs lavages au méthanol, nous avons mis en présence la multicouche avec le dendrimère PPI(Pyrrhos Rh(I))<sub>16</sub> en solution dans le méthanol (Figure 3.16).

<sup>30</sup> M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, P. Brzezinski, B. Kasemo, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 3924.



**Figure 3.16:** Courbes de fréquence du QCM lors de l'adsorption de dendrimères.

Nous observons une chute quasi instantanée de la fréquence lors de l'adsorption du dendrimère et pas de variation après lavage au méthanol. Avant de poursuivre la construction de la multicouche en ajoutant le polymère anionique, nous lavons plusieurs fois à l'eau et à cette occasion la fréquence chute du fait de la modification de la viscosité du milieu. Après passage en solution aqueuse, l'adsorption du PSS se fait elle aussi quasi instantanément. Par la suite, trois couches de dendrimères-PSS ont été déposées afin de vérifier que la formation de la structure multicouche s'effectuait sans problème.

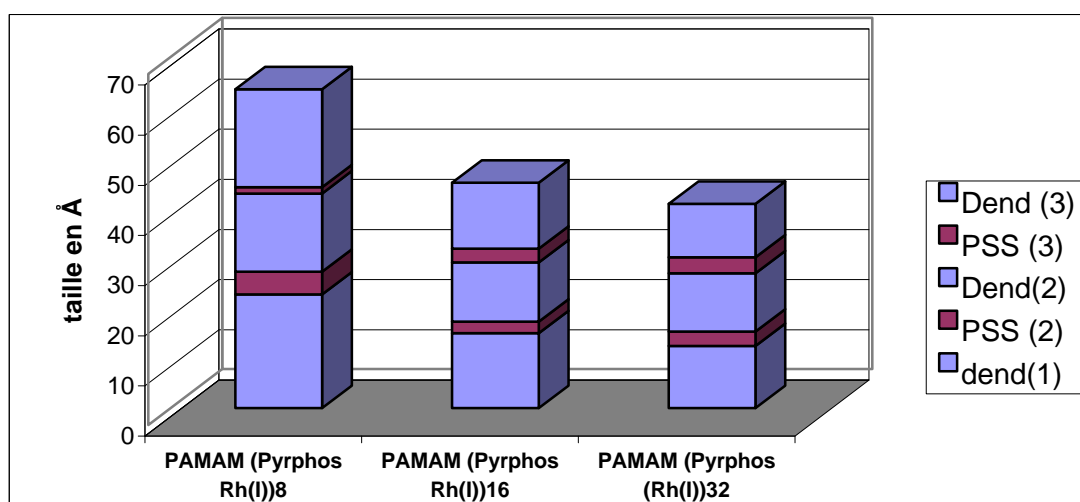
Les tests en QCM nous ont montré que nos dendrimères s'adsorbaient bien et que la variation de solvant ne posait pas de problème. La formation de structures multicouches sur des surfaces plus grandes a ensuite été réalisée et ce, afin de vérifier en ellipsométrie et en spectrométrie UV la régularité des couches. Nous avons choisi de comparer la formation de structures multicouches avec les dendrimères PAMAM possédant de 8 à 32 complexes de rhodium(I) à la surface. Après traitement acide de trois plaques de silicium, des couches successives de PEI, de PSS puis une alternance dendrimère-PSS ont été déposées. Le protocole de synthèse des multicouches est très simple puisqu'il consiste à tremper à l'air la plaque dans un béccher contenant une solution de polymère ou de dendrimère pendant 30 minutes, puis de laver en trempant dans des bécchers contenant soit de l'eau soit du méthanol.

Après la formation de chaque couche, la plaque est séchée sous flux d'azote et analysée en ellipsométrie.

Cette méthode non-destructive permet l'étude de films minces. Elle est basée sur le changement de polarisation d'un faisceau lumineux monochromatique polarisé elliptiquement qui est réfléchi à une interface séparant deux matériaux d'indices de réfraction différents. Le changement de cette polarisation est déterminé par les indices de réfraction du support et du film ainsi que par l'épaisseur de ce dernier.

L'épaisseur du film est obtenu après traitement mathématique des angles ellipsométriques mesurés. Les différents milieux sont considérés comme étant optiquement isotropes.

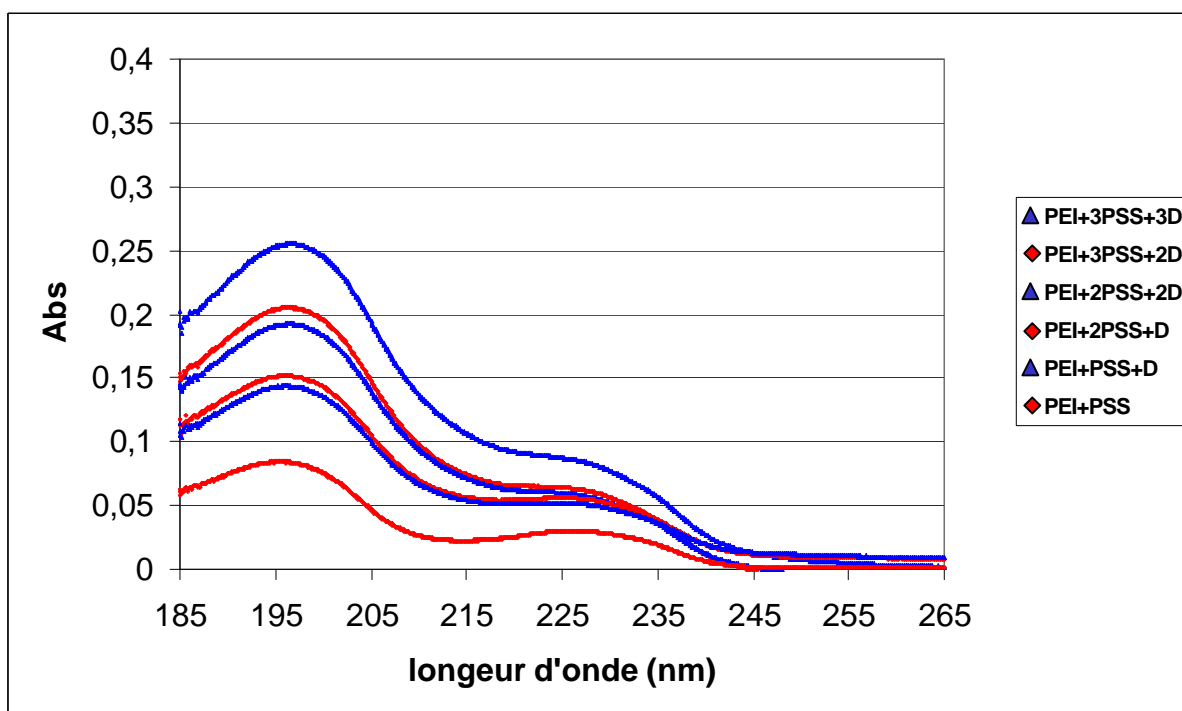
Les résultats pour les trois dendrimères sont représentés ci-dessous (Figure 3.17).



**Figure 3.17:** Profils des multicouches mesurées en ellipsométrie pour trois dendrimères.

Nous observons une différence de la taille des couches selon les dendrimères : les dendrimères de plus grandes générations forment des couches plus petites mais plus régulières. Cette différence peut s'expliquer d'une part par l'augmentation de la densité de charges à la surface du dendrimère qui peut accroître la force des interactions électrostatiques et d'autre part par la modification de la rigidité du squelette qui va permettre ou non les chevauchements de plusieurs macromolécules. Les multicouches formées sont très régulières car pour une multicouche donnée, l'épaisseur totale ne varie que de plus ou moins 2 Å lors de la prise de mesure en différents points de la plaque.

Nous avons également vérifié la croissance régulière des couches en mesurant l'absorption en spectrométrie UV de leur adsorption sur une plaque de quartz (Figure 3.18).



**Figure 3.18:** Absorbance en spectrométrie UV des couches formées avec le PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>.

Les couches issues de l'adsorption de PSS sont en rouge et celles issues de l'adsorption de dendrimères sont en bleu. Tout deux possèdent des chromophores qui absorbent entre 185 et 250 nm. Nous pouvons observer que tout comme en ellipsométrie, l'absorption en UV montre une l'augmentation régulière des couches.

Afin de vérifier la taille totale de la structure multicouche formée avec le PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>, nous avons mesuré sa taille par réflectivités des rayons X qui est une méthode plus précise. Cette mesure confirme les valeurs obtenues en ellipsométrie puisque nous obtenons une épaisseur de 6,4 nm quelle que soit la méthode. Nous avons observé un faible contraste de densité électronique entre les couches, ce qui est dû à une forte interpénétration des couches. La forte cohésion entre les couches est un facteur important pour la stabilité de la multicouche, mais de ce fait nous n'avons pas été en mesure de déterminer l'épaisseur de chaque couche.

### C) Utilisation en catalyse

Après avoir mis au point la synthèse de la multicouche, nous nous sommes intéressés à son application en catalyse. Il existe dans la littérature des exemples de catalyseurs immobilisés à l'aide d'une multicouche, il peut s'agir de nanoparticules métalliques,<sup>31</sup> de polyoxométallates<sup>32</sup> ou d'enzymes.<sup>33</sup> Mais il n'existe pas à notre connaissance de catalyse utilisant un métallodendrimère immobilisé par multicouche électrostatique.

Dans le cadre d'une catalyse, nous n'avons besoin que d'une couche de dendrimère, ce qui fait que la multicouche formée sera constituée de la succession PEI-PSS-dendrimère. Afin d'évaluer la quantité de dendrimère adsorbé sur une surface, nous avons effectué des courbes étalon en UV pour le PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub> (Figure 3.19). Par la suite nous avons comparé l'absorbance d'une couche de dendrimères adsorbés avec les courbes étalon.

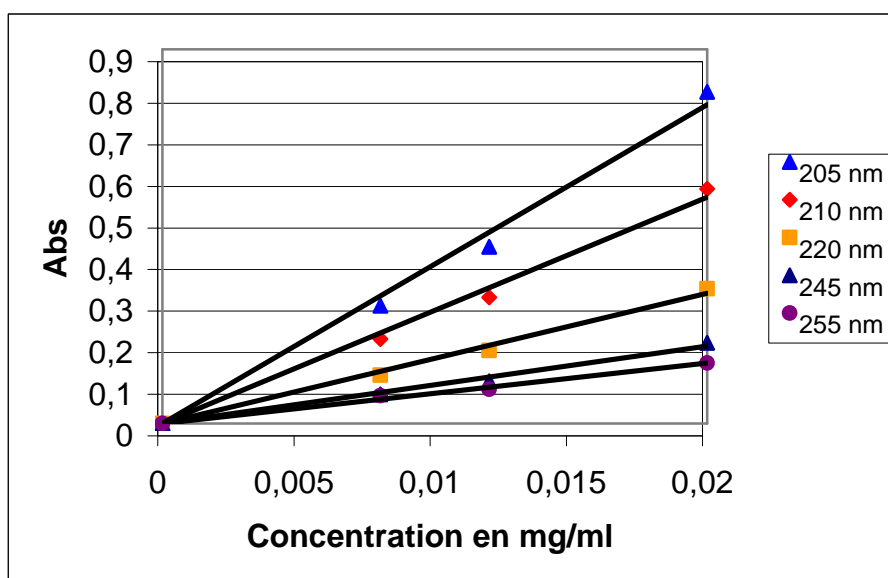


Figure 3.19: Courbes d'étalonnage UV du PAMAM (Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>.

Nous avons par ce biais obtenu la concentration volumique de dendrimère équivalente de la couche de dendrimère, ce qui nous a permis de déterminer que la masse de dendrimère adsorbée est de 6,95 mg/m<sup>2</sup>. Une catalyse nécessitant plusieurs milligrammes, il est exclu d'utiliser une surface plane pour déposer notre catalyseur. C'est pourquoi nous avons décidé de fixer nos dendrimères sur des billes de silice de petites tailles. Nous avons tout d'abord utilisé des billes de 10 à 30 µm de diamètre, puis afin d'augmenter le rapport surface de

<sup>31</sup> L. Espinal, S. L. Suib, J. F. Rusling, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7676.

<sup>32</sup> L. Cheng, G. E. Pacey, J. A. Cox, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 4223.

<sup>33</sup> J. P. Santos, E. R. Welsh, B. P. Gaber, A. Singh, *Langmuir* **2001**, *17*, 5361.

greffage/masse de bille nous avons utilisé des billes de 3 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. En effet la surface spécifique d'un gramme de billes augmente fortement quand le diamètre des billes diminue. Il passe de 0.121  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les billes d'environ 20  $\mu\text{m}$ , à 0.345  $\text{m}^2/\text{g}$  pour celles d'environ 7  $\mu\text{m}$ . La réaction test est l'hydrogénation asymétrique du Z, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle dans le méthanol, avec une pression d'hydrogène de 30 bars et à température ambiante. Les résultats en catalyse sont représentés dans le tableau ci-dessous (Figure 3.20).

catalyseur	surface spécifique de la bille ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	rapport substrat/Rh	masse de bille (mg)	concentration en catalyseur (mol/L)	temps (h)	Conversion (%)	ee (%)
dendrimère non immobilisé	/	380	/	$2,2 \cdot 10^{-4}$	20	100	89
dendrimère sur billes 10-30 $\mu\text{m}$	0,121	1520	762	$2,6 \cdot 10^{-6}$	96	8	55
dendrimère sur billes 3-10 $\mu\text{m}$	0,345	360	729	$1,6 \cdot 10^{-4}$	168	6	ND

ND: non déterminé

**Figure 3.20:** Résultats catalytiques des dendrimères PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub> immobilisés en hydrogénation asymétriques du Z, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle.

Lorsque la catalyse est effectuée avec des dendrimères immobilisés sur billes de silice, la conversion reste faible pour les deux types de billes. Pour les billes de plus grands diamètres, l'augmentation du rapport substrat sur catalyseur par rapport à la catalyse test peut expliquer la faible conversion obtenue. Dans le cas des billes les plus petites, contrairement aux billes plus grosses qui décantent, la synthèse de la multicouche nécessite la centrifugation des billes. Il est possible que cette étape altère fortement la structure de la multicouche et ne permette pas l'immobilisation du catalyseur. De façon plus générale, pour les deux tailles de billes, la multicouche est soumise aux frottements entre les billes qui peuvent modifier sa structure.

Il est à noter qu'aux explications précédemment citées s'ajoutent la non-réactivité d'une partie des centres métalliques impliqués dans les interactions électrostatiques ainsi que la limite de diffusion des réactifs liée au fait que le catalyseur est sous forme hétérogène.

### III-5 Conclusions

Six nouveaux complexes de rhodium(I) dendritiques ont été synthétisés et ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse.

Nous avons poursuivi une précédente étude en hydrogénation asymétrique d'alcènes et montré que pour l'hydrogénation du *Z*, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle, la taille et la nature du dendrimère n'avait pas d'impact sur l'énantiosélectivité de la réaction.

Nous sommes parvenus à immobiliser nos dendrimères dans des structures multicouches par interactions électrostatiques. Ces systèmes ont par la suite été utilisés en catalyse. Les résultats en hydrogénation montrent que les dendrimères immobilisés sont actifs et induisent une énantiosélectivité, mais ces résultats préliminaires montrent aussi un faible taux de conversion en catalyse. Ce phénomène peut être une conséquence de l'immobilisation du dendrimère dans la structure multicouche ou plus vraisemblablement être dû à l'altération de la multicouche au cours de la synthèse.

# Chapitre IV

---

## Applications en chimie du palladium

---

IV-1 Généralités .....	63
IV-2 Préparation des complexes de palladium(II) .....	67
A) Synthèse .....	67
B) Caractérisation.....	67
IV-3 Généralités sur la catalyse de substitution allylique .....	71
A) Cycle catalytique.....	72
B) Fluxionnalité du ligand allylique.....	73
C) Stabilité de l'isomère $\sigma$ -allyle de palladium .....	74
D) Origine de la sélectivité de la réaction de substitution allylique.....	75
IV-4 Tests des catalyseurs dendritiques en substitution allylique .....	79
A) Etude de l'activité et de la régiosélectivité .....	79
B) Etude de l'activité et de l'énantiosélectivité.....	80
C) Cas particulier des catalyseurs (bis)Pyrphos .....	85
IV-5 Etude des causes de la variation des excès énantiomériques.....	88
A) Rigidité du dendrimère.....	88
B) Isomères du $\pi$ -allyle .....	89
C) Variation du rapport ligand sur métal .....	91
IV-6 Etude des systèmes non totalement métallés .....	93
A) Effet de la variation du rapport ligand sur métal sur les catalyseurs non dendritiques. 93	
C) Effet de la pentacoordination sur les complexes de palladium allylique .....	97
IV-8 Conclusion .....	101



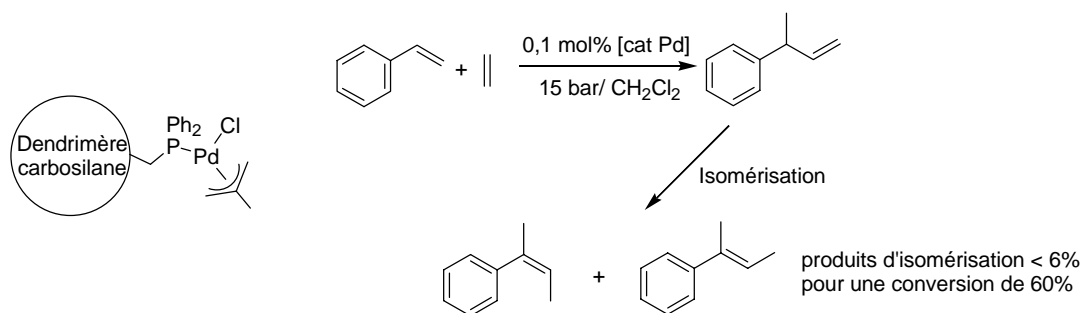


## IV-1 Généralités

Le palladium est un des métaux de transition de la droite du bloc "d" les plus utilisés en catalyse. Il est efficace dans de nombreuses réactions catalytiques et particulièrement pour la formation de liaisons carbone-carbone. Le grand intérêt qui lui est porté vient de sa capacité à effectuer des successions d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices. Il est donc naturel que le palladium ait été largement utilisé en chimie des dendrimères et ce pour un grand nombre de catalyses.

Des dendrimères fonctionnalisés à la périphérie par des complexes de palladium ont été utilisés en catalyse de couplages de type Heck,<sup>1</sup> Sonogashira<sup>2</sup> et Stille.<sup>3</sup> Les études sur ces réactions font généralement état d'une amélioration de la stabilité du complexe de palladium après greffage sur le dendrimère avec dans certains cas une légère augmentation de l'activité. Par contre, l'utilisation de complexes de palladium portés par des branches dendritiques greffées sur des supports solides n'ont pas montré d'effets notables lors de leur étude en réaction de carbonylation d'halogénure d'aryle<sup>4</sup> et en hydroestérification d'alcènes.<sup>5</sup>

En revanche, une étude sur l'hydrovinylation d'alcènes<sup>6</sup> a permis de mettre en évidence un effet négatif du dendrimère sur l'activité du catalyseur. Notons cependant que la sélectivité observée reste remarquable vue la faible quantité de produits d'isomérisation (Figure 4.1).



**Figure 4.1:** Réaction d'hydrovinylation du styrène.

<sup>1</sup> a) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1526. b) D. P. Catsoulacos, B. R. Steele, G. A. Heropoulos, M. Micha-Screttas, C. Screttas, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4575. c) A. Dahan, M. Portnoy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 305.

<sup>2</sup> K. Heuzé, D. Méry, D. Gauss, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2003**, 2274.

<sup>3</sup> a) V. Maraval, R. Laurent, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Organometallics* **2000**, *19*, 4025. b) M. Koprowski, R.-M. Sebastian, V. Maraval, M. Zablocka, V. Cadierno, B. Donnadieu, A. Igau, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Organometallics* **2002**, *21*, 4680.

<sup>4</sup> S. Antebi, P. Arya, L. E. Manzer, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6623.

<sup>5</sup> J. P. K. Reynhardt, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8353.

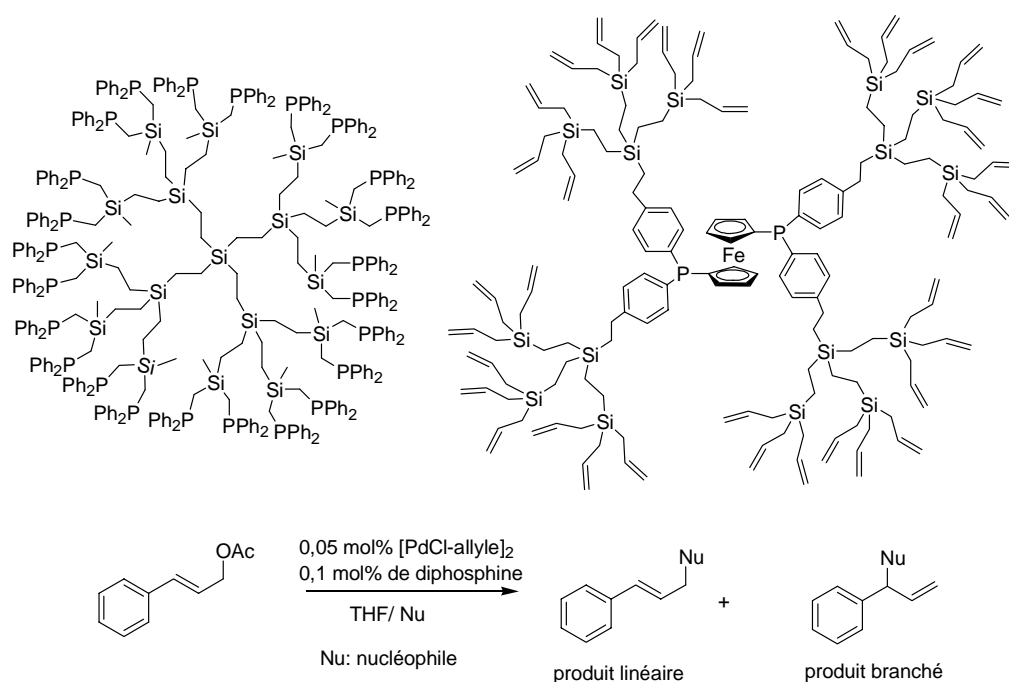
<sup>6</sup> M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477.

Des complexes dendritiques de palladium ont été aussi testés en polymérisation<sup>7</sup> où ils ont montré une augmentation de la stabilité et de l'activité du catalyseur par rapport au catalyseur non dendritique, en réaction de condensation aldolique<sup>8</sup> et en hydrogénation d'alcènes.<sup>9</sup> En hydrogénation, Kaneda et coll. ont observé un effet dendritique positif sur l'activité du catalyseur (cf. chap. I-3).

Il est à noter que le but de la majorité de ces études est la mise au point de catalyseurs recyclables. C'est pourquoi elles sont focalisées sur un petit nombre de dendrimères et portent principalement sur la comparaison avec le catalyseur non greffé.

Le comportement catalytique des complexes de palladium dendritiques a beaucoup été étudié en substitution allylique. En effet, cette réaction est fréquemment utilisée en synthèse organique et le comportement des catalyseurs non greffés est bien connu.

L'effet du dendrimère sur la régiosélectivité de cette réaction a été étudié entre autre par van Leeuwen et coll. Pour cela ils ont utilisé un dendrimère carbosilane fonctionnalisé à la périphérie par des phosphines,<sup>10</sup> ainsi qu'un diphényle phosphinoférocène dont les groupement aryles portent des branches dendritiques (Figure 4.2).<sup>11</sup>



**Figure 4.2:** Utilisation en substitution allylique des phosphines à la périphérie ou au cœur d'un dendrimère.

<sup>7</sup> a) G. Smith, R. Chen, S. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 111. b) Shell Int. Research, *US patent* **1993**, N° 5243079.

<sup>8</sup> M. Q. Slagt, J. T. B. H. Jastrzebski, R. J. M. Klein Gebbink, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1692.

<sup>9</sup> T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145, 329.

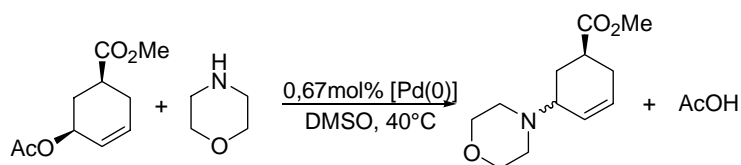
<sup>10</sup> D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1085.

<sup>11</sup> G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119.

Dans le cas où le catalyseur est situé à la périphérie du dendrimère, les auteurs n'observent pas de modification de l'activité par rapport au catalyseur de référence. Cependant l'augmentation de la gêne stérique à la surface du dendrimère avec l'accroissement de la taille du dendrimère va provoquer une diminution de la proportion de produit branché.

Pour les systèmes dans lesquels le catalyseur est situé au cœur du dendrimère, une diminution de l'activité avec l'accroissement des branches est observée car le site actif devient moins accessible. La régiosélectivité est elle aussi influencée puisque la proportion de produit branché augmente avec l'accroissement de la taille des branches dendritiques. Les auteurs proposent que ce phénomène provient de la modification de l'arrangement spatial du ligand du fait de la modification de l'encombrement stérique des branches, ou alors de l'environnement apolaire créé par les branches dendritiques.

Comme nous l'avons précédemment indiqué dans le premier chapitre, le groupe de Kaneda a mis en évidence un fort effet dendritique positif sur la stéréosélectivité en réaction d'amination allylique.<sup>12</sup> Les auteurs ont utilisé une diphosphine dendritique de type Reetz et l'ont utilisée en amination allylique de substrats cycliques substitués par un groupement ester (Figure 4.3).



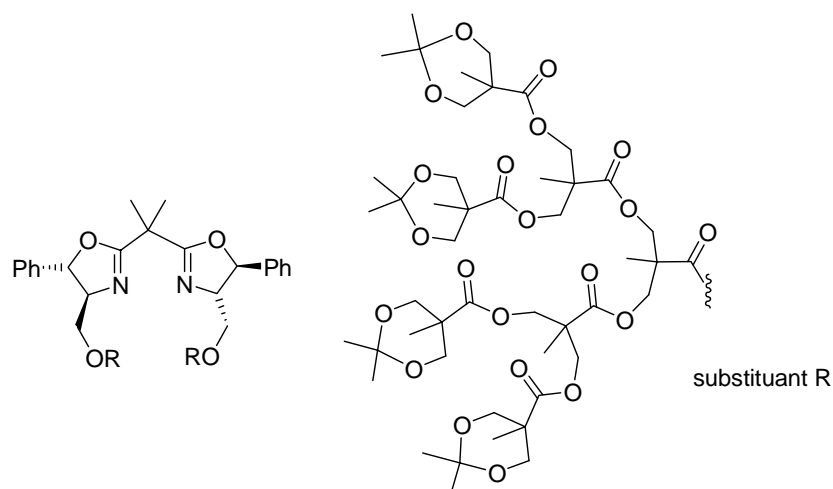
**Figure 4.3:** Réaction d'amination allylique catalysée par un complexe dendritique de palladium(0).

Ils ont observé une augmentation de la diastéréosélectivité avec l'accroissement de la taille du dendrimère. Ils ont réussi à la corréliser avec l'augmentation de l'encombrement stérique à la surface du dendrimère mesuré par RMN (cf. chap. I-3 B).

La réaction de substitution allylique permet aussi de contrôler l'énantiosélectivité du produit final. Moberg et coll. ont synthétisé des bisoxazolines dont les substituants en positions 4 peuvent être des branches dendritiques polyesters (Figure 4.4).<sup>13</sup>

<sup>12</sup> T. Mizugakin, M. Murata, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2002**, 52.

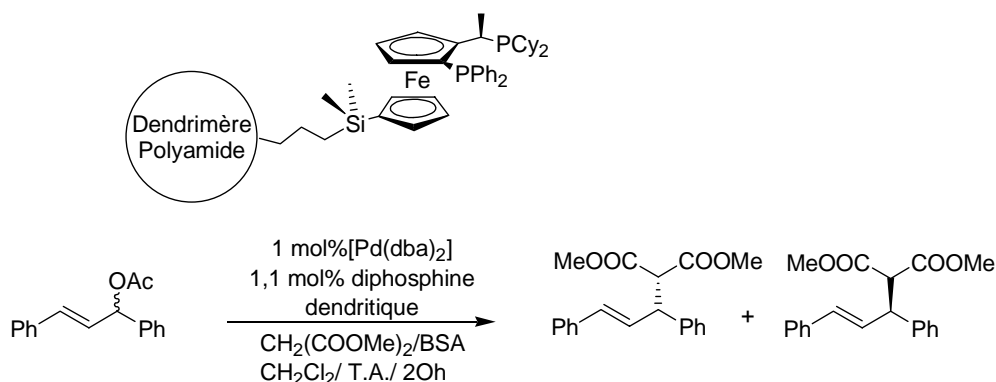
<sup>13</sup> M. Malkoch, K. Hallman, S. Lutsenko, A. Hult, E. Malmström, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8197.



**Figure 4.4:** Bisoxazoline fonctionnalisée par des branches dendritiques polyesters.

Les auteurs ont testé ces catalyseurs en alkylation allylique. Ils observent une diminution de l'activité ainsi qu'une légère diminution de l'énantiosélectivité du catalyseur avec l'accroissement de la taille des branches dendritiques.

Pour le même type de réaction, le groupe de Togni, quant à lui, n'observe pas de modification significative du comportement catalytique du ligand Josiphos lorsqu'il est greffé sur un dendrimère (Figure 4.5).<sup>14</sup>



nombre de diphosphines	rendement en %	ee en % (S)
Josiphos	98	93
4	96	91
8	91	90

**Figure 4.5:** Utilisation du ligand Josiphos greffé sur un dendrimère en réaction d'alkylation allylique.

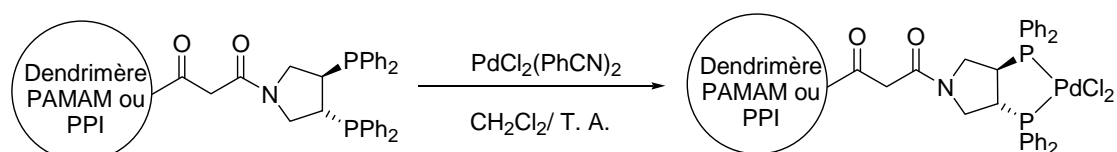
Comme nous venons de le voir à travers ces quelques exemples, la littérature concernant l'utilisation de catalyseurs dendritiques en chimie du palladium est très riche. Elle a permis de mettre en évidence un grand nombre d'effets dendritiques, tant sur la stabilité, la régiosélectivité que sur la stéréosélectivité.

<sup>14</sup> C. Köllner, A. Togni, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1762.

## IV-2 Préparation des complexes de palladium(II)

### A) Synthèse

La synthèse des complexes de palladium(II) greffés à la périphérie de dendrimères PAMAM ou PPI s'effectue par addition à température ambiante de Pyrphos dendritique sur le dichlorure de palladium(II) bisbenzonnitrile (un équivalent de palladium par diphosphine) (Figure 4.6).

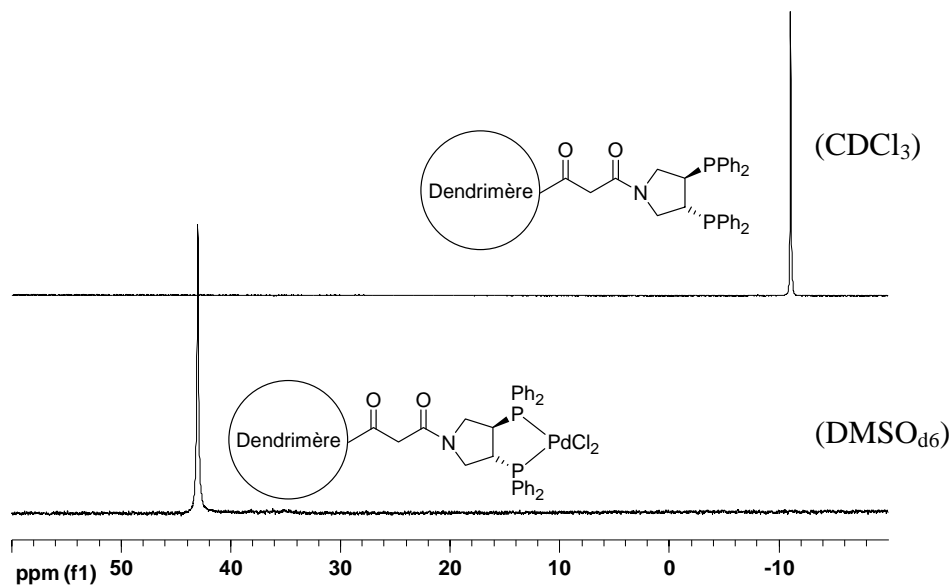


**Figure 4.6:** Réaction de métallation par un complexe de palladium(II).

Lors de cette addition, la solution passe de brun sombre à brun clair, et la formation d'un précipité est observée pour les plus grands dendrimères. Pour s'assurer de la complète métallation, le milieu réactionnel est laissé sous agitation de 24 à 72 heures. Après réaction, le solide est plusieurs fois lavé au toluène pour supprimer les traces de précurseur métallique. Les complexes dendritiques de palladium(II) sont isolés sous forme de poudre brune stable à l'air. La solubilité de ces complexes dans les solvants organiques dépend de la taille du dendrimère. Tous ces dendrimères sont insolubles dans le diéthyle éther, le pentane et le toluène. Par contre, les plus petites générations sont légèrement solubles dans le dichlorométhane et bien solubles dans le diméthyle sulfoxyde, alors que les plus grandes sont insolubles dans le dichlorométhane et légèrement solubles dans le diméthyle sulfoxyde.

### B) Caractérisation

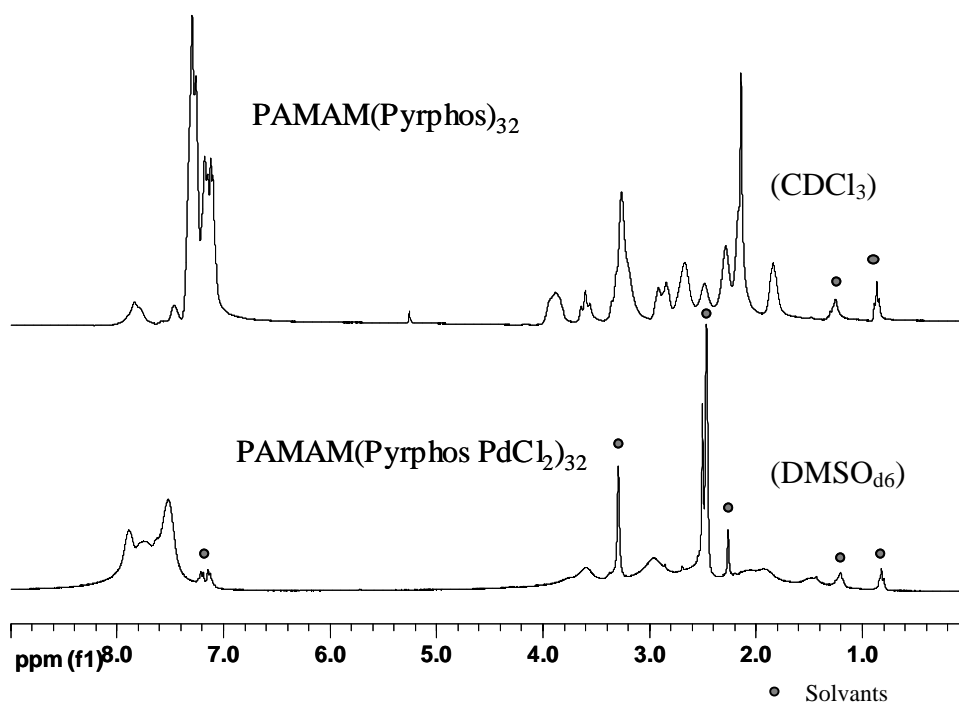
La complète métallation des dendrimères est mise en évidence par les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figure 4.7). En effet, après réaction, le pseudo-singulet correspondant aux phosphores des ligands Pyrphos est fortement déplacé vers les champs faibles et aucun produit secondaire n'est observé.



**Figure 4.7:** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz) du PAMAM(Pyrrhos) $_{64}$  avant et après métallation.

La caractérisation de ces dendrimères en RMN  $^{31}\text{P}$  ne pose pas de problème quelle que soit la taille du dendrimère, mais il n'en est pas de même pour les RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des plus grandes générations et notamment des PAMAM.

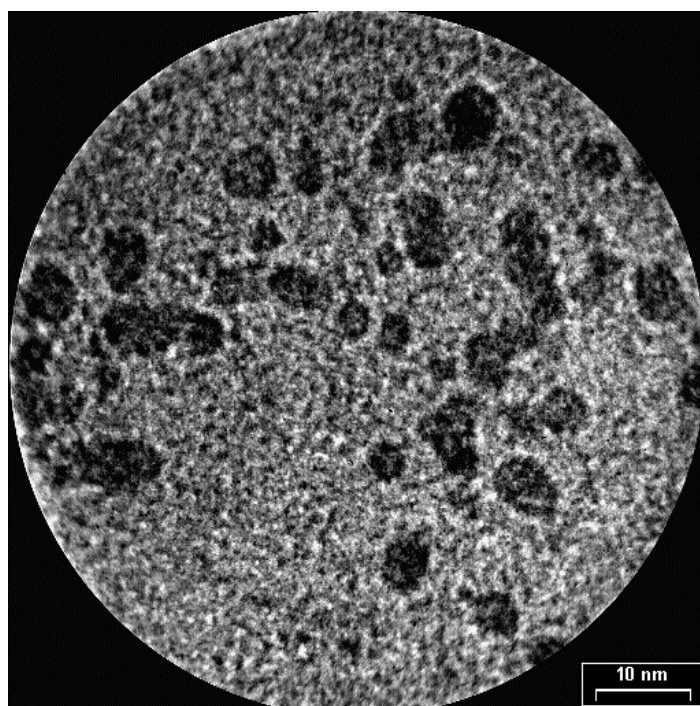
Il est difficile de faire une intégration fiable des spectres RMN  $^1\text{H}$  des plus grandes générations du fait de l'élargissement des signaux et de leur chevauchement (Figure 4.8).



**Figure 4.8:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300,16 MHz) du PAMAM(Pyrrhos) $_{16}$  avant et après métallation.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ont pu, quant à eux, être obtenus pour les PPI possédant de 4 à 32 complexes de palladium et pour les PAMAM en possédant de 4 à 8. En effet, la diminution de la solubilité ne permet pas d'en obtenir pour les générations supérieures. Tous ces dendrimères ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge et par microanalyse. Seul le dendrimère PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> a pu être caractérisé par spectrométrie de masse.

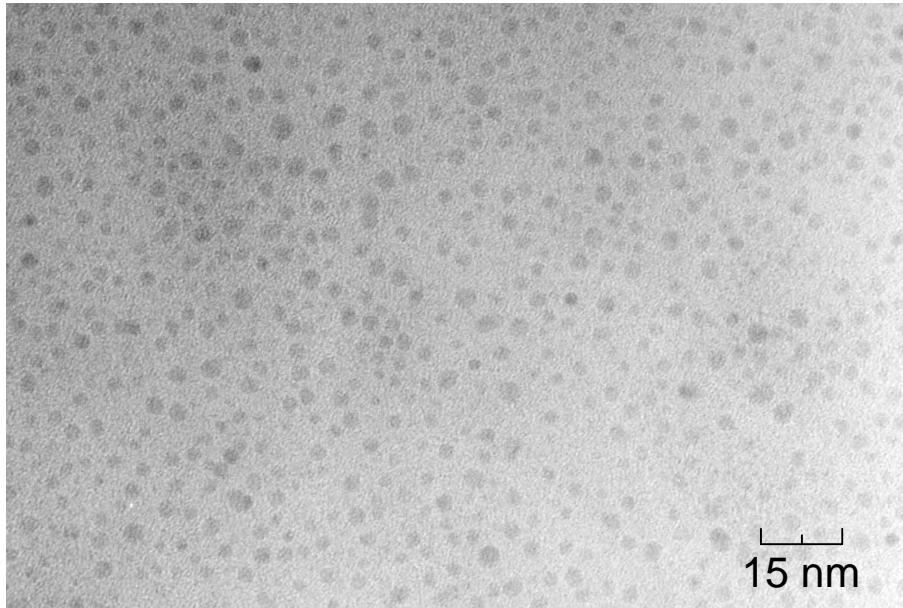
Enfin, deux de ces dendrimères ont fait l'objet d'une étude en microscopie électronique en transmission. Ce type de microscopie permet une observation directe de la taille de nos macromolécules (Figure 4.9).



**Figure 4.9:** Microscopie électronique en transmission du PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>32</sub>.

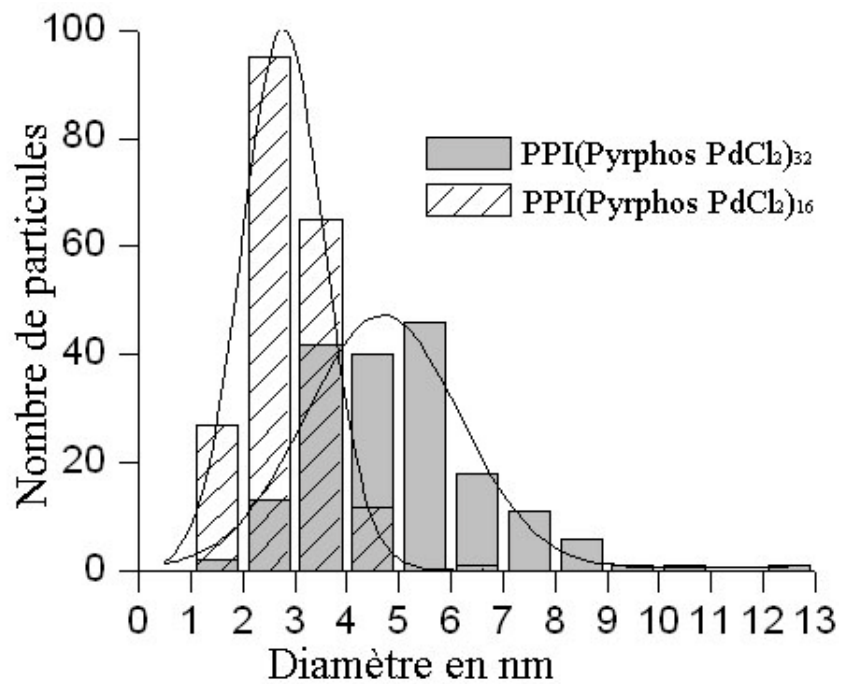
Les dendrimères fonctionnalisés par des complexes de palladium(II) ne forment pas ou peu d'agrégats et peuvent donc être observés séparément. Nous observons facilement les dendrimères isolés et ceux qui se recouvrent partiellement. De la même façon, dans le cas du dendrimère PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub>, l'observation des macromolécules est possible (Figure 4.10).





**Figure 4.10:** Microscopie électronique de transmission du PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub>.

L'utilisation d'un logiciel d'analyse graphique a permis de déterminer, à partir d'un échantillon de 200 particules, la distribution en taille des dendrimères (Figure 4.11).

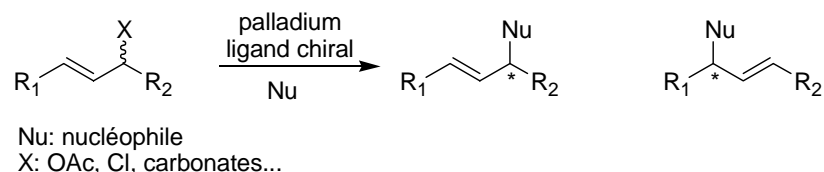


**Figure 4.11:** Distribution en taille des dendrimères PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub> et PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>32</sub>.

Nous obtenons après traitement mathématique, pour le PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub> une gaussienne centrée sur 2,8 nm et pour le PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>32</sub> une gaussienne un peu plus large centrée sur 4,7 nm. Ces résultats correspondent aux rayons théoriques attendus pour un dendrimère aux branches déployés et en considérant les angles et longueurs de liaisons standards. Gardons cependant à l'esprit que les diamètres obtenus par cette méthode peuvent être légèrement différents des diamètres réels en solution, du fait des différents arrangements spatiaux du dendrimère selon que celui-ci est en solution ou déposé sur une surface.

### IV-3 Généralités sur la catalyse de substitution allylique

La substitution allylique catalysée par des complexes de palladium est une réaction largement utilisée en synthèse organique. Ce type de catalyse permet de former des liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome tout en contrôlant les stéréo-, régio- et énantiosélectivités de la réaction (Figure 4.12).<sup>15</sup>



**Figure 4.12:** Equation générale de la réaction de substitution allylique.

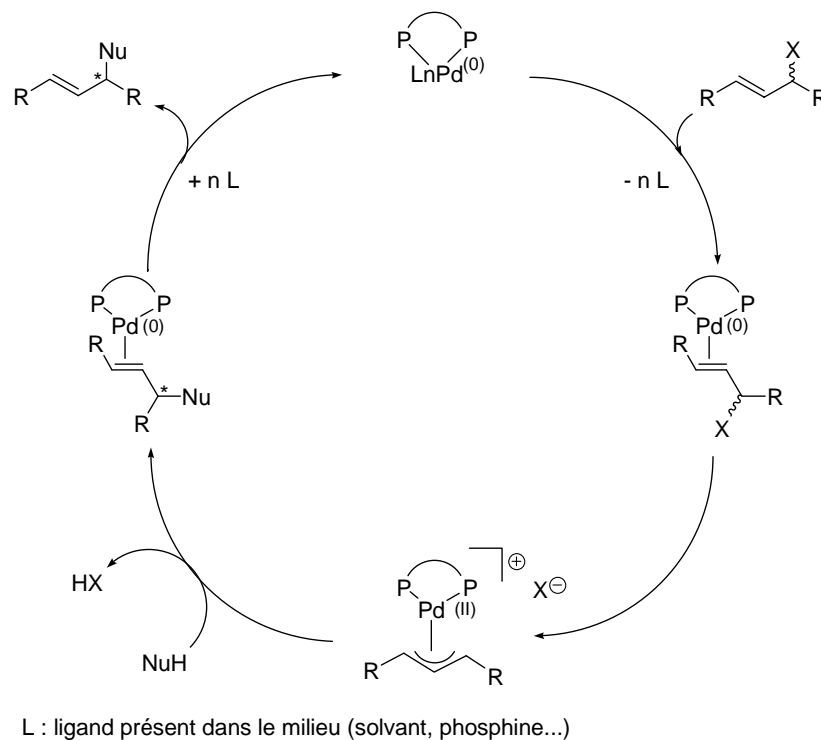
Depuis la découverte de la réaction de substitution allylique et la mise au point de sa version catalytique vers la fin des années 1970,<sup>16</sup> de nombreuses études mécanistiques ont été menées et ont permis de mieux comprendre le chemin réactionnel ainsi que les facteurs qui l'influencent.

<sup>15</sup> B. M. Trost, C. Lee, *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, chap. 8 et références citées.

<sup>16</sup> a) J. Tsuji, H. Takashashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387. b) B. M. Trost, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8200. c) B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649.

## A) Cycle catalytique

Le cycle catalytique de la substitution allylique est représenté ci-dessous (Figure 4.13).<sup>17</sup>



**Figure 4.13:** Cycle catalytique de la réaction de substitution allylique.

Le cycle catalytique communément admis est composé de quatre étapes élémentaires:

- la coordination de l'oléfine du substrat allylique sur un complexe de palladium(0) pour conduire à la formation d'un complexe  $\pi$ -oléfinique.
- l'addition oxydante du substrat pour former un complexe  $\pi$ -allylique de palladium(II). Bien que l'anion X puisse être coordonné au palladium, l'espèce cationique est favorisée lors de l'utilisation de ligands bidentates.
- l'addition du nucléophile sur le complexe allylique de palladium(II) cationique pour générer un complexe  $\pi$ -oléfinique de palladium(0). C'est généralement cette étape qui détermine la cinétique et la sélectivité de la réaction.
- la dissociation du complexe  $\pi$ -oléfinique de palladium(0) pour libérer le produit de la réaction et conduire au complexe de palladium(0) initial.

<sup>17</sup> C. G. Frost, J. Howarth, M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089.

## B) Fluxionnalité du ligand allylique

Le complexe cationique allylique de palladium est l'intermédiaire clef de cette réaction. La géométrie de ce complexe est généralement carré plan avec une coordination de l'allyle de type  $\pi$  sur le métal (Figure 4.14).

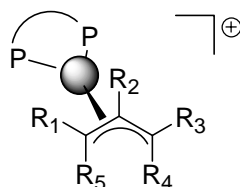


Figure 4.14: Complexe cationique  $\pi$ -allyle de palladium.

Lorsque les substituants R sont différents, il existe une nomenclature pour préciser leur position par rapport au substituant R<sub>2</sub>. Les substituants R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> sont en position *syn*, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> en position *anti*. De plus si R<sub>1</sub>  $\neq$  R<sub>5</sub> ou R<sub>3</sub>  $\neq$  R<sub>4</sub>, ces carbones deviennent prochiraux.

Les complexes  $\pi$ -allyles de palladium sont souvent fluxionnels en solution.<sup>18</sup> Les proportions des différents isomères en équilibre peuvent avoir une importance sur la sélectivité de la réaction (Figure 4.15).

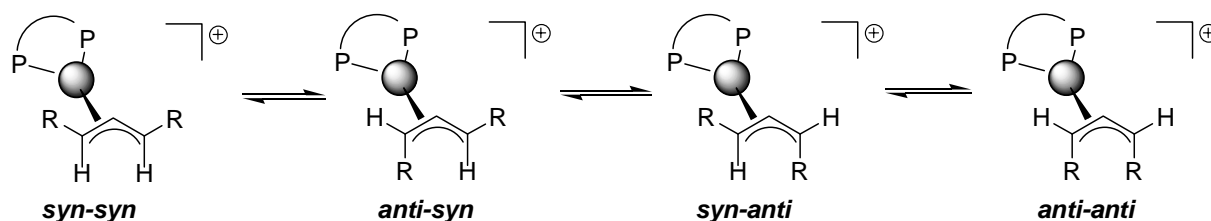


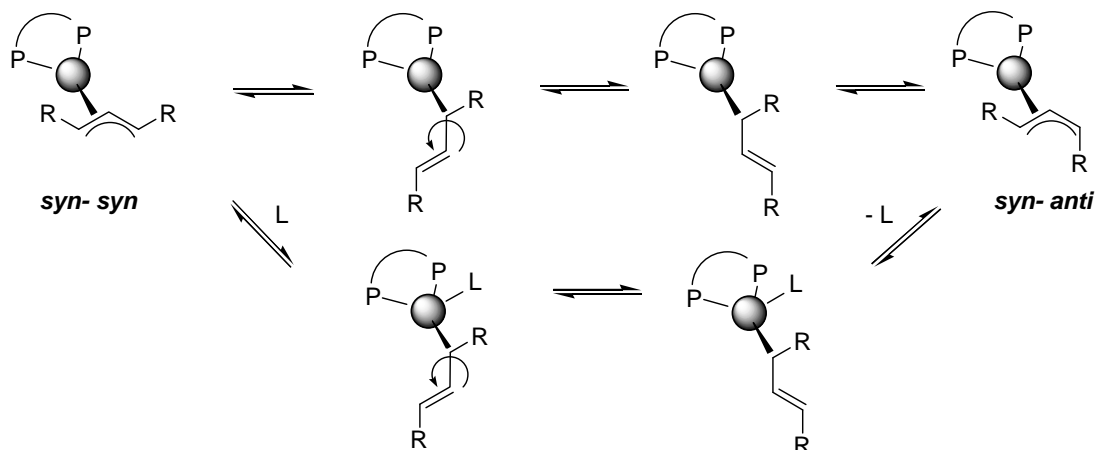
Figure 4.15: Equilibre entre les différents isomères du complexe  $\pi$ -allyle de palladium.

Les répulsions stériques entre les substituants en position *anti* favorisent l'isomère *syn-syn*, les isomères *syn-anti* sont parfois observés, alors que l'isomère *anti-anti* n'a à notre connaissance jamais été décrit à part dans le cas des substrats cycliques. Il est à noter que l'utilisation d'un ligand encombrant ou dont un groupement est dirigé vers la position *syn* du substituant de l'allyle peut déstabiliser cette position et favoriser la position *anti*.<sup>19</sup>

<sup>18</sup> B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395 et références citées.

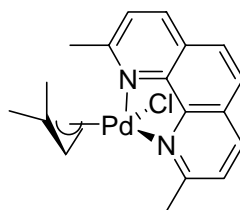
<sup>19</sup> a) B. Åkermark, S. Hansson, A. Vitagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4587. b) M. P. T. Sjögren, S. Hansson, P.-O. Norrby, B. Åkermark, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *Organometallics* **1992**, 11, 3954.

L'interconversion des différents isomères *syn/anti* peut être expliquée par un mécanisme d'isomérisation  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  de l'allyle.<sup>18</sup> L'intermédiaire peut être tri- ou tétracoordiné si un autre ligand se coordine temporairement au palladium (Figure 4.16).



**Figure 4.16:** Mécanisme de l'équilibre entre les différents isomères de l'allyle.

Dans de très rares cas, le complexe allylique de palladium peut être pentacoordiné (coordination d'un ligand supplémentaire sans isomérisation  $\pi$ - $\sigma$  de l'allyle). Par exemple, un complexe de palladium  $\pi$ -allyle dont le contre ion est coordonné au métal a pu être cristallisé par le groupe de Åkermark et de Vitagliano (Figure 4.17).<sup>20</sup>



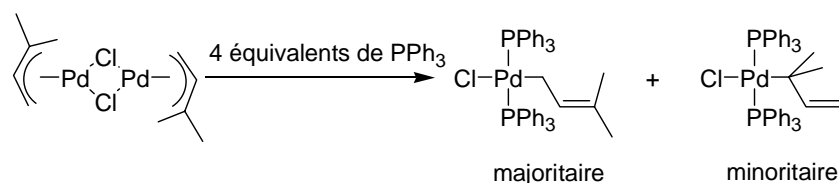
**Figure 4.17:** Complexe  $\pi$ -allylique de palladium(II) pentacoordiné avec un ion chlorure coordonnant.<sup>20</sup>

### **C) Stabilité de l'isomère $\sigma$ -allyle de palladium**

Bien que l'équilibre entre les formes  $\sigma$ -allyle et  $\pi$ -allyle soit dans la majorité des cas fortement déplacé en faveur du complexe  $\pi$ -allyle, il est possible dans certains cas de favoriser la forme  $\sigma$ -allyle.

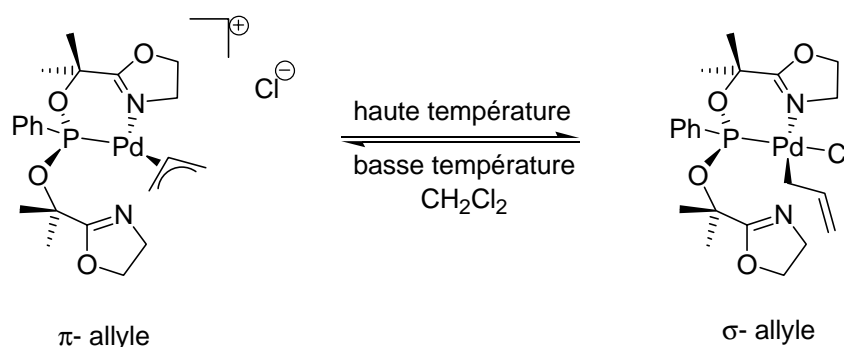
<sup>20</sup> S. Hansson, P.-O. Norrby, M. P. T. Sjögren, B. Åkermark, M. E. Cucciolito, F. Giordano, A. Vitagliano, *Organometallics* **1993**, 12, 4940.

Dès la fin des années 1960, la synthèse de complexes de palladium(II)  $\sigma$ -allyle tetracoordinés a été décrite.<sup>21</sup> Ces complexes sont obtenus par réaction entre un complexe de palladium  $\pi$ -allyle et un excès de phosphine (Figure 4.18).



**Figure 4.18:** Synthèse de complexes de palladium(II)  $\sigma$ -allyle.

Braunstein et coll. ont, quant à eux, montré que l'équilibre entre les isomères  $\sigma$ -allyle et  $\pi$ -allyle pouvait dépendre de la température (Figure 4.19). De plus ils sont parvenus à caractériser le complexe chloro  $\sigma$ -allyle par diffraction des rayons X.<sup>22</sup>



**Figure 4.19:** Formation d'un complexe  $\sigma$ -allyle de palladium par coordination du contre ion.

Il existe à l'heure actuelle peu de structures cristallographiques de complexes de palladium(II)  $\sigma$ -allyle.<sup>23</sup>

#### **D) Origine de la sélectivité de la réaction de substitution allylique**

L'origine de la sélectivité en substitution allylique fait l'objet d'un grand nombre de publications.<sup>18, 24</sup> L'étape clé responsable de la sélectivité observée semble être l'attaque du nucléophile sur le complexe allylique de palladium(II). Dans le cas d'un nucléophile "mou", le complexe de palladium subit une attaque externe du nucléophile qui peut se faire sur l'un ou l'autre des carbones allyliques terminaux (voie a ou b) (Figure 4.20). Dans le cas d'un

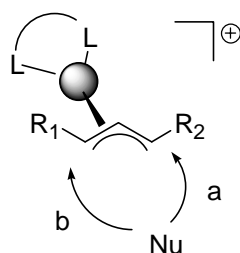
<sup>21</sup> J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 207.

<sup>22</sup> P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 608.

<sup>23</sup> a) S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 5442. b) M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4771. c) P. Braunstein, J. Zhang, R. Welter, *Dalton Trans.* **2003**, 507.

<sup>24</sup> a) G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257. b) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089.

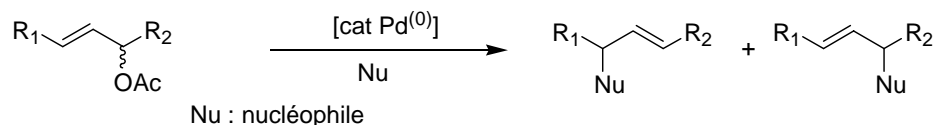
nucléophile "dur" selon la classification de la théorie HSAB,<sup>25</sup> l'attaque du nucléophile passe par une addition sur le centre métallique suivie d'une élimination réductrice. Nous nous limiterons dans ce chapitre, à l'étude des nucléophiles "mous".



**Figure 4.20:** Attaque externe d'un nucléophile "mou" sur un complexe de palladium  $\pi$ -allyle.

Les ligands les plus utilisés sont des chélates diphosphorés,<sup>26</sup> mixtes phosphoré-azotés<sup>27</sup> et diazotés.<sup>28</sup> Même si les ligands mixtes permettent d'obtenir de très bonnes régio- et énantiosélectivités, nous nous focaliserons ici sur les ligands de symétrie  $C_2$ .

Lorsque les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, l'attaque du nucléophile peut mener à deux régioisomères différents (Figure 4. 21).



**Figure 4.21:** Régioisomères obtenus lors de la réaction de substitution allylique.

Les facteurs qui gouvernent la sélectivité de la réaction sont généralement d'ordre stérique. En effet, l'attaque du nucléophile se fait sur le carbone allylique terminal le moins encombré.<sup>29</sup> Mais les facteurs électroniques peuvent également avoir un fort impact dans la mesure où la différence d'électrophilie entre les deux carbones allyliques terminaux est gouvernée par les substituants portés par ceux-ci.<sup>30</sup>

<sup>25</sup> R.G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827.

<sup>26</sup> a) J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 50, 4493. b) B. M. Trost, D. L. van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 114, 9327. c) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.

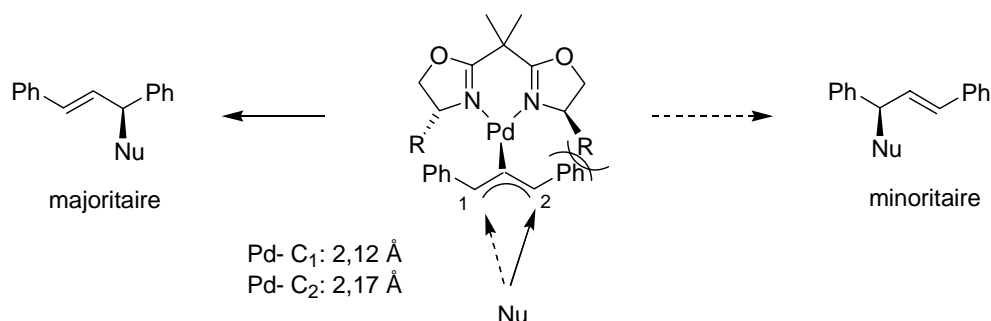
<sup>27</sup> a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566. b) P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8595. c) G. J. Dawson, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 461.

<sup>28</sup> a) G. Chelucci, G. A. Pinna, A. Saba, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 531. b) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1005. c) A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1.

<sup>29</sup> E. Keinan, M. Sahai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 648.

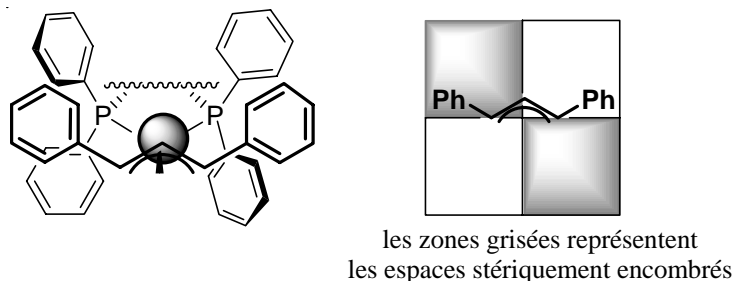
<sup>30</sup> M. Prat, J. Ribas, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1695.

Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  ne sont pas des atomes d'hydrogène, l'attaque d'un nucléophile différent de  $R_1$  ou  $R_2$  génère un centre chiral. L'utilisation de ligands chiraux permet de contrôler l'énantiosélectivité de la réaction. Les facteurs influençant cette attaque ont été beaucoup étudiés et ce principalement avec des substrats dont l'intermédiaire  $\pi$ -allyle est symétrique ce qui évite les problèmes de régiosélectivité. Dans le cas de ligands chélates chiraux de symétrie  $C_2$ , plusieurs explications ont été proposées. Pfaltz et coll. ont observé que dans les structures cristallographiques de l'intermédiaire palladium(II)  $\pi$ -allyle, les distances entre le métal et les deux carbones terminaux de l'allyle sont différentes (Figure 4.22).<sup>31</sup> Les interactions stériques entre le ligand et le substrat provoquent l'allongement d'une liaison palladium-carbone et de ce fait rend les deux carbones terminaux différents d'un point de vue électronique.



**Figure 4.22:** Différenciation électronique des carbones terminaux allyliques par des contraintes stériques.

Pour les diphosphines chirales de symétrie  $C_2$ , l'induction chirale est obtenue par les interactions stériques créées par l'arrangement des groupements aryles portés par les atomes de phosphore. En effet l'arrangement de côté (pointant vers le l'allyle) ou de face (parallèle à l'allyle) des groupements phényles portés par les phosphores permet de créer un environnement de symétrie  $C_2$  autour du métal (Figure 4.23).



**Figure 4.23:** Origine de l'induction asymétrique dans les diphosphines de symétrie  $C_2$ .

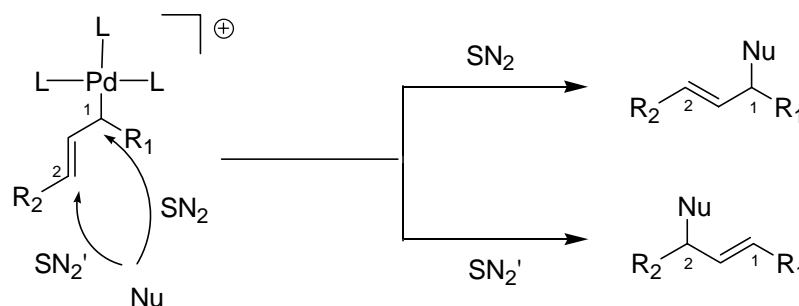
<sup>31</sup> P. von Matt, G. C. Lloyd-Jones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, H. Rügger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 265.



Une autre explication avancée par le groupe de Pfaltz est, dans l'hypothèse d'un état de transition tardif, la déstabilisation thermodynamique du complexe palladium  $\pi$ -oléfinique issu de l'attaque du nucléophile.

D'autre part, l'attaque du nucléophile sur l'intermédiaire  $\pi$ -allyle pour former le complexe  $\pi$ -oléfinique est accompagné par une rotation de l'allyle. Osborn et coll. ont proposé que l'énantiosélectivité observée est directement liée aux interactions stériques rencontrées lors de cette rotation.<sup>32</sup>

Dans l'hypothèse où c'est l'intermédiaire  $\sigma$ -allyle qui subit l'attaque du nucléophile, cette attaque peut se faire sur le carbone  $sp^3$  C<sub>1</sub> (S<sub>N</sub>2) ou sur le carbone  $sp^2$  C<sub>2</sub> (S<sub>N</sub>2'). La régiosélectivité sera donc influencée par les facteurs stériques et électroniques mais aussi par l'hybridation des carbones. L'induction chirale en catalyse asymétrique elle aussi devrait dépendre du carbone qui subira l'attaque du nucléophile car le carbone C<sub>1</sub> a un environnement chiral plus important du fait de la proximité des ligands chiraux (Figure 4.24).



**Figure 4.24:** Attaque d'un nucléophile sur un complexe  $\sigma$ -allyle.

Plusieurs équipes ont émis l'hypothèse que l'espèce active pourrait être un complexe  $\sigma$ -allyle,<sup>33</sup> mais ce type de mécanisme n'a pas encore été clairement démontré.

Le fait que cette réaction de substitution allylique passe par une attaque externe du nucléophile nous a intéressés car nous avons pensé que l'augmentation stérique à la surface de nos dendrimères pouvait avoir un impact sur la sélectivité de l'attaque mais aussi sur l'arrangement des intermédiaires réactionnels. De plus, le ligand Pyrphos induit une faible énantiosélectivité en substitution allylique ce qui permet d'observer plus facilement les effets

<sup>32</sup> P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fisher, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3116.

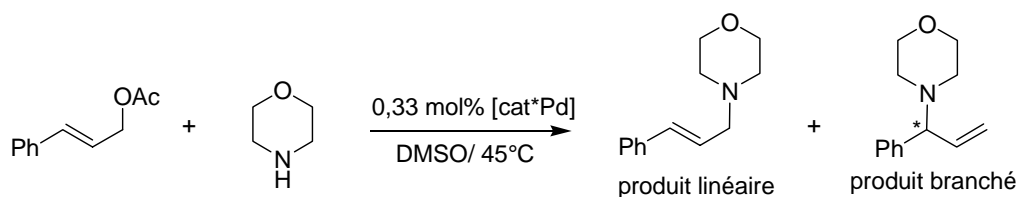
<sup>33</sup> a) J. C. Fiaud, J. L. Malleron, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1399. b) B. Åkermark, G. Åkermark, L. S. Hegedus, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3037. c) S. Ramdeehul, Thèse de Doctorat, **1999**, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France. d) L. Barloy, S. Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523.

dendritiques. En effet, les incréments d'enthalpie libre nécessaires pour augmenter l'excès énantiomérique sont bien plus petits pour de faibles énantiosélectivités.

## IV-4 Tests des catalyseurs dendritiques en substitution allylique

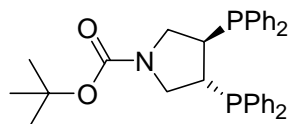
### A) Etude de l'activité et de la régiosélectivité

Dans un premier temps nous avons souhaité étudier les effets dendritiques en substitution allylique lors de l'utilisation d'un substrat dont l'intermédiaire  $\pi$ -allyle n'est pas symétrique et ce afin d'étudier l'évolution de l'activité et de la régiosélectivité de la réaction. Pour cela nous avons choisi d'utiliser comme substrat l'acétate de cinnamyle avec la morpholine comme nucléophile (Figure 4.25).<sup>34</sup> Le produit de la réaction peut être linéaire ou branché selon la position de l'attaque du nucléophile. Il est intéressant de noter que lors de la formation du produit branché, un centre chiral est créé.



**Figure 4.25:** Réaction d'amination allylique de l'acétate de cinnamyle.

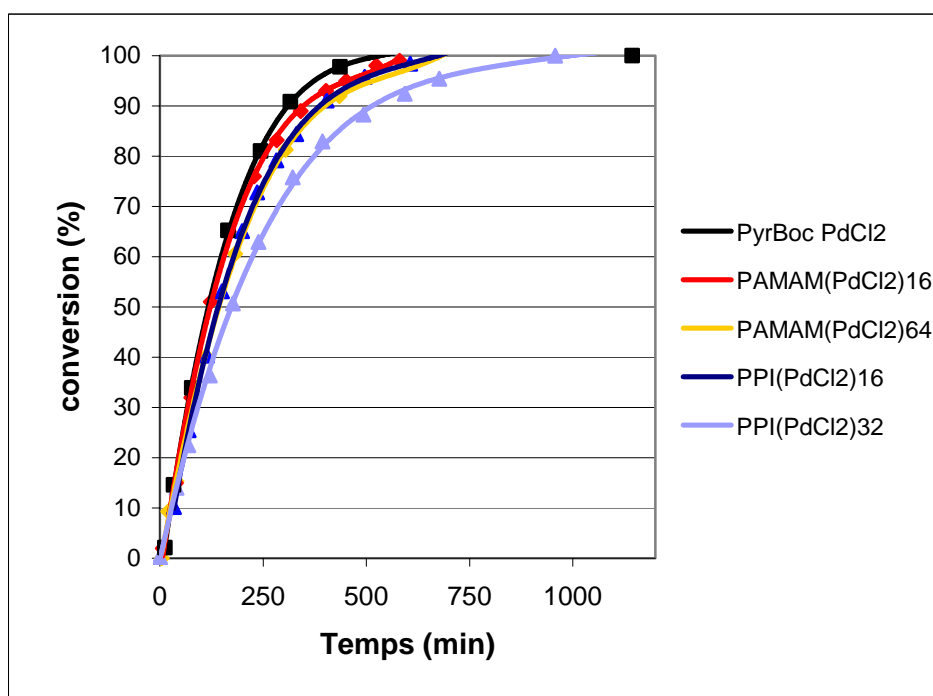
L'activité du catalyseur est mesurée par prélèvements successifs et analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) de la proportion de réactif de départ (la référence utilisée est l'éther dibutylique de di(éthylène glycol)). Afin de comparer l'activité des catalyseurs dendritiques avec celle d'un catalyseur non greffé, nous avons pris le ligand PyrBoc comme référence (Figure 4.26).



**Figure 4.26:** Ligand *N*-tert-butoxycarbonyl Pyrphos (PyrBoc).

Les courbes de conversion en fonction du temps de quelques catalyseurs sont représentées ci-dessous (Figure 4.27).

<sup>34</sup> Revue sur l'amination allylique : M. Johannsen, K. A. Jorgensen, Chem. Rev. 1998, 98, 1689.



**Figure 4.27:** Courbes de conversion des catalyseurs dendritiques en amination allylique.

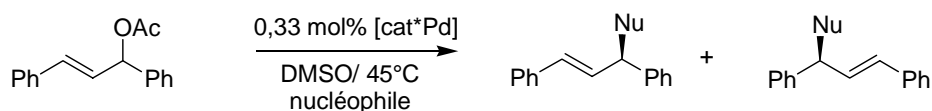
Nous n'observons que peu de variation de l'activité du catalyseur dendritique en fonction de la taille ou de la nature du dendrimère. Nous pouvons constater que le catalyseur de référence (PyrBoc, trait noir) possède une activité supérieure ou égale à tous les catalyseurs dendritiques. Nous pouvons aussi remarquer que l'activité diminue légèrement avec l'accroissement de la taille du dendrimère et que cette diminution est plus faible pour les PAMAM (en rouge-orange) que pour les PPI (en bleu). Nous pouvons expliquer cela par le fait que l'encombrement stérique augmente plus rapidement à la surface des dendrimères PPI. En effet, la taille des chaînes qui séparent deux unités de branchement dans le dendrimère est plus grande pour le PAMAM et de ce fait l'augmentation de la densité à la périphérie est plus lente.

Nous avons mesuré la proportion de chaque régioisomère par GC et nous avons observé que quelque soit le dendrimère, le produit branché représente moins de 3% des produits formés. Cette forte régiosélectivité s'explique par l'importante différence d'encombrement stérique entre les deux carbones terminaux de l'allyle.

## **B) Etude de l'activité et de l'énantiosélectivité**

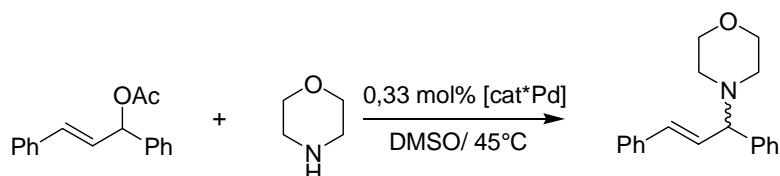
Notre but principal étant d'étudier l'impact du dendrimère sur l'énantiosélectivité de la réaction, nous nous sommes tournés vers des substrats formant un  $\pi$ -allyle symétrique, ce qui

permet d'éliminer les problèmes de régiosélectivité. La Pyrphos étant un ligand induisant une faible énantiosélectivité en substitution allylique, nous avons choisi un substrat portant des substituants encombrants ce qui permet d'obtenir plus facilement une réaction énantiosélective. Nous avons utilisé l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle (Figure 4.28).



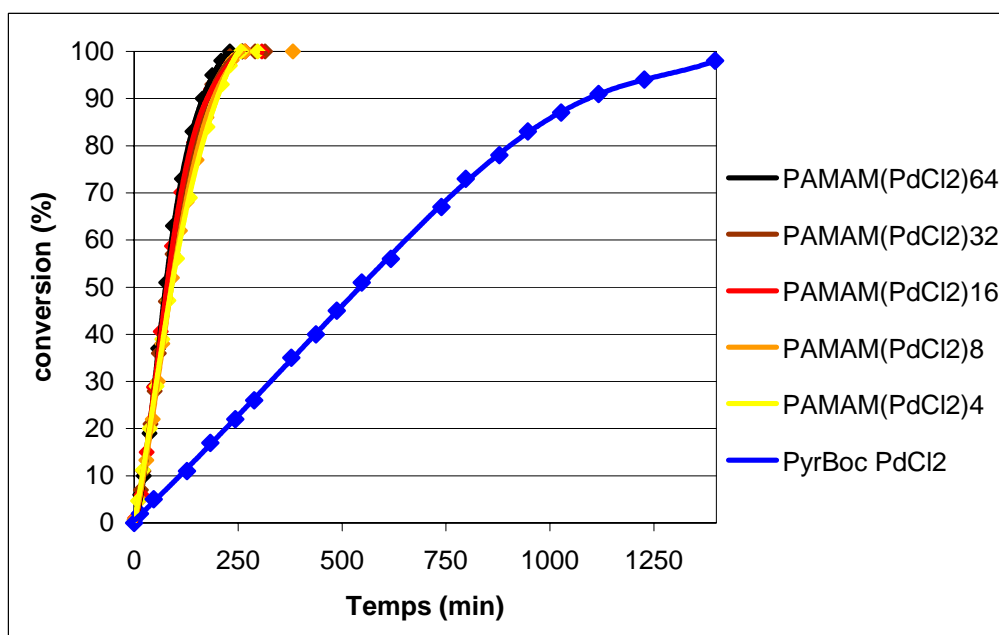
**Figure 4.28:** Substitution allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle.

Tout comme pour l'étude sur le précédent substrat, nous avons commencé par étudier l'activité des différents catalyseurs dendritiques. Nous avons utilisé de nouveau la morpholine comme nucléophile (Figure 4.29).



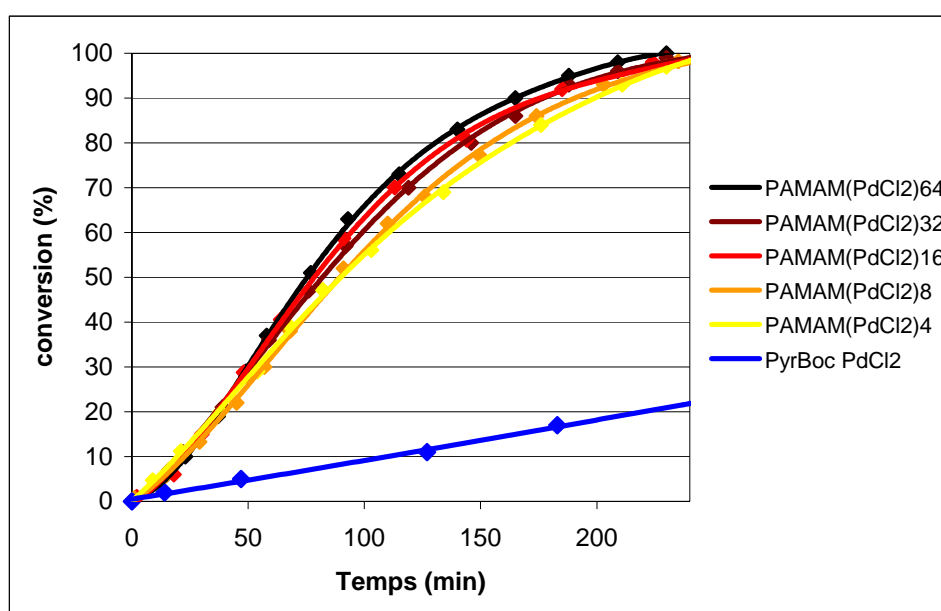
**Figure 4.29:** Réaction d'amination allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle par la morpholine.

Les courbes de conversion des catalyseurs greffés sur des dendrimères PAMAM sont représentées ci-dessous (Figure 4.30).



**Figure 4.30:** Courbes de conversion de plusieurs catalyseurs en amination allylique.

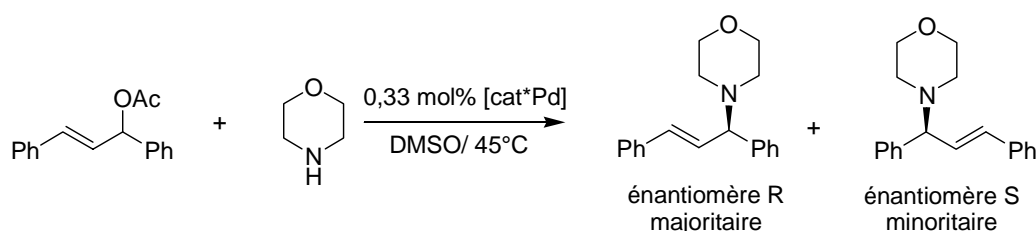
Nous observons une très forte augmentation de l'activité du catalyseur greffé sur un dendrimère comparée à celle du catalyseur de référence, ce qui représente un fort effet dendritique positif sur l'activité. En effet, la fréquence du nombre de cycles catalytiques (TOF) est 6,5 fois plus grande dans le cas des dendrimères. De plus, si nous observons un agrandissement du graphique représentant les courbes de conversion obtenus en amination allylique, nous constatons que le dendrimère le plus grand (PAMAM(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>64</sub>) a l'activité la plus importante (Figure 4.31).



**Figure 4.31:** Agrandissement des courbes de conversion en amination allylique.

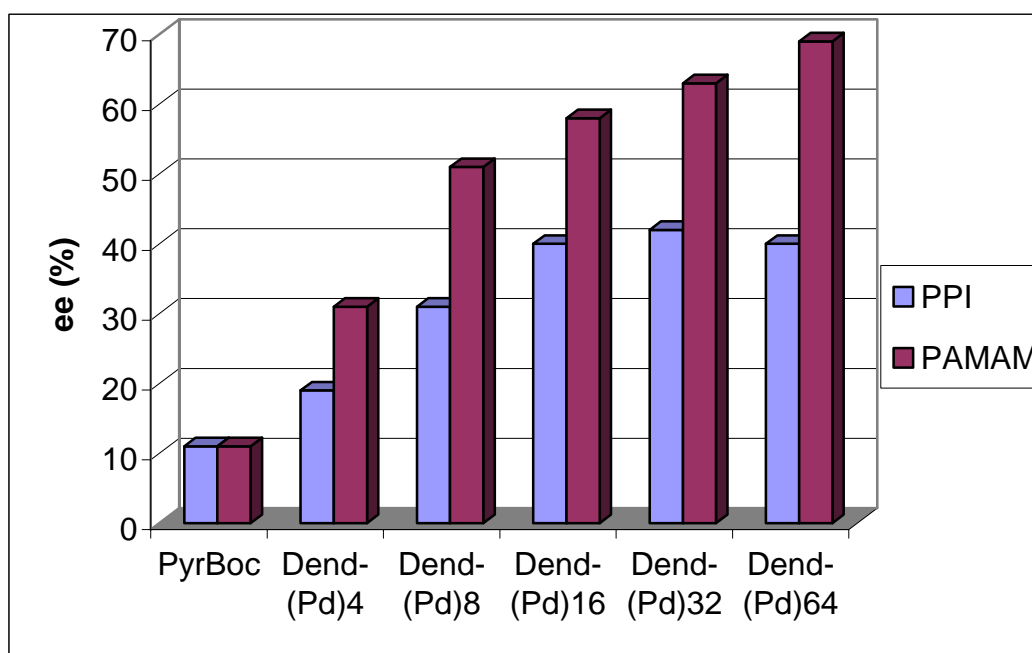
Nous observons une augmentation relativement régulière de l'activité avec l'accroissement de la taille du dendrimère. Mais la différence d'activité entre les différents dendrimères reste très faible ce qui rend difficile toute interprétation.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'énantiosélectivité de cette réaction (Figure 4.32).



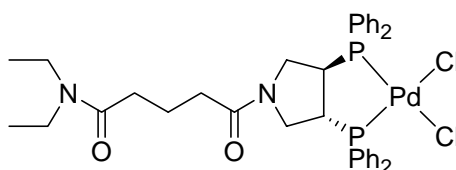
**Figure 4.32:** Réaction d'amination allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-ène-1-yle par la morpholine.

Les énantiosélectivités obtenues pour les différents dendrimères sont représentées ci-dessous, elles correspondent à la valeur observée pour au moins deux expériences reproductibles (Figure 4.33).



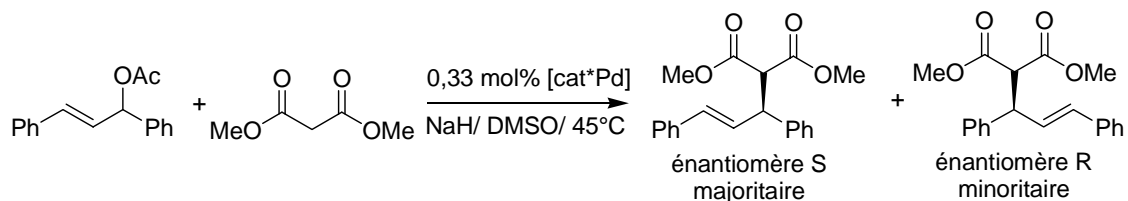
**Figure 4.33:** Excès énantiomériques obtenues en catalyse d'amination allylique pour les différents dendrimères.

Nous observons que le ligand de référence induit une faible énantiosélectivité pour cette réaction. Par contre, l'énantiosélectivité observée lorsqu'un catalyseur dendritique est utilisé augmente très fortement avec l'accroissement de la taille du dendrimère et passe de 11 à 69% d'excès énantiomérique. De plus, les deux familles de dendrimère ont des comportements différents en catalyse. En effet, dans le cas des PAMAM, l'augmentation de l'énantiosélectivité est bien plus forte que pour les PPI et, contrairement aux PPI, cette augmentation continue même pour la plus haute génération. La différence d'énantiosélectivité observée entre le ligand de référence et les ligands dendritiques n'est pas due à des facteurs électroniques liés à la différence de substituants de l'amine du ligand. En effet si nous testons en catalyse un autre ligand de référence dont l'azote porte une chaîne proche de celle des ligands dendritiques (Figure 4.34), l'excès énantiomérique est peu augmenté puisqu'il passe de 11% pour le ligand PyrBoc à 16% pour le ligand DEGLuPyr.



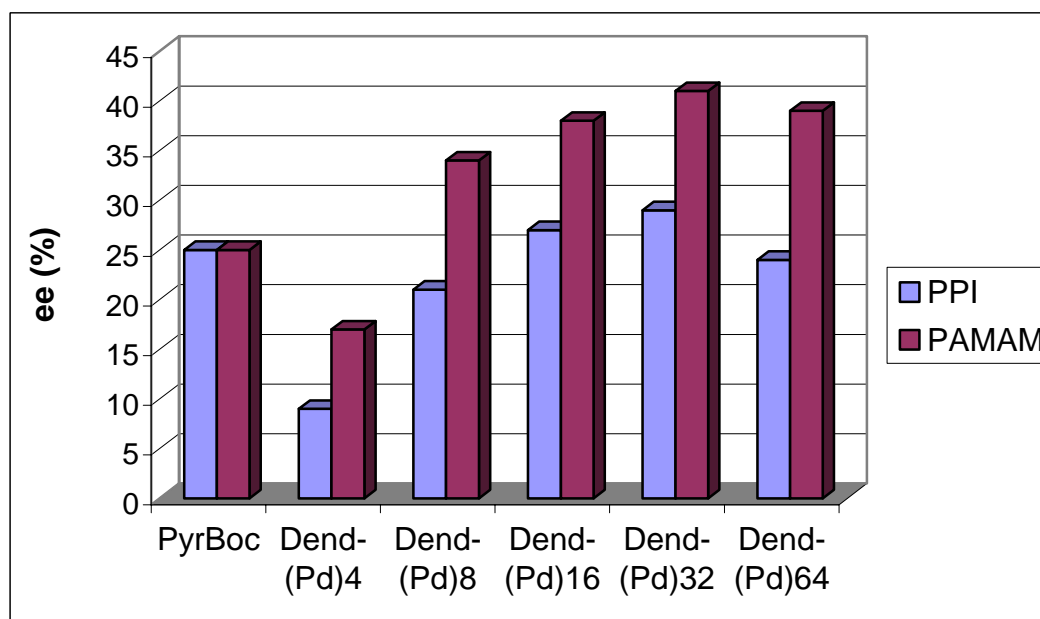
**Figure 4.34:** complexe de palladium(II) du ligand diéthyle amide glutaroyl Pyrphos (DEGLuPyr).

Afin de voir si l'effet dendritique positif sur l'énantiosélectivité observé en amination allylique est généralisable à la substitution allylique, nous avons utilisé un nucléophile différent. Nous avons choisi un malonate car ce sont des nucléophiles très courants (Figure 4.35).



**Figure 4.35:** Réaction d'alkylation allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle par le malonate de diméthyle.

Les énantiosélectivités obtenues pour les différents dendrimères sont représentées ci-dessous (Figure 4.36).



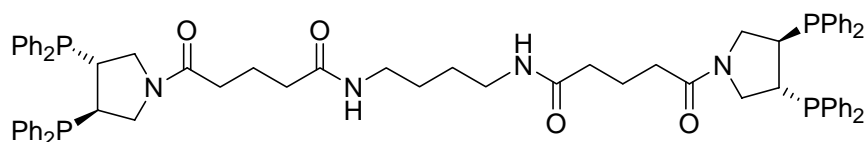
**Figure 4.36:** Enantiosélectivités obtenues en catalyse d'alkylation allylique pour différents dendrimères.

Nous pouvons observer deux différences notables par rapport aux résultats en amination allylique: le ligand de référence induit une plus grande énantiosélectivité que les plus petits catalyseurs dendritiques et l'augmentation de l'excès énantiomérique est moins forte qu'en amination allylique. On observe une évolution similaire de l'énantiosélectivité en fonction de la taille pour les deux familles de dendrimères avec une différence d'environ 10% en faveur des dendrimères PAMAM.

Au vu de ces résultats, nous constatons que l'augmentation de l'énantiosélectivité avec l'accroissement de la taille du dendrimère est un phénomène qui n'est pas limité à l'amination allylique mais qui semble être, pour notre système, généralisable aux réactions de substitution allylique. De plus, pour un même nombre de catalyseurs à la surface du dendrimère, les PAMAM permettent toujours d'obtenir de meilleures énantiométries. Nous avons cherché par la suite à expliquer les différents résultats obtenus.

### C) Cas particulier des catalyseurs (bis)Pyrphos

Dans les précédentes études menées au laboratoire sur les systèmes dendritiques dont la périphérie est fonctionnalisée par des ligand Pyrphos, les ligands (bis)Pyrphos ont toujours été inclus dans les études sur les systèmes dendritiques. En effet, ils sont la génération(0) du dendrimère PPI (Figure 4.37).



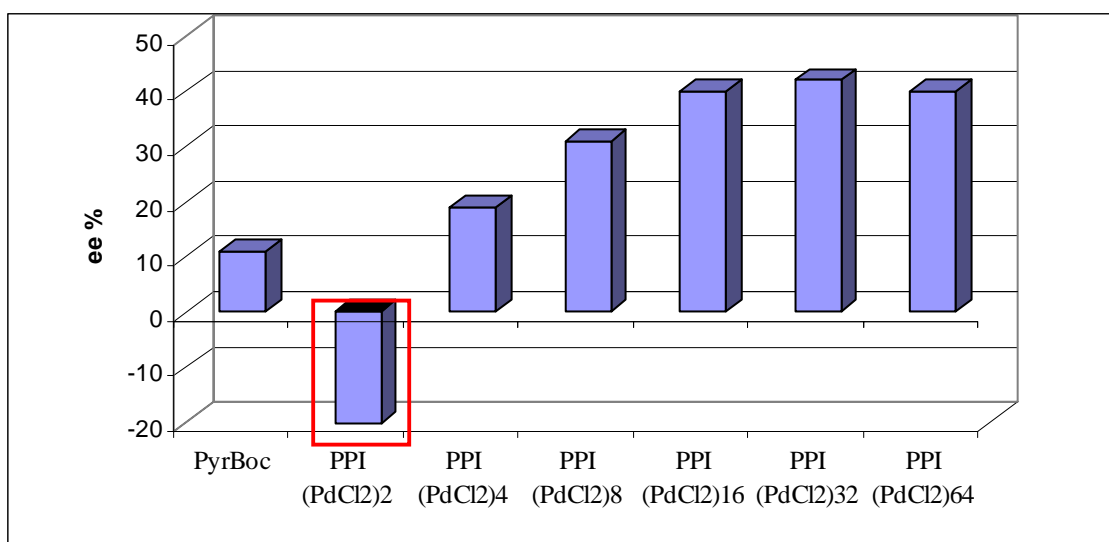
**Figure 4.37:** ligand (bis)Pyrphos PPI(Pyrphos)<sub>2</sub>.

Lors de l'étude du comportement catalytique des premières générations de dendrimères PPI en catalyse d'hydrogénation asymétrique, le ligand (bis)Pyrphos avait montré un comportement très similaire à celui des dendrimères aussi bien en terme d'activité que d'énantiosélectivité.<sup>35</sup> De plus la régiosélectivité et l'activité des ligands (bis)Pyrphos en substitution allylique de substrat donnant des complexes palladium  $\pi$ -allyle non symétriques sont identiques à celles obtenus avec les dendrimères. Nous avons entrepris d'élargir cette étude aux  $\pi$ -allyles symétriques

Cependant ce type de catalyseur a un comportement bien singulier en catalyse d'amination allylique asymétrique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-ène-1-yle (Figure 4.38).

<sup>35</sup> G. D. Engel, L.H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4319.

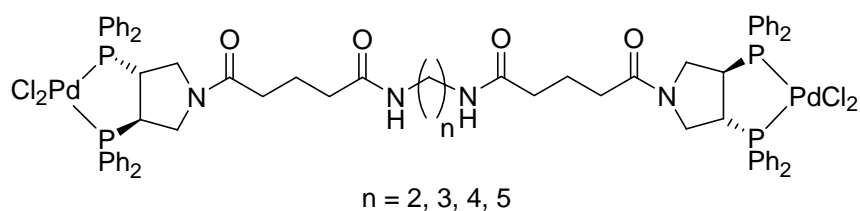




**Figure 4.38:** Résultats obtenus en réaction d'amination allylique catalysée par les complexes de palladium des différentes générations de dendrimères PPI(Pyrphos).

Nous observons que pour le ligand (bis)Pyrphos PPI(PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, l'énantiomère majoritaire obtenu n'est pas le même que celui obtenu avec le complexe de référence ou les autres dendrimères.

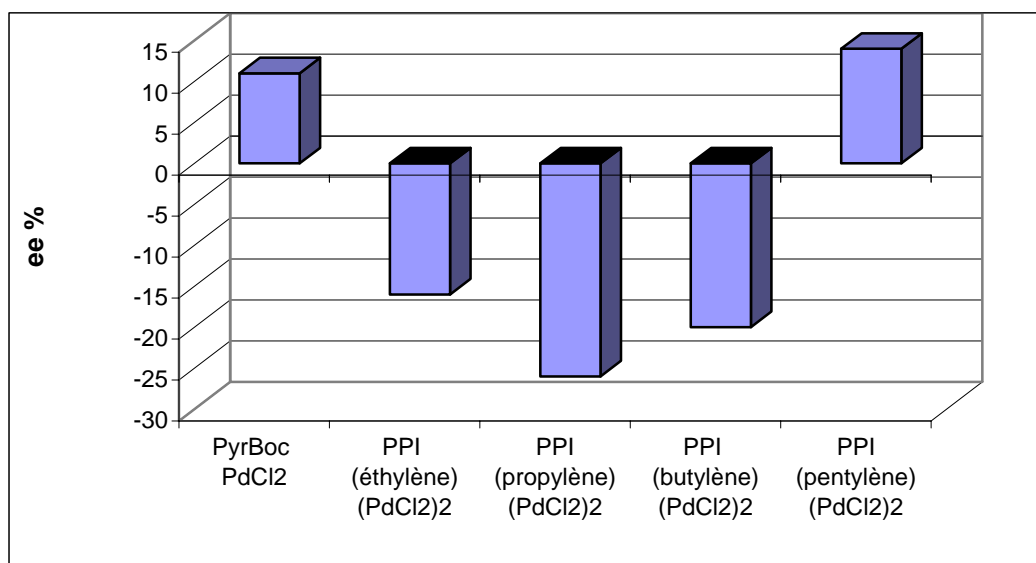
Afin de mieux comprendre le comportement des ligands (bis)Pyrphos, nous avons fait varier la longueur de la chaîne du cœur du dimère. Nous avons donc synthétisé les ligands (bis)Pyrphos basés sur un cœur formé par des diamines possédant des chaînes de deux à cinq carbones. Les dendrimères PPI possèdent initialement un cœur à 4 carbones. Nous les avons ensuite métallés avec des précurseurs métalliques de palladium(II) (Figure 4.39). Le protocole utilisé est identique à celui utilisé pour les dendrimères. Toutes ces espèces ont été caractérisées par les méthodes usuelles d'analyses.



**Figure 4.39:** ligands (bis)Pyrphos possédant un cœur composé de deux à cinq carbones.

Ces complexes de palladium(II) ont été testés en réaction d'amination allylique pour étudier l'effet de la longueur de la chaîne centrale sur l'énantiosélectivité de la réaction (Figure 4.40). Par la suite, nous préciserons toujours pour les ligands (bis)Pyrphos quelle est la

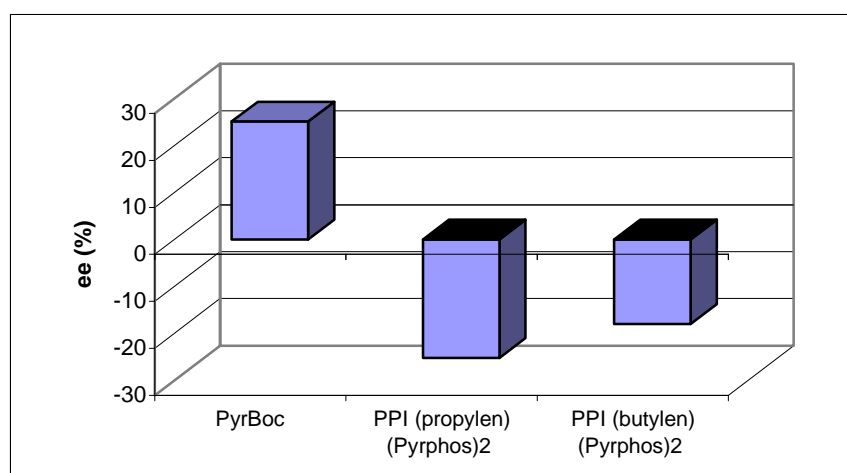
longueur de la chaîne dans le nom du catalyseur par la nomenclature suivante: PPI(chaine)(Pyrphos)<sub>2</sub>.



**Figure 4.40:** Résultats obtenus en catalyse d'amination allylique avec les différents catalyseurs (bis)Pyrphos.

Nous observons que pour une chaîne de 3 carbones, l'inversion de l'énantiosélectivité est maximale et qu'à partir de ce point, lorsque cette chaîne augmente ou diminue, l'inversion de l'énantiosélectivité décroît. Pour une chaîne de 5 carbones nous observons l'inversion du signe de l'énantiosélectivité, ce qui signifie que l'énantiomère formé majoritairement n'est plus le même que pour les autres catalyseurs (bis)Pyrphos.

Lors de l'utilisation des ligands (bis)Pyrphos à 3 et 4 carbones centraux en alkylation allylique, nous obtenons des résultats similaires puisque l'énantiosélectivité est inverse par rapport aux dendrimères et que le PPI(propylène)(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> induit une plus forte énantiosélectivité que le PPI(butylène)(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Figure 4.41).



**Figure 4.41:** Excès énantiomériques en catalyse d'alkylation allylique.

Ceci nous montre que le phénomène d'inversion de l'énantiosélectivité par rapport aux systèmes dendritiques semble généralisable à la substitution allylique et que la longueur de la chaîne séparant les deux ligands a une forte influence.

## IV-5 Etude des causes de la variation des excès énantiomériques

### A) Rigidité du dendrimère

Nous avons tout d'abord souhaité étudier les causes de la différence d'énantiosélectivité observée entre les catalyseurs greffés sur des dendrimères PAMAM et sur des dendrimères PPI. Nous avons étudié si une augmentation de la rigidité du squelette du dendrimère par formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions amides peut influencer l'énantiosélectivité de la réaction et ce, principalement lorsque le nombre de ces fonctions amide est grand (PAMAM). Cependant, dans le DMSO qui est le solvant de la catalyse, ces liaisons hydrogènes sont fortement affaiblies.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons effectué plusieurs tests en catalyse d'amination allylique en ajoutant des ions métalliques non actifs (ou très peu actifs) durant la catalyse mais pouvant former des liaisons entre les différentes branches du squelette du dendrimère par coordination des fonctions amides (Figure 4.42). La présence de ces liaisons devrait permettre d'augmenter la rigidité du squelette.

dendrimère	additif	ee (%)
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	/	63
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub>	60
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	60
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	Co(OAc) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	60
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	Ni(OAc) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	61

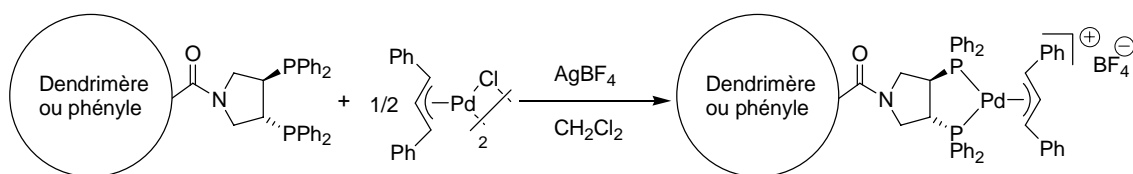
**Figure 4.42:** Résultats en amination allylique lors de l'ajout de sels métalliques.

Nous n'observons pas d'importantes variations de l'excès énantiomérique, quelque soit le sel métallique ajouté. Il est possible que les ions ne se coordinent pas à l'intérieur du dendrimère du fait de la présence de nombreux ligands potentiels dans le milieu réactionnel (morpholine, DMSO). Mais il est également possible qu'il n'existe aucune corrélation entre la rigidité du dendrimère et l'énantiosélectivité.

Nous avons aussi tenté d'effectuer nos catalyses dans un solvant moins accepteur d'hydrogène comme le dichlorométhane mais nos catalyseurs ne sont pas actifs dans ce solvant.

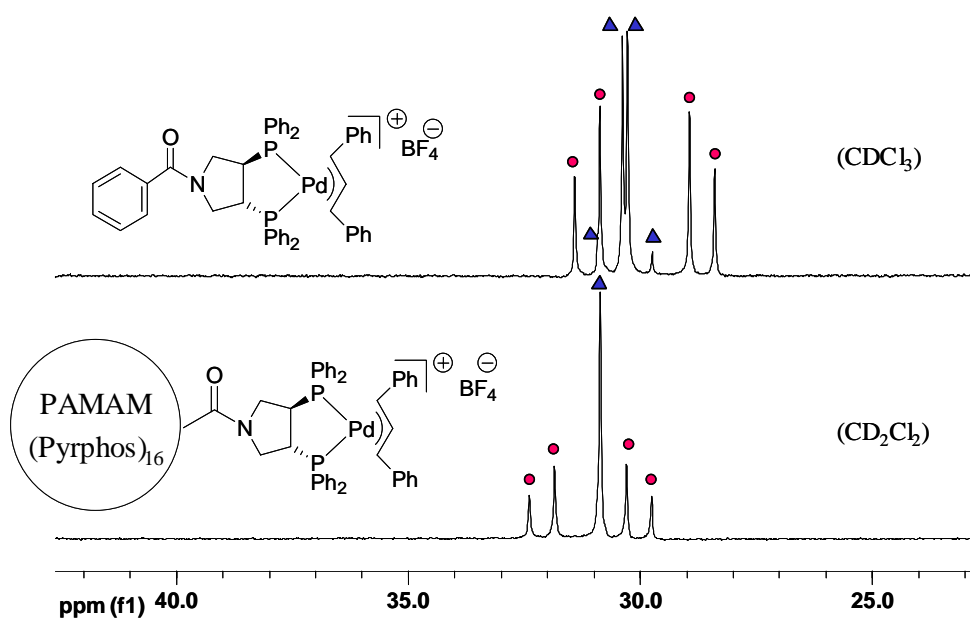
### B) Isomères du $\pi$ -allyle

En substitution allylique, l'étape déterminante généralement acceptée pour l'énantiosélectivité est l'attaque du nucléophile sur le complexe de palladium(II)  $\pi$ -allyle. Ce complexe peut s'isomériser (cf. IV-3 B) et les proportions des différents isomères de l'allyle peuvent avoir une influence sur l'énantiosélectivité. Pour étudier ce point nous avons synthétisé les complexes  $\pi$ -allyle d'un complexe non greffé ainsi que d'un dendrimère PAMAM possédant 16 Pyrphos à sa périphérie (Figure 4.43). Le ligand de référence est dans ce cas la Pyrphos dont l'amine secondaire est protégée par un groupement benzoyle (PyrBz).



**Figure 4.43:** Synthèse de complexe  $\pi$ -allyle de palladium(II).

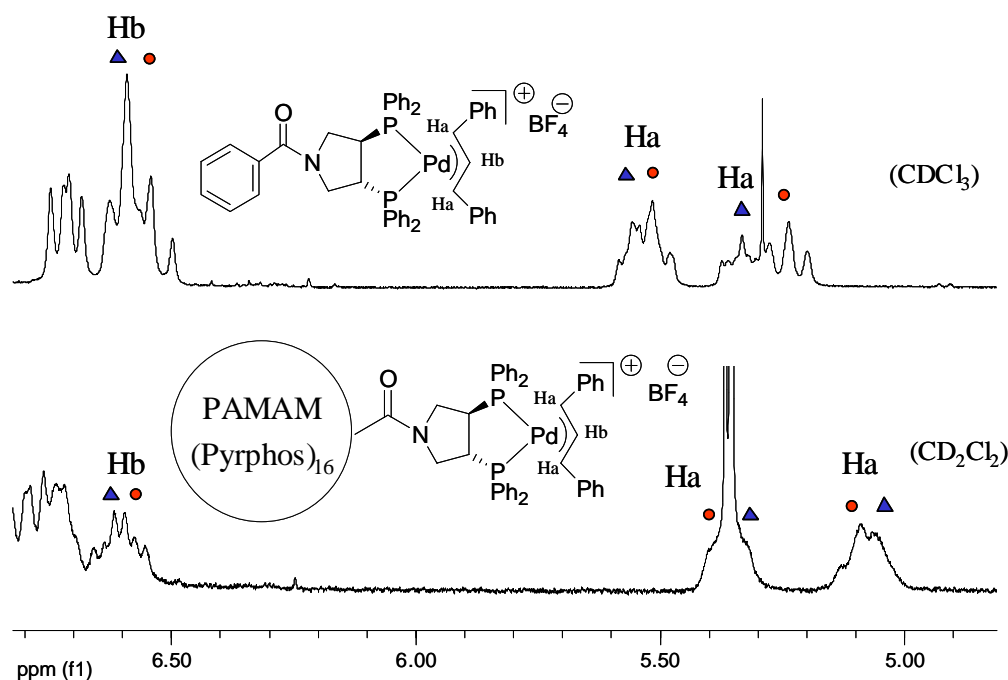
Ces complexes ont été analysés en RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  afin de déterminer les différents isomères présents. Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de ces complexes sont représentés ci-dessous (Figure 4.44).



**Figure 4.44:** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz) de deux complexes palladium(II)  $\pi$ -allyle.

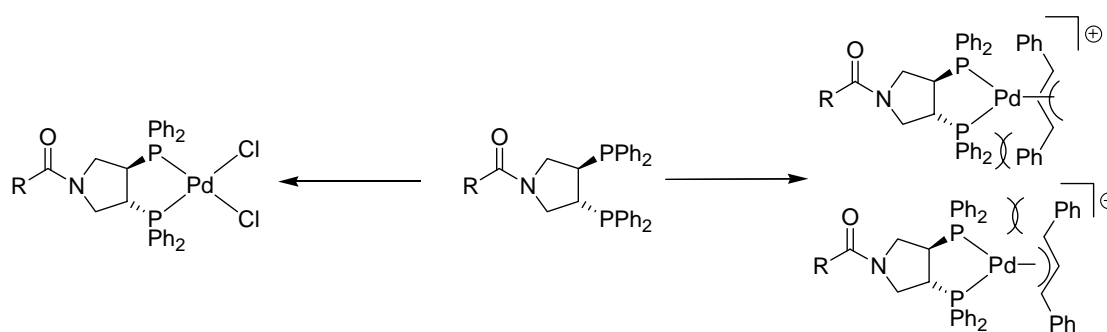
Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  montrent la présence dans les deux cas de deux isomères en proportions similaires si on considère que les temps de relaxation des noyaux observés sont proches. Dans le cas du complexe de référence, nous observons deux systèmes AB correspondant chacun à un isomère. Dans le cas du dendrimère, l'un des isomères résonne toujours sous la forme d'un système AB alors que l'autre résonne sous la forme d'un système AB dégénéré. Malgré cette différence, nous constatons que l'allure générale du spectre pour le complexe dendritique est proche de celle du complexe de référence.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  nous permettent d'observer plusieurs signaux dans la zone correspondant aux protons  $\pi$ -allyliques (leur déplacement chimique varie généralement entre 4,5 et 7,0 ppm) (Figure 4.45). Des expériences de RMN à deux dimensions (COSY et corrélation  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ ) nous ont permis de déterminer que dans chaque isomère  $\text{H}_b$  est couplé avec les deux protons  $\text{H}_a$  ce qui indique que  $\text{H}_b$  est le proton central. De plus, des expériences RMN découplée phosphore ont permis de déterminer que dans les deux isomères les protons  $\text{H}_a$  sont couplés avec le proton  $\text{H}_b$  avec un constante de 13 Hz. Ces données sont cohérentes avec  $\pi$ -allyle *syn-syn* pour les deux isomères.



**Figure 4.45:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300,13 MHz) de deux complexes palladium(II)  $\pi$ -allyle.

Les deux isomères sont des rotamères issus de la présence de la liaison amide. En effet, contrairement au fragment  $\text{PdCl}_2$  dans lequel les chlores sont reliés par un axe de rotation  $\text{C}_2$  passant par l'atome de palladium, la présence de fragments allyliques détruit l'axe de symétrie du fragment métallique et rend inéquivalents les deux rotamères (figure 4.46).



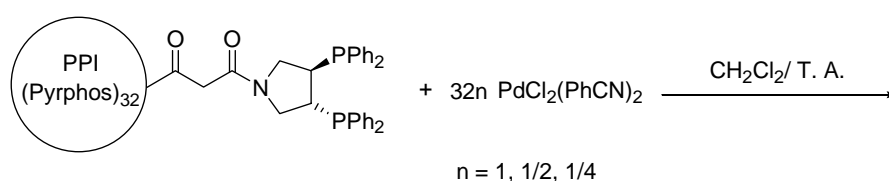
**Figure 4.46:** Isomères issus de l'addition d'un fragment métalliques.

Cette hypothèse a été validée par la synthèse du complexe de palladium  $\pi$ -allyle d'un ligand ne possédant pas de fonction amide et l'observation d'un seul isomère.<sup>36</sup>

Malgré de nombreux tests de cristallisation, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des cristaux d'une qualité suffisante pour les analyser par diffraction des rayons X.

### C) Variation du rapport ligand sur métal

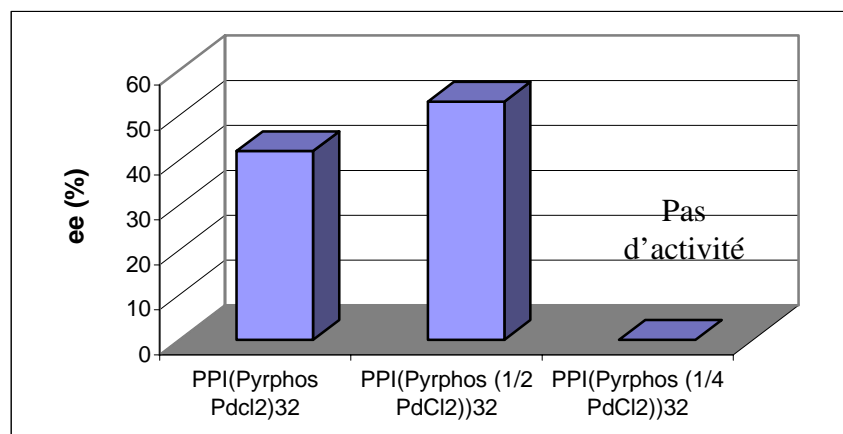
Nous nous sommes intéressés à l'impact du rapport métal sur ligand. Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude le dendrimère PPI possédant 32 ligands Pyrphos car nous souhaitons utiliser un dendrimère de génération assez haute afin d'avoir une forte concentration de ligand à la surface, mais dont l'énantiosélectivité est intermédiaire par rapport aux autres dendrimères pour s'assurer qu'elle puisse être augmentée. Nous avons synthétisé pour le PPI(Pyrphos)<sub>32</sub>, les systèmes possédant 1/2 et 1/4 équivalent de métal par rapport au ligand Pyrphos (Figure 4.47).



**Figure 4.47:** Synthèse de métallo-dendrimères avec plusieurs rapports métal/ligand.

Puis ces trois dendrimères ont été testés en catalyse d'amination allylique pour voir si le rapport métal sur ligand pouvait être impliqué dans l'effet positif que nous avons observé précédemment (Figure 4.48).

<sup>36</sup> (CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)Pyrphos(Pd(II)  $\pi$ -allyle) RMN <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 66 Hz, P), 28.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 66 Hz, P').



**Figure 4.48:** Résultats en amination allylique des dendrimères PPI(Pyrphos)<sub>32</sub> métallés avec 1, ½ et ¼ équivalent de précurseur de palladium(II).

Nous observons que pour le dendrimère demi-métallé, l'excès énantiomérique obtenu est supérieur à celui obtenu avec le dendrimère totalement métallé. Par contre, le dendrimère synthétisé avec un équivalent de palladium pour quatre ligands est inactif en catalyse.

Ces éléments semblent nous montrer que la diminution du rapport métal sur ligand permet d'augmenter, jusqu'à une certaine limite, l'énantiosélectivité de la réaction.

Il est à noter que la métallation du dimère par un demi équivalent de palladium(II) par diphosphine permet d'obtenir majoritairement le même énantiomère que celui obtenu avec les dendrimères ou les catalyseurs de référence. Ce qui semble montrer que l'inversion de l'énantiosélectivité observé pour certains catalyseurs (bis)Pyrphos totalement métallés ne provient pas d'une modification du rapport ligand sur métal.

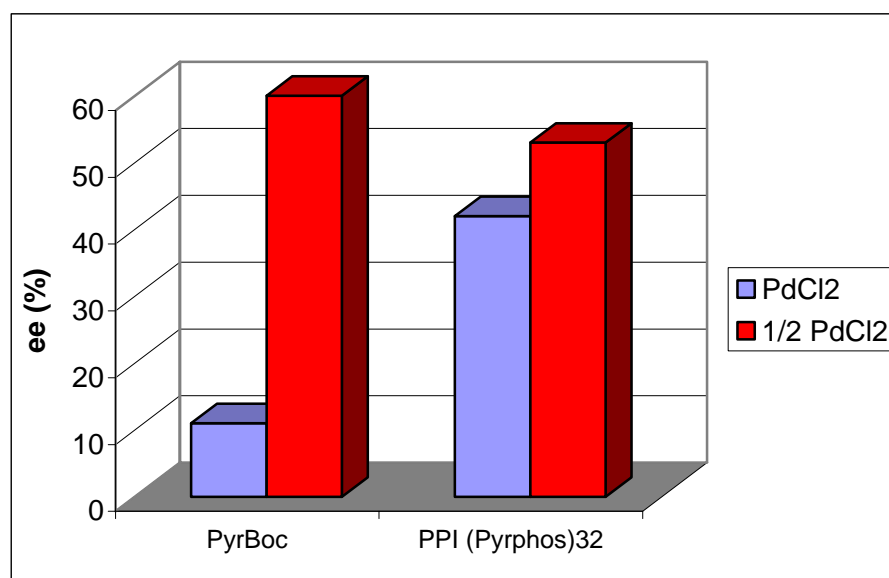
Bien que nous ayons établi que le phénomène observé dans le cas des ligands (bis)Pyrphos a une origine différente de celui observé pour les dendrimères, nous ne sommes à l'heure actuelle pas parvenu à en déterminer les causes.

L'étude de différents facteurs pouvant influencer l'énantiosélectivité met en évidence que le rapport métal sur ligand a un impact sur l'énantiosélectivité du catalyseur, c'est pourquoi l'étude de ce facteur sera poursuivie dans la suite de ce chapitre.

## IV-6 Etude des systèmes non totalement métallés

### A) Effet de la variation du rapport ligand sur métal sur les catalyseurs non dendritiques

Nous avons souhaité voir si l'augmentation de l'énantiosélectivité lors de la métallation des dendrimères par un demi équivalent de palladium par diphosphine pouvait se retrouver dans le cas des ligand non dendritiques, pour cela nous avons testé en catalyse le ligand PyrBoc (Figure 4.50).

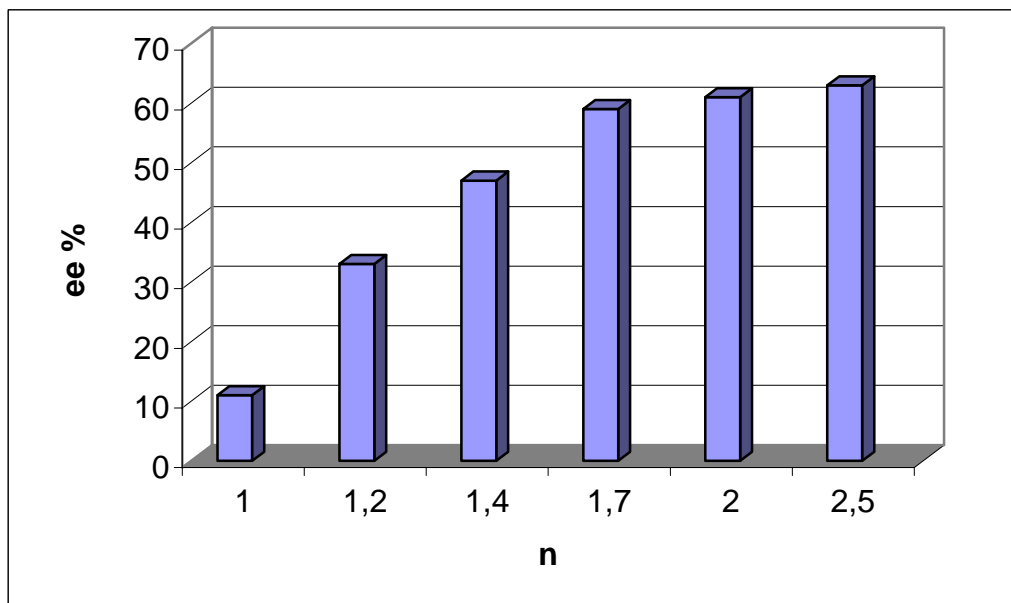
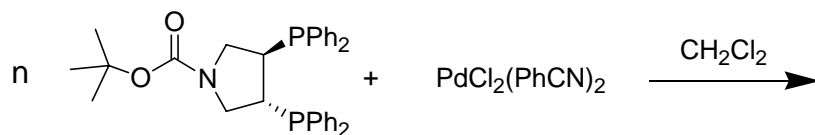


**Figure 4.50:** Résultats d'amination allylique de deux systèmes à demie ou totalement métallés

Nous observons une très forte augmentation de l'énantiosélectivité lorsque le ligand PyrBoc est métallé par un demi équivalent de palladium(II) par rapport à la métallation par un équivalent.

A la vue des résultats obtenus avec les dendrimères et le ligands PyrBoc, nous pensons que les complexes non dendritiques peuvent nous aider à mieux comprendre le comportement en catalyse des dendrimères simplement en diminuant le rapport métal sur ligand. C'est pourquoi, nous avons choisi de continuer l'étude de l'origine de l'effet dendritique positif sur l'énantiosélectivité à l'aide de ligands non dendritiques. Nous avons commencé par chercher le rapport métal sur ligand qui permet d'obtenir le catalyseur induisant la plus forte énantiosélectivité. Pour cela nous avons testé en catalyse d'amination allylique plusieurs rapports ligand sur métal (Figure 4.51).

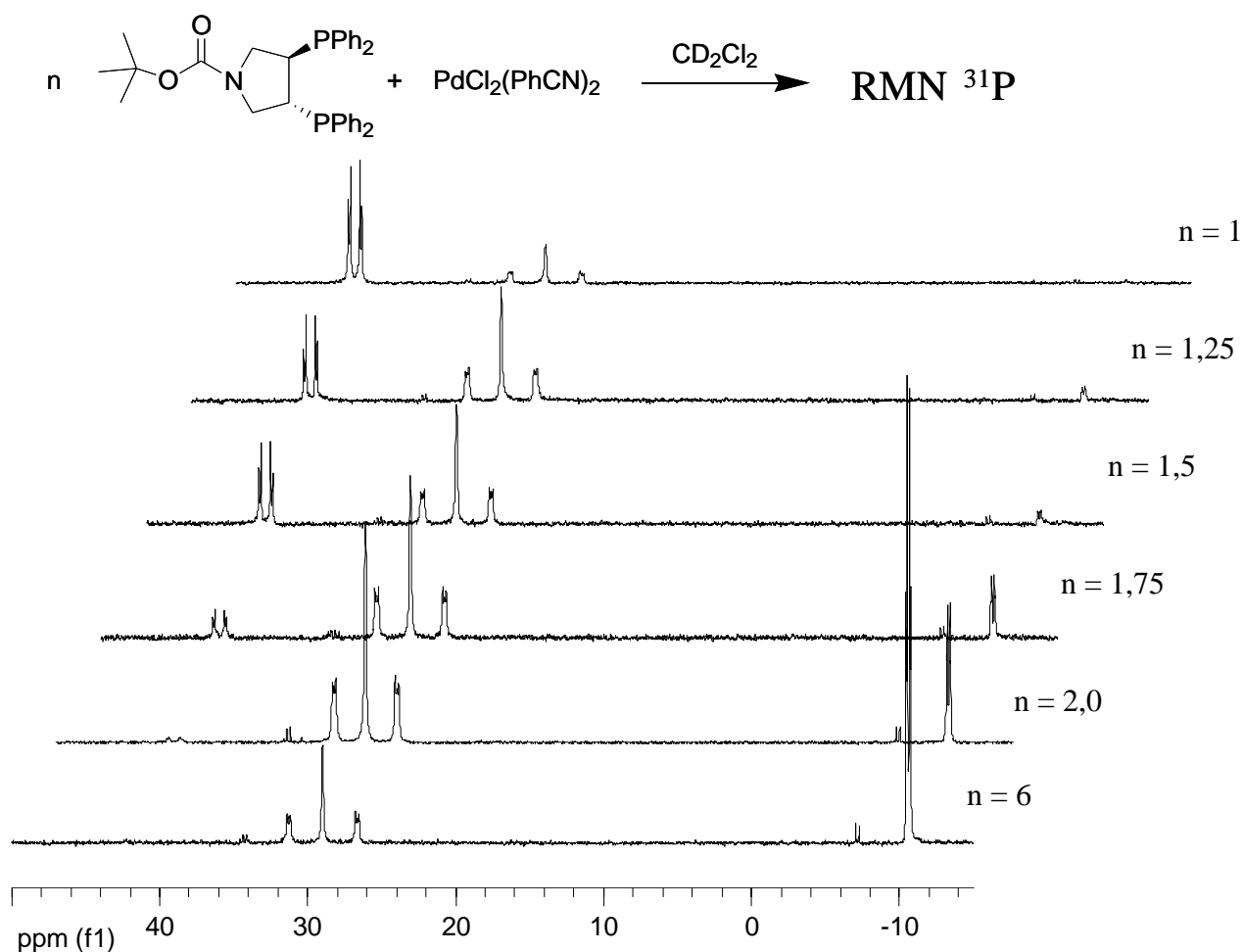




**Figure 4.51:** Tests en catalyse d'amination allylique par des espèces formées avec différents rapports ligand sur métal.

Nous observons que l'excès énantiomérique augmente avec le rapport ligand sur métal. Cette augmentation atteint un palier pour un rapport ligand sur métal de 2. Nous en déduisons que l'espèce active responsable de l'augmentation de l'énantiosélectivité est vraisemblablement formée de deux ligands pour un atome de palladium.

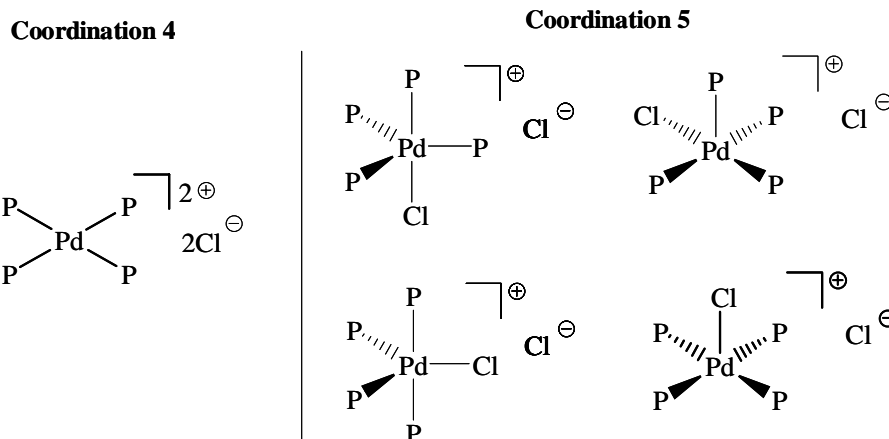
Afin de déterminer la nature de cette espèce, nous avons effectué une étude RMN sur les composés de dichlorure de palladium(II) pour voir si, dès la synthèse du précatalyseur, il se formait plusieurs complexes lors de l'évolution du rapport ligand sur métal. Nous avons analysé en RMN  $^{31}\text{P}$  le brut réactionnel issu de l'addition de 1 à 6 équivalents de ligand sur le dichlorure de palladium(II) bisbenzonnitrile (Figure 4.52).



**Figure 4.52:** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) obtenus avec plusieurs rapport ligand sur métal.

Pour un équivalent de ligand par équivalent de palladium, nous observons majoritairement un système AB à 42 ppm correspondant au complexe  $\text{L}_2\text{PdCl}_2$  ainsi qu'un multiplet entre 26 et 32 ppm. Lorsque le nombre d'équivalents de ligand augmente, nous observons la diminution du signal de l'espèce  $\text{L}_2\text{PdCl}_2$ , l'augmentation du signal du multiplet correspondant à un complexe portant deux diphosphines ( $\text{L}_4\text{PdCl}_2$ ) ainsi que de celui correspondant au ligand non complexé. Les trois espèces sont en équilibre puisque l'élimination de l'excès de ligand libre par lavage à l'éther diéthylique conduit à la formation quantitative du complexe  $\text{L}_2\text{PdCl}_2$ . Pour un nombre d'équivalents de ligands supérieur à deux, nous observons seulement l'augmentation du signal correspondant au ligand non complexé.

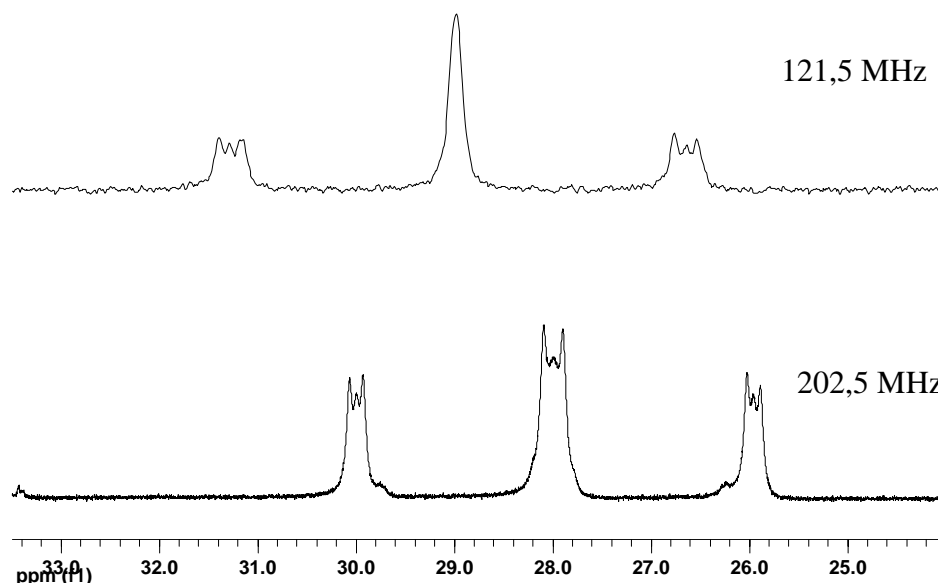
Nous avons cherché à découvrir quelle est la géométrie du complexe  $\text{L}_4\text{PdCl}_2$ . Si nous envisageons les différents complexes pouvant être formés en présence de deux diphosphines, nous constatons qu'ils peuvent être tetracoordinés ou pentacoordinés (Figure 4.53).



**Figure 4.53:** Géométrie de différents complexes de palladium(II) possédant deux diphosphines

Les complexes carré plan de palladium(II) donnent en RMN  $^{31}\text{P}$  des pseudo-singulets aux alentours de 36 ppm,<sup>37</sup> ce qui ne correspond pas à notre complexe puisque nous obtenons trois groupes de signaux centrés sur 31.2, 29.0 et 26.6 ppm. Par élimination, nous pouvons déduire que le complexe que nous étudions est pentacoordiné en solution.

Afin de mieux comprendre l'allure des signaux, nous avons étudié en RMN les signaux de l'espèce que nous supposons être pentacoordiné. En RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz), ce complexe résonne sous la forme de deux multiplets entourant un pseudo-singulet. Si nous effectuons l'analyse sur un spectromètre de plus haut champs (202,5 MHz) le signal se compose alors de 3 multiplets (Figure 4.54).



**Figure 4.54:** Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de l'espèce  $\text{L}_4\text{PdCl}_2$  avec différents champs magnétiques.

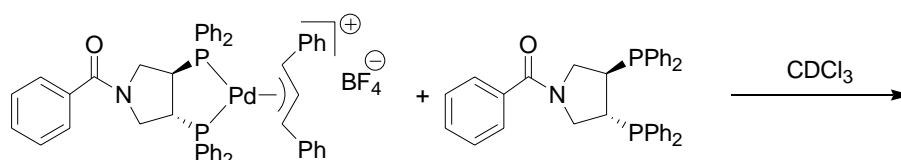
<sup>37</sup> Le complexe  $[(\text{PyrBoc})_2\text{Pd}(\text{II})]2\text{BF}_4$  résonne en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) sous forme d'un pseudo-singulet à 36 ppm.

Nous avons effectué une analyse RMN à deux dimensions (corrélation  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ ) qui nous a permis de découvrir que les phosphores correspondant aux signaux extérieurs sont couplés ensemble avec une constante de couplage de 26 Hz, par contre le signal central ne montre aucune tache de corrélation. Ces résultats semblent indiquer que le complexe de palladium(II) est présent sous forme de deux isomères dont les proportions semblent être proches. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à déterminer la géométrie exacte de ces isomères.

Nous supposons donc que dans le cas des dendrimères, une partie des atomes de palladium est décoordinée sous une forme que nous n'avons pas encore déterminée, puis des espèces pentacoordinées de palladium(II) sont formées. Nous avons constaté que ces espèces induisent une énantiosélectivité bien supérieure à celle observée avec les complexes formés d'une seule diphosphine. Cependant, à ce point nous ne savons pas pourquoi les espèces pentacoordinées sont plus stéréosélectives.

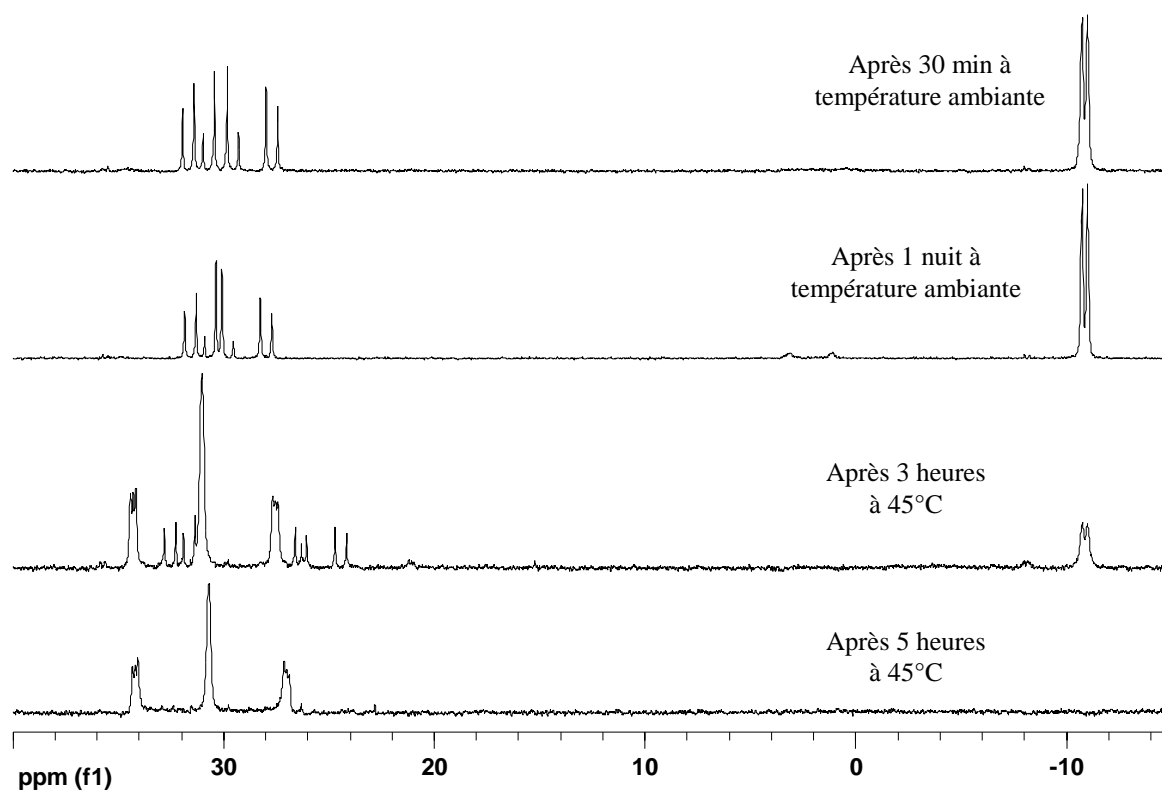
### **C) Effet de la pentacoordination sur les complexes de palladium allylique**

Nous avons voulu voir quel serait l'effet de la présence de diphosphine libre sur un complexe de palladium(II)  $\pi$ -allyle. Pour cela nous avons additionné un équivalent de diphosphine sur un équivalent de complexe de palladium(II)  $\pi$ -allyle en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  (Figure 4.55).



**Figure 4.55:** Réaction entre un complexe de palladium(II)  $\pi$ -allyle et une diphosphine libre.

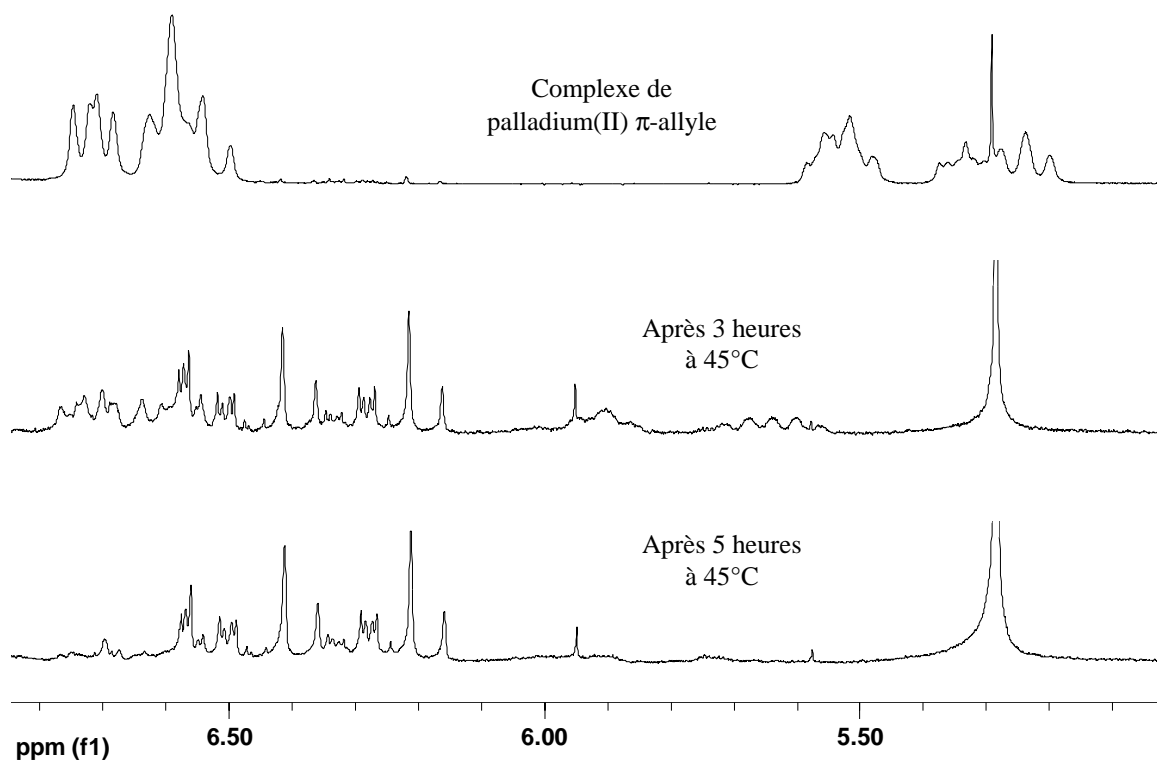
Nous avons suivi la réaction en RMN  $^{31}\text{P}$  afin de voir l'évolution du complexe palladium allyle (Figure 4.56).



**Figure 4.56:** Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) au cours du temps.

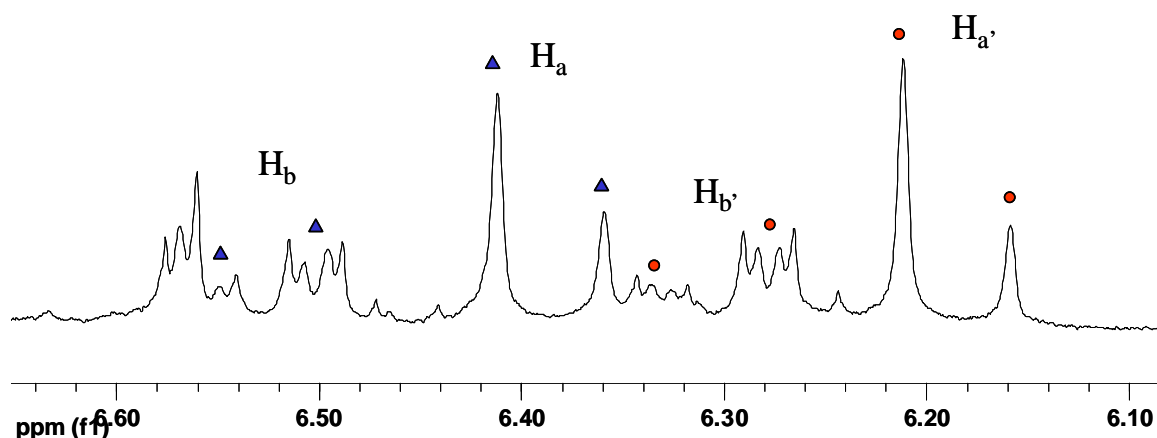
A température ambiante, nous n'observons que les signaux du complexe  $\pi$ -allylique vers 30 ppm et le système AB du ligand libre vers -11 ppm, et ce même après 12 heures de réaction. Par contre si le milieu réactionnel est chauffé à la température à laquelle sont effectués les tests catalytiques, nous observons en quelques heures la diminution des signaux correspondant aux deux réactifs et l'augmentation des signaux correspondant à une nouvelle espèce. Les multiplets obtenus ressemblent très fortement aux signaux du complexe  $\text{L}_4\text{PdCl}_2$ .

Nous avons analysé l'espèce ainsi formée en RMN  $^1\text{H}$  afin de savoir sous quelle forme se trouve le substituant allylique (Figure 4.57).



**Figure 4.57:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la région des protons allyliques au cours de la réaction

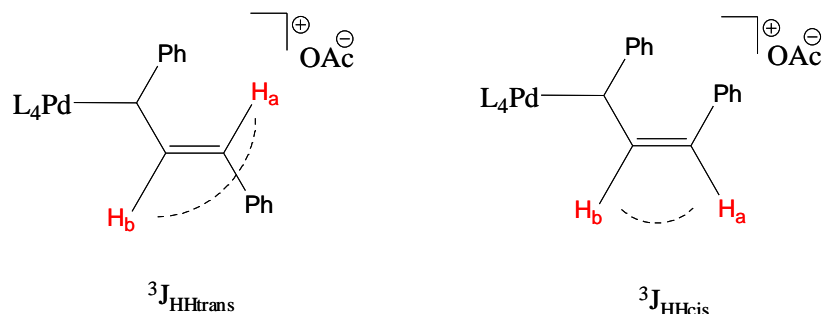
Nous observons la diminution des signaux du  $\pi$ -allyle et l'augmentation de plusieurs groupes de signaux entre 6,10 et 6,60 ppm. Nous avons effectué des expériences de RMN à deux dimension (COSY) qui nous ont permis de mettre en évidence la présence de deux fragments AB de systèmes ABC (Figure 4.58).



**Figure 4.58:** Agrandissement du spectre RMN  $^1\text{H}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'espèce obtenue après chauffage.

En effet, un couplage du proton  $\text{H}_b$  avec un proton situé à 3,80 ppm est observé. Les déplacements chimiques de ces protons sont caractéristiques d'un complexe palladium  $\sigma$ -allyle.

La constante de couplage entre les protons  $H_a$  et  $H_b$  de l'alcène du  $\sigma$ -allyle pour les deux isomères est de 16 Hz, ce qui d'après les données de la littérature<sup>33d</sup> (Figure 4.59) est en faveur d'un  $\sigma$ -allyle de configuration *trans*.



**Figure 4.59:** Configuration *cis* et *trans* du  $\sigma$ -allyle

Les deux isomères sont en proportion similaires et ont des signaux extrêmement proches. Malheureusement, nous ne sommes actuellement pas en mesure de déterminer la géométrie exacte des deux complexes formés.

Cependant, il semble difficile de déterminer si au cours de la catalyse l'intermédiaire réactionnel est le complexe de palladium  $\sigma$ -allyle ou un complexe  $\pi$ -allyle de palladium(II) carré plan formé de deux diphosphines coordonnant chacune le palladium par un seul atome de phosphore:

a) En effet, la formation d'un intermédiaire  $\sigma$ -allyle au cours de la réaction pourrait expliquer l'augmentation de l'énantiosélectivité observée pour les complexes portant deux diphosphines. Comme nous l'avons dit précédemment (cf. IV-3 D), pour ce type de complexe la présence d'un nombre plus important de ligands chiraux rend l'environnement chiral autour du palladium plus important. De ce fait, dans le cas de l'attaque du nucléophile sur le carbone allylique en  $\alpha$  de l'atome de palladium ( $S_N2$ ), la sélectivité de la réaction devrait être plus importante que pour un complexe ne portant qu'une diphosphine.

b) Dans le cas d'un complexe  $\pi$ -allyle de palladium(II) carré plan formé de deux diphosphines coordonnant chacune le palladium par un seul atome de phosphore, l'enveloppe chirale créée par le bras libre de chaque diphosphine pourrait rendre l'attaque du nucléophile plus sélective.

Cependant, bien que l'hypothèse de la formation d'un complexe de palladium portant deux diphosphines au cours de la réaction de substitution allylique permet d'expliquer l'effet dendritique positif sur l'énantiosélectivité, elle n'explique pas celui sur l'activité. En effet, le

complexe PyrBoc  $1/2\text{PdCl}_2$  n'est que légèrement plus actif que le complexe PyrBocPdCl<sub>2</sub>. Plusieurs hypothèses soient envisageables, nous ne sommes pas à l'heure actuelle en mesure de déterminer quelles sont les causes de cet effet dendritique sur l'activité.

## IV-8 Conclusion

Au cours de l'étude de nos dendrimères en chimie du palladium, nous avons mis au point une métallation efficace de nos dendrimères par des complexes de palladium(II). Les complexes de palladium dendritiques ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse, mais la caractérisation complète des plus grandes générations s'est révélée difficile du fait de leur faible solubilité. Nous avons montré que ces macromolécules peuvent être observées par TEM et nous avons déterminé une taille approximative de deux dendrimères de tailles différentes.

Leur comportement en catalyse de substitution allylique s'est révélé très surprenant. Nous avons mis en évidence un effet dendritique positif sur l'activité ainsi que sur l'énantiosélectivité. En effet, l'excès énantiomérique de la réaction augmente avec l'accroissement de la taille du dendrimère et ce phénomène est plus important pour les dendrimères PAMAM que pour les PPI, il passe en amination allylique de 11% pour le complexe de référence à plus de 69% pour les dendrimères PAMAM les plus grands.

Les catalyseurs formés de deux diphosphines liées par une chaîne polyamide possèdent un comportement atypique puisque l'énantiosélectivité obtenue en substitution allylique peut être inverse à celle obtenue avec les dendrimères et les catalyseurs de référence. Nous avons montré que ce phénomène est lié au nombre d'atomes de la chaîne et que l'origine de cet effet est différente de celui observé pour les dendrimères. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenu à en déterminer les causes.

Nous avons mis en évidence que l'effet dendritique positif sur l'énantiosélectivité est lié à une modification du rapport ligand sur métal et nous avons mis en évidence que l'augmentation de l'énantiosélectivité est maximale pour un rapport ligand sur métal de 2. Une partie des atomes de palladium est vraisemblablement décoordinée et des complexes de palladium portant deux diphosphines sont formés. Nous avons montré que des complexes pentacoordinés de palladium(II)  $\sigma$ -allyle peuvent être formés lors de l'ajout de diphosphines libres à un complexe de palladium  $\pi$ -allyle. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer l'augmentation de l'énantiosélectivité observé pour les complexes de palladium



portant deux diphosphines. Une d'elle est le passage par un complexe de palladium  $\sigma$ -allyle au cours du cycle catalytique.

A la lumière de ces résultats, nous constatons que la nature et la taille du support dendritique peut avoir un fort impact sur l'efficacité d'un catalyseur greffé à sa surface.

# Chapitre V

---

## Conclusions générale

---



Au cours de ce travail de thèse nous avons cherché à étudier les effets dendritiques en catalyse et principalement ceux concernant l'énantiosélectivité d'une réaction. Pour cela nous avons fonctionnalisé la périphérie de dendrimères poly(amido)amines (PAMAM) et poly(propylène)imines (PPI) avec le ligand Pyrrhos qui est une diphosphine chirale. Ces dendrimères ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse et les rayons hydrodynamiques des plus grandes générations ont été mesurés.

Dans le but de comparer le comportement en catalyse des deux familles de dendrimères, nous avons poursuivi une précédente étude effectuée au laboratoire concernant le comportement des dendrimères PPI en catalyse d'hydrogénation et nous l'avons étendue aux dendrimères PAMAM. Pour cela, nous avons synthétisé les dendrimères PAMAM fonctionnalisés à la périphérie par des complexes de rhodium(I) cationiques. Les premières générations des complexes de rhodium(I) dendritiques ont été caractérisées par spectrométrie de masse. Nous constatons que pour l'hydrogénation d'alcènes, la nature ou la taille du dendrimère a peu ou pas d'influence sur l'énantiosélectivité.

Par la suite nous nous sommes intéressés à l'immobilisation de dendrimères par formation de structures multicouches dont les forces directrices sont les interactions électrostatiques. Nous avons mis au point une méthode efficace de formation de structure multicouche incluant nos dendrimères et nous avons mis en évidence l'homogénéité ainsi que la stabilité de ces couches en superposant des couches de polymères anioniques et de dendrimères cationiques jusqu'à obtenir une structure contenant trois couches de dendrimère. Nous avons ensuite testé l'efficacité d'une monocouche de complexes de rhodium dendritiques déposée sur des billes de silice en catalyse d'hydrogénation, mais les résultats ne semblent pas très prometteurs.

Nous avons étudié nos systèmes dendritiques en chimie du palladium. Pour cela nous avons métallé les dendrimères PAMAM et PPI avec des complexes de palladium(II) et certains de ces dendrimères ont fait l'objet d'observations en microscopie électronique en transmission (TEM). Ces catalyseurs ont été testés en catalyse de substitution allylique et ont montré que selon les substrats, des effets dendritiques positifs sur l'activité et sur l'énantiosélectivité pouvaient être observés. De plus, nous avons montré que les catalyseurs formés de deux complexes de palladium liés par une chaîne polyamide pouvaient avoir un comportement atypique dans ce type de réaction. Lors de l'étude des facteurs pouvant induire l'effet dendritique positif observé sur l'énantiosélectivité, nous avons mis en évidence que cet effet est lié au rapport ligand sur métal.

Ces résultats nous montrent qu'un même ligand dans des conditions catalytiques identiques peut avoir une activité et une énantiosélectivité très différentes selon qu'il est greffé ou non sur un support dendritique. Nous constatons aussi que même dans le cadre de réactions catalytiques très étudiées, les dendrimères peuvent favoriser des espèces non usuelles. Mais ces effets dendritiques restent très difficiles à prévoir, principalement lorsqu'ils concernent l'énantiosélectivité d'une réaction. En effet, ils dépendent du type de catalyse, du type de substrat ainsi que de la nature du dendrimère utilisé.

Nous avons observé au cours de nos travaux que lors de l'utilisation de complexes homoleptiques de palladium (deux diphosphines par atome de palladium), le complexe formé est beaucoup plus efficace en catalyse de substitution allylique. Ce point nécessite une étude plus poussée afin de mieux comprendre ce phénomène, mais on peut envisager de nouveaux designs de ligands (tétradentates) en substitution allylique.

# Chapitre VI

---

## Partie expérimentale

---

VI-1 Techniques expérimentales.....	109
A) Généralités .....	109
B) Résonance magnétique nucléaire .....	109
C) Spectrométrie d'absorption infrarouge (IR) .....	110
D) Polarimétrie.....	110
E) Rayons hydrodynamiques .....	110
F) Spectrométrie de masse .....	110
G) Analyse élémentaire.....	111
H) Microscopie électronique en transmission.....	111
I) Microbalance à cristal de quartz (QCM).....	111
J) Ellipsométrie .....	111
K) Réflectivité de rayons X .....	111
L) Chromatographie en phase gazeuse .....	112
M) Chromatographie en phase liquide.....	112
VI-2 Partie expérimentale du chapitre II.....	112
A) Procédure générale de fonctionnalisation des dendrimères.....	112
B) Dendrimères PPI .....	113
C) Dendrimères PAMAM.....	114

VI-3 Partie expérimentale du chapitre III.....	118
A) Complexe homoleptique de rhodium(I).....	118
B) Procédure générale de métallation par un précurseur de rhodium(I).....	119
C) Dendrimères PPI-Rh(COD)BF <sub>4</sub> .....	119
D) Dendrimères PAMAM-Rh(COD)BF <sub>4</sub> .....	120
E) Synthèse des multicouches.....	124
VI-4 Partie expérimentale du chapitre IV .....	125
A) Procédure générale de métallation par un précurseur de palladium(II).....	125
B) Complexe non dendritique .....	125
C) Dendrimères PPI-PdCl <sub>2</sub> .....	127
D) Dendrimères PAMAM-PdCl <sub>2</sub> .....	130
E) Catalyseurs bisPyrphos .....	133
F) Complexes de palladium(II) $\pi$ -allylique .....	138
H) Complexe de palladium $\sigma$ -allyle.....	140
VI-6 Catalyses .....	141
A) Catalyse d'hydrogénation asymétrique .....	141
B) Catalyse de substitution allylique .....	142

## VI-1 Techniques expérimentales

### A) Généralités

Les manipulations décrites dans ce manuscrit ont été, en général, effectuées sous atmosphère contrôlée d'azote en boîte à gants ou à l'aide d'une double rampe (vide/azote). Les solvants ont été préalablement séchés sur un agent déshydratant,<sup>1</sup> puis distillés sous atmosphère inerte:

Ether diéthylique (Et <sub>2</sub> O)	Na/benzophénone
Dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	CaH <sub>2</sub>
n-Pentane:	Na/benzophénone
Toluène:	Na
Méthanol:	Mg/I <sub>2</sub>
Diméthyle formamide (DMF):	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Diméthyle sulfoxyde (DMSO):	CaH <sub>2</sub>

L'eau, les solutions d'acide chlorhydrique et de potasse ainsi que les solvants deutérés sont dégazés par trois cycles vide-azote à froid. Les solides en suspension ont été séparés par centrifugation afin d'éviter les procédures de filtration. La centrifugeuse employée est une Rotina 48 (Hettich Zentrifugen, Tuttlingen, Germany), équipée d'un rotor permettant l'utilisation de schlenks.<sup>2</sup>

### B) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils suivants:

- Spectromètre RMN AC 300 (<sup>1</sup>H: 300.13, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 75.5, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 121.5 MHz).
- Spectromètre RMN ARX 500 (<sup>1</sup>H: 500.13, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 125.8 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 202,5MHz).

Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour les spectres <sup>1</sup>H ou <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 % dans l'eau) pour les spectres <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. La multiplicité des signaux est indiquée comme suit: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, l = large. Les constantes de couplage sont indiquées en Hertz (Hz).

<sup>1</sup> a) A. J. Gordon, R. A. Ford, "The Chemist's companion", 1972, Wiley & Sons. b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 1988, Third Edition, Pergamon Press.

<sup>2</sup> K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* 1997, 31, 70.



### **C) Spectrométrie d'absorption infrarouge (IR)**

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer 1600 FT-IR dans le domaine de fréquence allant de 4000 à 250  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille de KBr. L'intensité et la largeur des signaux sont notées comme suit: w = faible, m = moyenne, s = forte, vs = très forte, l = large.

### **D) Polarimétrie**

Le pouvoir rotatoire a été mesuré sur un polarimètre Perkin-Elmer 241 avec une cellule de 0,1 dm et le pouvoir rotatoire spécifique calculé selon la formule:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \alpha_{\text{lu}} / l.c$$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  : pouvoir rotatoire spécifique mesuré à 589 nm (Na) à 20°C

$\alpha_{\text{lu}}$  : pouvoir rotatoire mesuré

l : longueur de la cuve (dm)

c : concentration de l'échantillon ( g/ 100 ml)

La configuration absolue des différents produits est déterminée en comparant le signe du pouvoir rotatoire avec les données de la littérature.

### **E) Rayons hydrodynamiques**

Les rayons hydrodynamiques ( $R_{\text{H}}$ ) des dendrimères ont été mesurés en diffusion simple de lumière au Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes de Strasbourg. Cette mesure a été réalisée par analyse de l'intensité diffusé à 90° par une solution de dendrimère à 4mg/ml dans le chloroforme lors de son irradiation par un laser à 488 nm.

### **F) Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse (FAB, MALDI-TOF, ESI-TOF) ont été effectués au service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie de l'ULP à Strasbourg ou au Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique de Strasbourg en collaboration avec le groupe du Professeur A. van Dorsselaer.

### **G) Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires (C, H, N) ont été réalisées au Service Commun d'Analyse Élémentaire de l'ULP à Strasbourg ou au Service de Microanalyse de l'ICS.

### **H) Microscopie électronique en transmission**

Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. L'échantillon dissout est déposé sur une grille de cuivre et laissé sécher durant la nuit. Le film obtenu est analysé par un microscope électronique en transmission TOPCON 002. La distribution en taille est mesurée à partir d'image numérique par utilisation d'un logiciel d'analyse. L'analyse est faite sur 200 particules pour chaque échantillon.

### **I) Microbalance à cristal de quartz (QCM)**

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Tensioactifs et Macromolécules organisés aux Interfaces en collaboration avec le groupe du Professeur G. Decher. L'appareil est un QCM-D™ fabriqué par Q-Sense, Gothenburg, Suède. Les cristaux utilisés de 14 mm de diamètre ont une fréquence de résonance fondamentale de 5 MHz et trois harmoniques de 15, 25, 35 MHz.

### **J) Ellipsométrie**

Les mesures ont été réalisées au laboratoire Tensioactifs et macromolécules organisés aux interfaces en collaboration avec le groupe du Professeur G. Decher. L'appareil est un Plamos SD 2300 avec un analyseur rotatif et une source laser hélium-néon de longueur d'onde 632,8 nm placée à 45° par rapport au plan horizontal. Trente mesures de l'épaisseur sont effectuées à différents endroits de l'échantillon. Nous utilisons un modèle à deux couches représentant le support de silice avec un indice de réfraction de  $n = 3,865$  et le film organique ainsi que la couche d'oxyde de silicium avec un indice de 1,465.

### **K) Réflectivité de rayons X**

Les mesures ont été réalisées au laboratoire Tensioactifs et macromolécules organisés aux interfaces en collaboration avec le groupe du Professeur G. Decher. L'appareil est un réflectomètre X'Pert MPD de Philips, muni d'une optique "films minces" (faisceau parallèle)

et d'un goniomètre PW3050/10 du type "theta-theta". Les mesures sont effectuées à 40 kV et 50 mA avec un tube RX céramique à anti-cathode de cuivre ( $\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ).

#### **I) Chromatographie en phase gazeuse**

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide d'un GC couplé à un spectromètre de masse de type GC-17A/GCMS-QP5050A de la firme Shimadzu équipé d'une colonne SGE BPX5, 30 m x 0,22 mm avec de l'hélium comme gaz vecteur.

$T_{\text{injecteur}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{interface}} = 280^\circ\text{C}$ , flux d'hélium: 0.5 ml/min, pression de la colonne 61,0 kPa  
Split = 1:70

#### **J) Chromatographie en phase liquide**

Les analyses en HPLC ont été effectuées avec un appareil Kontron 2000 en utilisant des colonnes chirale Daicel Chiralcel AD ou OD.

## **VI-2 Partie expérimentale du chapitre II**

La N-(4-carboxylbutanoyle)-Pyrphos<sup>3</sup> a été synthétisée suivant le protocole décrit dans la littérature.

#### **A) Procédure générale de fonctionnalisation des dendrimères**

Une solution contenant la N-(4-carboxylbutanoyle)-Pyrphos (1.15 équivalents), l'EDC.HCl (1.27 équivalents), l'1-HOBT (1.73 équivalents) et de la triéthylamine (1.85 équivalents) dans la DMF est agitée pendant 40 minutes. Puis le dendrimère en solution dans la DMF est additionné. La solution est agitée à température ambiante durant de 48 à 90 heures. En fin de réaction les solvants sont évaporés sous vide, puis le résidu est dissout dans le dichlorométhane et lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 N (3X), de l'eau, une solution de KOH à 0,2 N (2X) et finalement par de nouveau de l'eau (2X). Le solvant est évaporé puis afin de sécher le produit on ajoute plusieurs fois du toluène qui est par la suite évaporé. Finalement le solide blanc est repris au pentane, séché sous vide, pour conduire au produit attendu sous forme d'une poudre blanc cassé.

---

<sup>3</sup> U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.

## B) Dendrimères PPI

Les dendrimères PPI possédant de 4 à 32 ligands Pyrphos à leur périphérie ont déjà été caractérisés.<sup>4</sup>

**PPI(Pyrphos)<sub>64</sub>**: Masse de produit isolé 483 mg (11.6  $\mu$ mol, 92 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.60 - 7.40 (m, 64 H, NH), 7.38 - 7.11 (m, 1280 H, H<sub>aromat.</sub>), 4.00 - 3.75 (m, 128 H, H<sup>B</sup><sub>trans</sub>), 3.72 - 3.55 (m, 64 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>), 3.40 - 3.05 (m, 192 H, H<sup>B'</sup><sub>cis</sub>, H<sup>F</sup>), 2.98 - 2.76 (m, 128 H, H<sup>A</sup>), 2.55 - 2.95 (m, 628 H, H<sup>H+I+K+L+N+O+Q+R+T+U+E+C</sup>), 1.92 - 1.72 (m, 128 H, H<sup>D</sup>), 1.66 - 1.38 (m, 248 H, H<sup>G+J+M+P+S</sup>), 1.26 (m, 4 H, H<sup>V</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.9 (C<sub>q</sub>, HNC), 171.1 (C<sub>q</sub>, O=CN(cycle)), 136.5 - 135.5 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 133.8 - 133.4 (m, CH, C<sub>m, aromat.</sub>), 129.5 - 128.4 (m, CH, C<sub>o+p, aromat.</sub>), 52.4 - 50.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>H+I+K+L+N+O+Q+R+T+U</sup>), 48.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 48.1 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 38.9 (m, CH, C<sup>A</sup>), 37.8 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 37.2 (m, CH, C<sup>A'</sup>), 35.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 33.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 27.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>), 24.4 - 24.8 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>J+M+P+S+V</sup>), 21.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

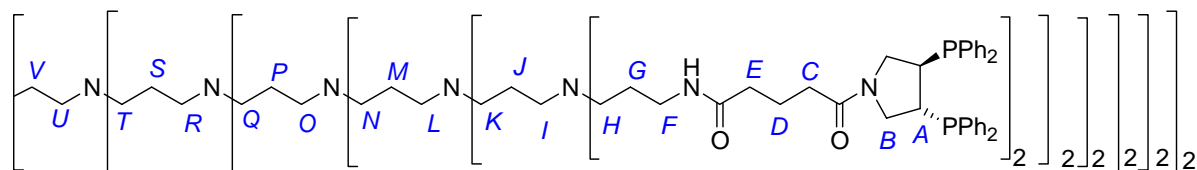
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -10.8 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3435 w, 3310 m (v N-H), 3045 m, 2930 m, 2863 m, 2803 m, 1646 vs (l, v C=O), 1546 m, 1435 vs (v P-Ph), 1342 w, 1253 w, 1152 w, 1093 m, 992 w, 911 w, 743 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 692 vs ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 504 m.

$[a]_D^{20} = +136.1^\circ$  (c = 0.476, CHCl<sub>3</sub>).

**R<sub>H</sub>** = 3.0 nm.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>2488</sub>H<sub>2864</sub>N<sub>190</sub>O<sub>128</sub>P<sub>128</sub> (41443.2): C 72.10, H 6.96, N 6.42; trouvée: C 71.85, H 6.91, N 6.44.



<sup>4</sup> G. D. Engel, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4319.

### C) Dendrimères PAMAM

**PAMAM(Pyrphos)<sub>4</sub>**: Masse de produit isolé 325 mg (122.2  $\mu\text{mol}$ , 78%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.81 - 7.65$  (s, 1, 4 H, NH), 7.35 - 7.05 (m, 84 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.98 - 3.82 (m, 8 H, H<sup>B</sup><sub>trans</sub>), 3.61 (pseudo-t, 4 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.5 Hz, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>), 3.39 - 3.20 (m, 20 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>, H<sup>F+G</sup>), 2.99 - 2.80 (m, 8 H, H<sup>A</sup>), 2.70 - 2.56 (m, 8 H, H<sup>I</sup>), 2.45 - 2.35 (m, 4 H, H<sup>J</sup>), 2.35 - 2.23 (m, 8 H, H<sup>H</sup>), 2.23 - 2.11 (m, 16 H, H<sup>E+C</sup>), 1.94 - 1.79 (m, 8 H, H<sup>D</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.4 - 172.3$  (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 170.1 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 135.3 - 134.3 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21 Hz, CH, C<sub>m</sub>, aromat.), 128.3 - 129.6 (m, CH, C<sub>o+p</sub>, aromat.), 50.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>J</sup>), 49.3 (CH<sub>2</sub>, C<sup>I</sup>), 47.7 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 47.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 38.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F/G</sup>), 38.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F/G</sup>), 37.9 (CH, C<sup>A</sup>), 36.1 (CH, C<sup>A'</sup>), 34.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 33.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.6 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H</sup>), 19.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

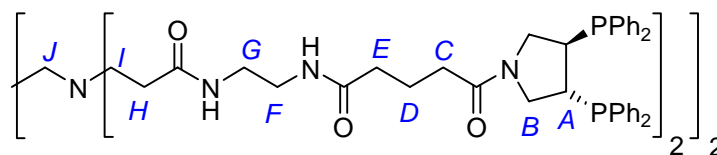
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta = -11.0$  (s, 1).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3289 m (l, v N-H), 3051 m, 2930 m, 1642 vs (l, v C=O), 1544 s, 1433 vs (v P-Ph), 1250 m, 1157 w, 1093 w, 1026 w, 999 w, 741 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 vs ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m.

$[\alpha]_D^{20} = +112.0^\circ$  (c = 0.342, CHCl<sub>3</sub>).

**MS** (FAB) m/z (%): 2675 (30) [M+H+O]<sup>+</sup> (oxydation dans la matrice), 2659 (40) [M+H]<sup>+</sup>, 2473 (10) [M-PPh<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 1328 (50) [M+2H]<sup>2+</sup>, 2288 (16) [M-2PPh<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 185 (100) [PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>;

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>154</sub>H<sub>172</sub>N<sub>14</sub>O<sub>12</sub>P<sub>8</sub> (2658.94): C 69.57, H 6.52, N 7.37; trouvée: C 68.85, H 6.58, N 7.35.



**PAMAM(Pyrphos)<sub>8</sub>**: Masse de produit isolé 446 mg ( 78.0  $\mu\text{mol}$ , 84%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.90 - 7.75$  ( m, 8 H, NH), 7.55 - 7.45 (s, 1, 4 H, NH), 7.32 - 6.90 (m, 168 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.98 - 3.80 (m, 16 H, H<sup>B</sup><sub>trans</sub>), 3.62 - 3.57 (m, 8 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>), 3.41 - 3.15 (m, 48 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>, H<sup>F+G+K</sup>), 3.00 - 2.80 (m, 16 H, H<sup>A</sup>), 2.75 - 2.58 (m, 24 H, H<sup>I+M</sup>), 2.55 - 2.35 (m, 12 H, H<sup>J+N</sup>), 2.35 - 2.23 (m, 24 H, H<sup>H+L</sup>), 2.23 - 2.11 (m, 32 H, H<sup>E+C</sup>), 1.95 - 1.75 (m, 16 H, H<sup>D</sup>).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.4$  (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 171.4 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 169.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O}=\text{CN}$  (cycle)), 136.4 - 135.3 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , arom.), 133.7 - 133.3 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_m$ , arom.), 129.5 - 128.6 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_{o+p}$ , arom.), 52.9 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{N+J}}$ ), 50.1 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{I+M}}$ ), 48.8 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 48.1 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}'}$ ), 39.6 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 38.8 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F/G}}$ ), 37.9 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{K}}$ ,  $\text{C}^{\text{F/G}}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 37.1 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}'}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{L}}$ ,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 20.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = -11.1$  (s, l).

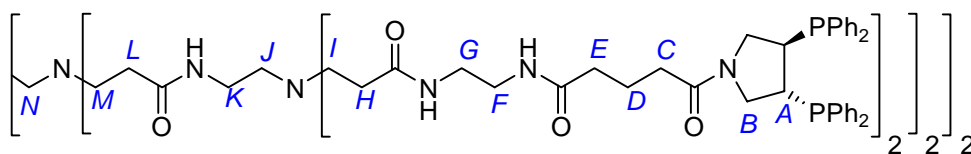
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3292 m (v N-H), 3069 w, 2930 w, 1650 vs (l, v C=O), 1548 s, 1433 vs (v P-Ph), 1250 w, 1093 m, 1026 m, 741 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m.

$[a]_D^{20} = +105.2^\circ$  (c = 0.370,  $\text{CHCl}_3$ ).

$R_H = 1.6$  nm.

**MS** (MALDI-TOF, 1,8,9-trihydroxyanthracene) m/z: 5748  $[\text{M} + \text{K}]^+$ , 5733  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 5716  $[\text{M} + \text{Li}]^+$ , 2856  $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$ .

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{326}\text{H}_{376}\text{N}_{34}\text{O}_{28}\text{P}_{16}$  (5714.33): C 68.52, H 6.63, N 8.33; trouvée: C 68.37, H 6.67, N 8.37.



**PAMAM(Pyrphos)<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 305 mg ( 25.8  $\mu\text{mol}$ , 80%).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.95 - 7.70$  (m, 32 H,  $\text{NH}$ ), 7.52 - 7.00 (m, 332 H,  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ,  $\text{NH}$ ), 4.05 - 3.75 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{B trans}}$ ), 3.68 - 3.52 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{B cis}}$ ), 3.42 - 3.12 (m, 104 H,  $\text{H}^{\text{B+F+G+K+O}}$ ), 2.95 - 2.78 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 2.75 - 2.55 (m, 56 H,  $\text{H}^{\text{I+M+Q}}$ ), 2.55 - 2.40 (m, 28 H,  $\text{H}^{\text{J+N+R}}$ ), 2.40 - 2.05 (m, 120 H,  $\text{H}^{\text{H+L+P+E+C}}$ ), 1.95 - 1.75 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.4$  (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 173.2 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 172.6 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 171.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O}=\text{CN}$  (cycle)), 136.4 - 135.3 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , arom.), 133.7 - 133.4 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_m$ , arom.), 129.5 - 128.5 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_{o+p}$ , arom.), 52.3 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{N+J+R}}$ ), 50.3 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{I+M+Q}}$ ), 48.8 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 48.1 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}'}$ ), 39.7-38.6 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F+G+K+O}}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 37.1 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}'}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{L+H+P}}$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 20.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = -11.0$  (s, l).

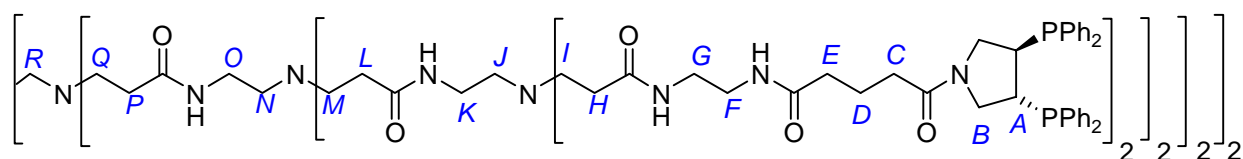
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293 m (v N-H), 3069 m, 2930 m, 2235 w, 1645 vs (l, v C=O), 1545 s, 1480 w, 1433 vs (v P-Ph), 1341 w, 1250 w, 1156 w, 1093 w, 1026 w, 999 w, 910 w, 740 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 697 ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m.

$[a]_D^{20} = +102.2^\circ$  (c = 0.370,  $\text{CHCl}_3$ ).

$R_H = 2.0$  nm.

**MS** (MALDI-TOF, 1,8,9-trihydroxyanthracene) m/z: 11839  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 11824  $[\text{M} + \text{Li}]^+$ ;

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{670}\text{H}_{784}\text{N}_{74}\text{O}_{60}\text{P}_{32}$  (11825.2): C 68.05, H 6.68, N 8.76; trouvée: C 67.82, H 6.65, N 8.70.



**PAMAM(Pyrphos)<sub>32</sub>**: Masse de produit isolé 314 mg (13.0  $\mu\text{mol}$ , 89%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.95 - 7.70$  (m, 64 H, NH), 7.65 - 7.05 (m, 668 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 4.00 - 3.75 (m, 64 H, H<sup>B</sup><sub>trans</sub>), 3.70 - 3.50 (m, 32 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>), 3.40 - 3.00 (m, 184 H, H<sup>B+F+G+K+O+S</sup>), 2.95 - 1.95 (m, 612 H, H<sup>A+I+M+Q+U+J+N+R+V+H+L+P+T+E+C</sup>), 1.95 - 1.70 (m, 64 H, H<sup>D</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.4$  (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 173.2 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 172.6 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.2 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.2 - 135.5 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 133.7 - 133.4 (m, CH, C<sub>m</sub>, aromat.), 129.5 - 128.6 (m, CH, C<sub>o+p</sub>, aromat.), 52.4 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>N+J+R+V</sup>), 50.3 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+M+Q+U</sup>), 48.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 48.1 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 39.7 - 38.6 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+O+S</sup>, CH, C<sup>A</sup>), 37.1 (m, CH, C<sup>A'</sup>), 35.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 34.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H+L+P+T</sup>), 33.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 20.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

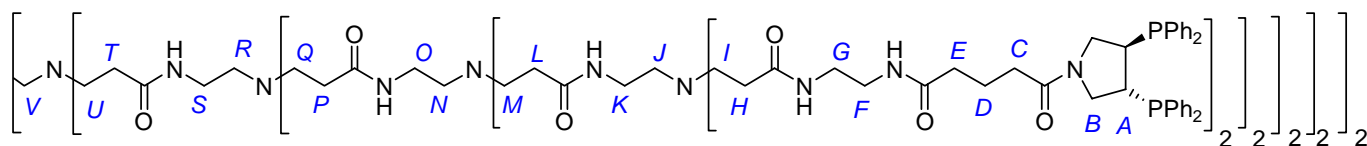
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = -11.0$  (s, l).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3295 m (v N-H), 3065 m, 2931 m, 1643 vs (l, v C=O), 1544 s, 1432 s (v P-Ph), 1337 w, 1251 m, 1092 w, 915 w, 740 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 697 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 505 m.

$[a]_D^{20} = +111.1^\circ$  (c = 0.340,  $\text{CHCl}_3$ ).

$R_H = 2.7$  nm.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{1358}\text{H}_{1600}\text{N}_{154}\text{O}_{124}\text{P}_{64}$  (24046.9): C 67.83, H 6.70, N 8.97; trouvée: C 67.19, H 6.73, N 8.94.



**PAMAM(Pyrphos)<sub>64</sub>**: Masse de produit isolé 162 mg ( 3.3  $\mu\text{mol}$ , 78%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00 - 7.65 (m, 128 H, NH), 7.65 - 7.40 (m, 60 H, NH), 7.40 - 6.90 (m, 1280 H, H<sub>aromat</sub>), 4.00 - 3.75 (m, 128 H, H<sup>B</sup><sub>trans</sub>), 3.75 - 3.45 (m, 64 H, H<sup>B</sup><sub>cis</sub>), 3.40 - 3.00 (m, 440 H, H<sup>B+F+G+K+O+S+W</sup>), 2.95 - 1.95 (m, 1004 H, H<sup>A+I+M+Q+U+Y+J+N+R+V+Z+H+L+P+T+X+E+C</sup>), 1.95 - 1.70 (m, 128 H, H<sup>D</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.4 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 173.2 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 172.6 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.2 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.3 - 135.4 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 133.7 - 133.3 (m, CH, C<sub>m, aromat.</sub>), 129.6 - 128.6 (m, CH, C<sub>o+p, aromat.</sub>), 52.4 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>N+J+R+V+Z</sup>), 50.3 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+M+Q+U+Y</sup>), 48.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 48.1 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 39.7 - 38.6 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+O+S+W</sup>, CH, C<sup>A</sup>), 37.1 (m, CH, C<sup>A'</sup>), 35.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 34.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H</sup>, C<sup>L</sup>, C<sup>P</sup>, C<sup>T</sup>, C<sup>X</sup>), 33.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 20.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

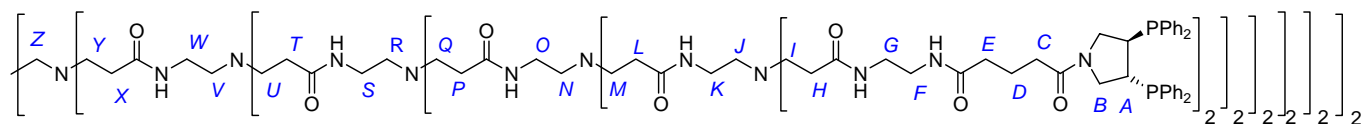
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = -11.0 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3291 m (v N-H), 3069 m, 2929 m, 1646 vs (l, v C=O), 1544 s, 1433 s (v P-Ph), 1341 w, 1250 m, 1155 w, 1093 w, 1026 w, 911 w, 740 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 505 m.

$[\alpha]_D^{20} = +90.8^\circ$  (c = 0.340, CHCl<sub>3</sub>).

**R<sub>H</sub>** = 4.7 nm.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>2734</sub>H<sub>3232</sub>N<sub>314</sub>O<sub>252</sub>P<sub>128</sub> (48489.5): C 67.72, H 6.72, N 9.07; trouvée: C 67.67, H 6.79, N 9.10.





## VI-3 Partie expérimentale du chapitre III

Le [(1,5-COD)<sub>2</sub>Rh]BF<sub>4</sub>,<sup>5</sup> le ligand Pyrphos dont l'amine est protégée par un groupement *tert*-butoxycarbonyl<sup>3</sup> (PyrBoc) et le complexe [PyrBoc-Rh(COD)]BF<sub>4</sub><sup>3</sup> ont été synthétisés suivant les protocoles décrits dans la littérature.

### A) Complexe homoleptique de rhodium(I)

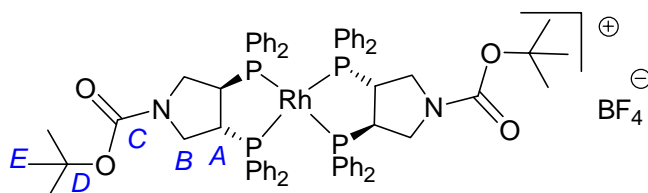
Le PyrBoc (2 équivalents) en solution dans le dichlorométhane est additionné à une solution de [(1,5-COD)<sub>2</sub>Rh]BF<sub>4</sub> (1 équivalent) dans le dichlorométhane. La solution jaune-orange résultante est laissée sous agitation toute une nuit à température ambiante. En fin de réaction, la solution est filtrée sur célite et concentrée sous vide. Après précipitation par addition d'éther diéthylique, le solide jaune-orange est séparé de la solution par centrifugation, lavé une nouvelle fois à l'éther diéthylique, puis deux fois au pentane. Une fois séché sous vide, le produit attendu est obtenu sous la forme une poudre orange.

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.83 - 7.11 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>), 3.33 - 3.09 (m, 4 H, H<sup>A/B</sup>), 2.95 - 2.73 (m, 4 H, H<sup>A/B</sup>), 2.68 - 2.51 (m, 4 H, H<sup>A/B</sup>), 1.17 (s, 18 H, H<sup>E</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 152.7 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 135.7 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.9 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.4 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.0 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 128.5 - 129.5 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 128.3 - 127.7 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 124.1 - 123.5 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 78.8 (C<sub>q</sub>, C<sup>D</sup>), 45.5 - 44.1 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>A</sup>), 43.5 - 42.9 (m, CH, C<sup>B</sup>), 27.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 39.4 - 37.1 (m).

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh (1268,8): C 62.47, H 5.56, N 2.21; trouvée: C 62.58, H 5.60, N 2.19.



<sup>5</sup> T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2334.

## **B) Procédure générale de métallation par un précurseur de rhodium(I)**

Le dendrimère (1 équivalent) en solution dans le dichlorométhane est additionné lentement à une solution de  $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$  (1 équivalent) dans le dichlorométhane. La solution jaune-orange résultante est laissée sous agitation toute une nuit à température ambiante. En fin de réaction, la solution est filtrée sur célite et concentrée sous vide. Après précipitation par addition d'éther diéthylique, le solide jaune-orange est séparé de la solution par centrifugation, lavé une nouvelle fois à l'éther diéthylique, puis deux fois au pentane. Une fois séché sous vide, le produit attendu est obtenu sous la forme d'une poudre jaune-orange.

## **C) Dendrimères PPI-Rh(COD)BF<sub>4</sub>**

Les dendrimères PPI possédant de 4 à 32 complexes de rhodium(I) à leur périphérie ont déjà été caractérisés.<sup>4</sup>

**PPI(Pyrphos Rh(I))<sub>64</sub>**: Masse de produit isolé 483 mg (11.6  $\mu\text{mol}$ , 92 %).

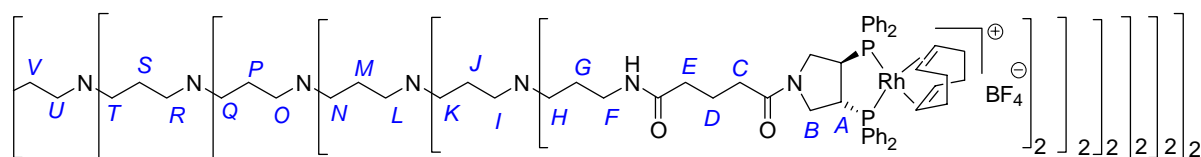
**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.10 - 7.00 (m, 1344 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 5.30 - 5.14 (m, 128 H, HC=(COD)), 4.66 - 4.50 (m, 128 H, HC=(COD)), 3.78 - 3.59 (m, 128 H, H<sup>B</sup>), 3.31 - 3.16 (m, 64 H, H<sup>A/B</sup>), 3.16 - 2.84 (m, 256 H, H<sup>A/B+F</sup>), 2.82 - 2.04 (plusieurs multiplets très larges, 948 H, H<sup>A/B</sup>, CH<sub>2</sub> (COD), H<sup>H+I+K+L+N+O+Q+R+T+U</sup>), 2.04 - 1.74 (m, 256 H, H<sup>C+E</sup>), 1.71 - 1.28 (m, 380 H, H<sup>D</sup>, H<sup>G+J+M+P+S</sup>, H<sup>V</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.7 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.1 (C<sub>q</sub>, O=CN(cycle)), 137.1 - 136.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.6 - 133.0 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.9 - 131.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.0 - 129.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 19 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 126.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.3 (m, CH, =CH, COD), 98.2 (m, CH, =CH, COD), 52.6 - 50.4 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>H+I+K+L+N+O+Q+R+T+U</sup>), 44.5 - 43.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.3 - 42.4 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 41.8 - 40.8 (m, CH, C<sup>A+A'</sup>), 37.5 - 37.0 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 35.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 33.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 27.2 - 26.3 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>G+J+M+P+S+V</sup>), 20.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 151 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 28 Hz, P), 34.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P'Rh</sub> = 152 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3395 m (v N-H), 3055 w, 2942 w, 1636 s (v C=O), 1546 w, 1436 s (v P-Ph), 1335 w, 1083 vs l, 748 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 537 m, 519 s, 474 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $C_{3000}H_{3632}B_{64}F_{256}N_{190}O_{128}P_{128}Rh_{64}$  (60508): C 59.55, H 6.05, N 4.40; trouvée: C 59.09, H 6.02, N 4.46.



#### D) Dendrimères PAMAM-Rh(COD)BF<sub>4</sub>

**PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>4</sub>**: Masse de produit isolé 233 mg (60.5  $\mu$ mol, 90 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.05 - 7.17 (m, 88 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 5.29 - 5.17 (m, 8 H, HC=(COD)), 4.66 - 4.51 (m, 8 H, HC=(COD)), 3.87 - 3.67 (m, 8 H, H<sup>B</sup>), 3.35 - 2.71 (plusieurs multiplets très larges, 40 H, H<sup>A+F+G+B+I</sup>), 2.65 - 2.34 (m, 32 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.28 - 1.93 (m, 28 H, H<sup>H+J+E+C</sup>), 1.76 - 1.58 (m, 8 H, H<sup>D</sup>).

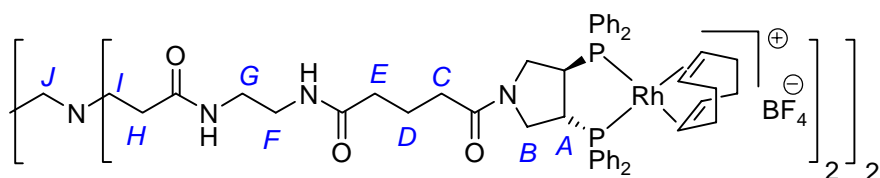
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 173.1 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.5 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.7 - 136.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.7 - 129.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 44 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 17 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 125.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 41 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.0 (m, CH, =CH, COD), 98.0 (m, CH, =CH, COD), 49.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>J</sup>), 48.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>I</sup>), 44.4 - 43.9 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.3 - 42.2 (m, CH et CH<sub>2</sub>, C<sup>B+A</sup>), 41.7 - 40.8 (m, CH, C<sup>A</sup>), 39.4 - 38.6 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+H</sup>), 34.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 20.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 28 Hz, P), 34.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P'Rh</sub> = 148 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3394 m (v N-H), 3056 w, 2962 m, 1640 vs (l, v C=O), 1545 s, 1434 s (v P-Ph), 1336 w, 1261 w, 1084 s l, 802 m, 747 m ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 695 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 537 m, 519 m.

**MS** (ESI-TOF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 898 [M-3BF<sub>4</sub><sup>-</sup>+H<sup>+</sup>]<sup>4+</sup>.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $C_{186}H_{220}B_4F_{16}N_{14}O_{12}P_8Rh_4$  (3850,5): C 58.02, H 5.76, N 5.09; trouvée: C 57.58, H 5.74, N 5.12.



**PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>8</sub>**: Masse de produit isolé 213 mg (26.3 μmol, 92 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.02 - 7.44 (m, 180 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 5.28 - 5.18 (m, 16 H, HC=(COD)), 4.66 - 4.51 (m, 16 H, HC=(COD)), 3.84 - 3.66 (m, 16 H, H<sup>B</sup>), 3.40 - 2.88 (plusieurs multiplets très larges, 112 H, H<sup>A+F+G+B+I+K+M</sup>), 2.87 - 2.71 (m, 16 H, H<sup>B/A</sup>), 2.70 - 2.35 (m, 64 H, CH<sub>2</sub> (COD)), 2.31 - 2.11 (m, 36 H, H<sup>H+J+L+N</sup>), 2.10 - 1.90 (m, 32 H, H<sup>C+E</sup>), 1.74 - 1.54 (m, 16 H, H<sup>D</sup>).

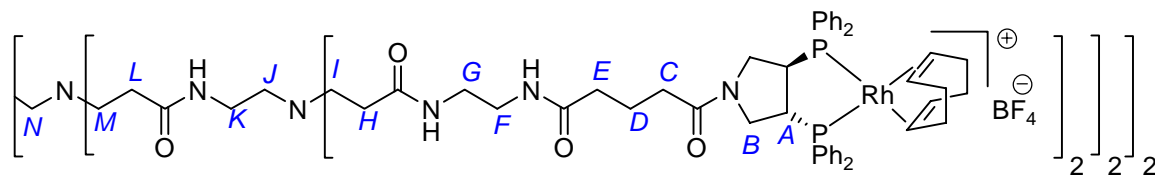
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 173.0 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.4 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.8 - 136.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.7 - 129.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 17 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 126.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.2 (m, CH, =CH, COD), 98.0 (m, CH, =CH, COD), 50.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>I+J+M</sup>), 48.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>N</sup>), 44.4 - 43.9 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.3 - 42.2 (m, CH et CH<sub>2</sub>, C<sup>B+A</sup>), 41.6 - 40.9 (m, CH, C<sup>A</sup>), 39.4 - 38.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+H+L</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 20.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 29 Hz, P), 34.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P'Rh</sub> = 149 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3395 m (ν N-H), 3057 m, 2941 m, 1644 vs (l, ν C=O), 1545 s, 1434 s (ν P-Ph), 1261 w, 1083 s l, 748 m (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 696 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 538 m, 519 m.

**MS** (ESI-TOF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 1620 [M+5H<sup>+</sup>]<sup>5+</sup>.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>390</sub>H<sub>472</sub>B<sub>8</sub>F<sub>32</sub>N<sub>34</sub>O<sub>28</sub>P<sub>16</sub>Rh<sub>8</sub> (8097,5): C 57.84, H 5.87, N 5.88; trouvée: C 57.58, H 5.83, N 5.92.



**PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 220 mg (13.2 μmol, 95 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.33 - 7.40 (m, 332 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 7.14 - 6.94 (m, 16 H, NH), 5.28 - 5.18 (m, 32 H, HC=(COD)), 4.66 - 4.51 (m, 32 H, HC=(COD)), 3.83 -

3.68 (m, 32 H, H<sup>B</sup>), 3.33 - 2.90 (m, 192 H, H<sup>A+F+G+B+I+K+M+O+Q</sup>), 2.70 - 2.35 (m, 160 H, CH<sub>2</sub> (COD), H<sup>B/A</sup>), 2.31 - 2.10 (m, 84 H, H<sup>H+J+L+N+P+R</sup>), 2.10 - 1.90 (m, 64 H, H<sup>C+E</sup>), 1.73 - 1.56 (m, 32 H, H<sup>D</sup>).

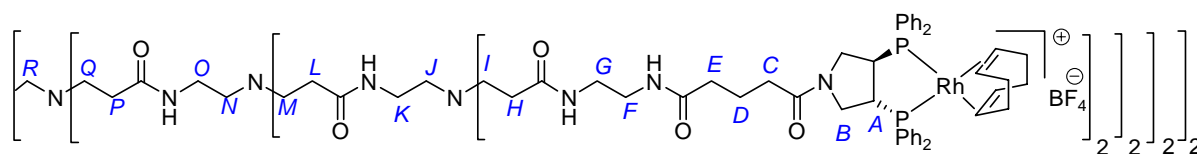
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 173.0 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.4 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.8 - 136.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.8 - 129.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 17 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 126.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.1 (m, CH, =CH, COD), 98.1 (m, CH, =CH, COD), 50.1 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+J+M+N+Q+R</sup>), 44.4 - 43.9 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.3 - 42.3 (m, CH et CH<sub>2</sub>, C<sup>B+A</sup>), 41.6 - 40.8 (m, CH, C<sup>A</sup>), 39.3 - 38.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+H+L+O+P</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 20.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.51 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 29 Hz, P), 34.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3391 m (v N-H), 3045 m, 2942 m, 1645 vs (l, v C=O), 1541 s, 1437 s (v P-Ph), 1332 w, 1083 s l, 748 w (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 696 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 537 m, 519 m.

**MS** (ESI-TOF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 1815 [M-3BF<sub>4</sub><sup>-</sup>+6H<sup>+</sup>]<sup>9+</sup>.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>798</sub>H<sub>976</sub>B<sub>16</sub>F<sub>64</sub>N<sub>74</sub>O<sub>60</sub>P<sub>32</sub>Rh<sub>16</sub> (16591,5): C 57.77, H 5.93, N 6.25; trouvée: C 57.49, H 5.90, N 6.21.



**PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>32</sub>**: Masse de produit isolé 190 mg (5.6 μmol, 94 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.02 - 7.39 (m, 668 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 7.18 - 7.02 (m, 32 H, NH), 5.28 - 5.16 (m, 64 H, HC=(COD)), 4.66 - 4.50 (m, 64 H, HC=(COD)), 3.83 - 3.67 (m, 64 H, H<sup>B</sup>), 3.42 - 2.90 (m, 368 H, H<sup>A+B+F+G+I+K+M+O+S+Q+U</sup>), 2.89 - 2.37 (m, 320 H, CH<sub>2</sub> (COD), H<sup>B/A</sup>), 2.31 - 2.11 (m, 308 H, H<sup>H+J+L+N+P+T+R+V</sup>, H<sup>C+E</sup>), 1.74 - 1.51 (m, 64 H, H<sup>D</sup>).

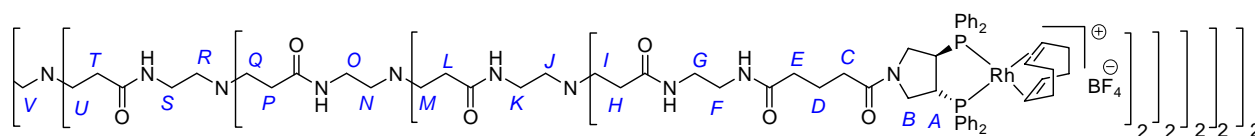
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 173.0 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.4 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.7 - 136.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.8 - 129.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 16 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 126.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 44 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.2 (m, CH, =CH, COD), 98.1 (m, CH, =CH, COD), 50.6 - 49.7 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+J+M+N+Q+R+U+V</sup>), 44.4 - 44.0 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.3 - 42.4 (m, CH et CH<sub>2</sub>, C<sup>B+A</sup>), 41.7 -

40.7 (m, CH, C<sup>A</sup>), 39.4 - 38.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+H+L+O+P+S+T</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 20.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 28 Hz, P), 34.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P'Rh</sub> = 148 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3394 m (ν N-H), 2926 m, 1646 vs (l, ν C=O), 1544 s, 1435 s (ν P-Ph), 1337 w, 1084 s l, 748 m (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 696 m (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 537 m, 519 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>1614</sub>H<sub>1984</sub>B<sub>32</sub>F<sub>128</sub>N<sub>154</sub>O<sub>124</sub>P<sub>64</sub>Rh<sub>32</sub> (33579,0): C 57.73, H 5.95, N 6.42; trouvée: C 57.80, H 5.98, N 6.38.



**PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>64</sub>**: Masse de produit isolé 205 mg (3.0 μmol, 97 %).

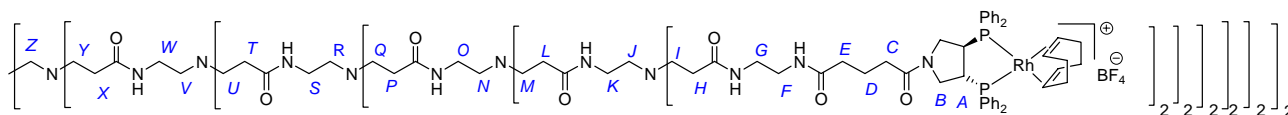
**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.08 - 7.35 (m, 1404 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 7.29 - 7.06 (m, 64 H, NH), 5.31 - 5.14 (m, 128 H, HC=(COD)), 4.68 - 4.49 (m, 128 H, HC=(COD)), 3.90 - 3.63 (m, 128 H, H<sup>B</sup>), 3.41 - 2.92 (m, 752 H, H<sup>A+B+F+G+I+K+M+O+S+Q+U+W+Y</sup>), 2.90 - 2.35 (m, 640 H, CH<sub>2</sub> (COD), H<sup>B/A</sup>), 2.34 - 1.80 (m, 628 H, H<sup>H+J+L+N+P+T+R+V</sup>, H<sup>C+E</sup>), 1.74 - 1.51 (m, 128 H, H<sup>D</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 173.0 (m, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.3 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.8 - 136.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 131.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.7 - 129.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CRh</sub> = 16 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 126.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 42 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 104.2 (m, CH, =CH, COD), 98.0 (m, CH, =CH, COD), 50.5 - 49.7 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+J+M+N+Q+R+U+V+X+Z</sup>), 44.4 - 43.9 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 43.5 - 42.9 (m, CH et CH<sub>2</sub>, C<sup>B+A</sup>), 41.8 - 40.7 (m, CH, C<sup>A</sup>), 39.5 - 38.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G+K+H+L+O+P+S+T+W+X</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 33.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 31.9 (CH<sub>2</sub>, COD), 28.3 (CH<sub>2</sub>, COD), 20.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 148 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 29 Hz, P), 34.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P'Rh</sub> = 148 Hz, P').

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3394 s (l, ν N-H), 2939 m, 1645 vs (l, ν C=O), 1544 s, 1434 s (ν P-Ph), 1336 w, 1259 w, 1157 w, 1118 w, 1083 s, 748 m (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 695 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 537 m, 519 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>3246</sub>H<sub>4000</sub>B<sub>64</sub>F<sub>256</sub>N<sub>314</sub>O<sub>252</sub>P<sub>128</sub>Rh<sub>64</sub> (67554,5): C 57.71, H 5.97, N 6.51; trouvée: C 57.47, H 5.94, N 6.55.

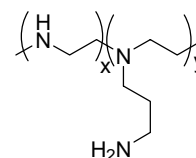


## E) Synthèse des multicouches

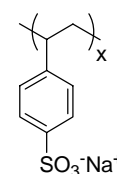
Des conditions de propreté très strictes doivent être observées pour éviter toute contamination des solutions et des supports, ce qui pourrait entraîner des inhomogénéités importantes de la surface et ainsi stopper la croissance du film. L'eau ultrapure utilisée pour toutes les expériences est obtenue par osmose inverse, puis passage sur une résine échangeuse et filtration. Le méthanol utilisé est obtenu après distillation.

Les polyélectrolytes utilisés pour ces synthèses sont:

- Le Poly(éthylène imine) (PEI) obtenu chez Lupasol (BASF), poids moléculaire en masse: 25000.



- Le Poly(sodium 4-styrène sulfonate) (PSS) obtenu chez Aldrich, poids moléculaire en masse : 70000



Avant utilisation, les supports (plaques silice, quartz, billes de silice) sont plongés dans un bain d'acide chlorhydrique / méthanol (1 : 1 en volume) pendant 30 min, ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau. Puis ils sont plongés dans un bain d'acide sulfurique concentré pendant 30 minutes et de nouveau rincés à l'eau.

La synthèse d'un film commence par adsorption du PEI car ce polyélectrolyte s'adsorbe très bien sur la silice et produit une surface chargée positivement de façon homogène. Cette adsorption est réalisée en plongeant le support dans un béccher rempli d'une solution de PEI pendant 30 minutes puis, par 3 cycles de rinçage: 20 rinçages de 5 secondes dans un premier béccher contenant de l'eau, 5 rinçages de 20 secondes dans un second béccher et 2 cycles de rinçage de une minute dans un troisième béccher.

La synthèse du film se poursuit avec la même procédure en alternant les polyanions et les polycations. Dans le cas des dendrimères l'eau est remplacée par le méthanol. Les billes de silice sont rincées par 5 lavages à l'eau ou au méthanol. Les billes les plus grosses sont laissées décanter alors que les plus petites nécessitent une centrifugation (2000 tr/ min).

Caractéristiques par réflectivité de rayon X du film multicouche PEI-PSS-Dend-PSS-Dend-PSS-Dend avec le PAMAM(Pyrphos Rh(I))<sub>16</sub>:

- épaisseur du film 6.4 nm
- densité électronique moyenne 0.42 e-/Å<sup>3</sup>
- rugosité 0.9 nm

## VI-4 Partie expérimentale du chapitre IV

Le dichlorure de palladium(II) bis(benzonitrile)<sup>6</sup> et le [di-μ-chlorobis(η<sup>3</sup>-(1,3-diphénylpropényle))]palladium(II)<sup>7</sup> ont été synthétisés suivant les protocoles décrits dans la littérature.

### A) Procédure générale de métallation par un précurseur de palladium(II)

Le dendrimère (1 équivalent) en solution dans le dichlorométhane est additionné lentement à une solution de PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (1 équivalent par diphosphine) dans le dichlorométhane. La précipitation de solide brun est observé pour les générations les plus grandes. La solution est laissée sous agitation de 24 à 72 heures à température ambiante. En fin de réaction, le solution est concentrée sous vide puis le produit précipite par addition d'éther diéthylique. Le solide brun est séparé de la solution par centrifugation, lavé plusieurs fois au toluène, au dichlorométhane et au pentane. Une fois séché sous vide, le produit attendu est obtenu sous la forme une poudre marron claire stable à l'air.

### B) Complexe non dendritique

#### **Ligand (3R,4R)-N-[(3'-N,N-diéthylcarboxamide)propanoyle]-3,4-bis(diphénylphosphino) pyrrolidine (DEGluPyr):**

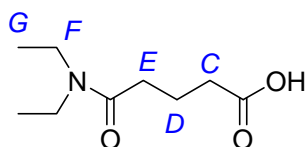
Synthèse de l'acide 5- (N,N- diéthylcarboxamide) glutarique:

La diéthylamine (38 mmol) est additionnée à une solution d'anhydride glutarique (35 mmol) dans 25 ml de dichlorométhane, et la solution est agitée pendant 10 minutes. Puis le produit est lavé deux fois avec une solution de HCl (0.5 N), séchée sur MgSO<sub>4</sub> et le solvant est évaporé sous vide. 4 g d'huile jaune sont obtenus (rendement 61%).

<sup>6</sup> G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 61.



**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.37 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>F</sup>), 3.31 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>F</sup>), 2.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>E/C</sup>), 2.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>E/C</sup>), 1.98 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>D</sup>), 1.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3 H, H<sup>G</sup>), 1.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3 H, H<sup>G</sup>).



### Synthèse du ligand DEGLuPyr:

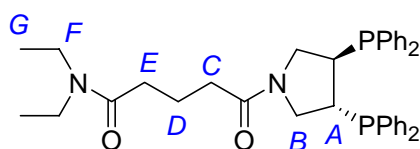
Le couplage du ligand Pyrphos avec l'acide 5-(N,N- diéthylcarboxamide) glutarique suit le même protocole que la fonctionnalisation des dendrimères (cf VI-2 A).

Masse de produit isolé 665 mg ( 1.1 mmol, 78%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 - 7.07 (m, 20 H, H<sub>aromat.</sub>), 4.00 - 3.80 (m, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.66 (pseudo-t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, 1 H, H<sup>B</sup>), 3.40 - 3.25 (m, 5H, H<sup>F</sup>, H<sup>B</sup>), 2.97 - 2.81 (m, 2 H, H<sup>A</sup>), 2.39 - 2.31 (m, 2 H, H<sup>C/E</sup>), 2.23 - 2.15 (m, 2 H, H<sup>C/E</sup>), 2.39 - 2.48 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2 H, H<sup>D</sup>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, H<sup>G</sup>), 1.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, H<sup>G</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.0 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.3 (C<sub>q</sub>, O=CN (ring)), 135.4 - 134.2 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 133.7 - 133.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 129.5 - 128.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>) 126.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 56 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i', aromat.</sub>), 123.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP'</sub> = 7 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat</sub>), 48.7- 47.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'+B</sup>), 42.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 40.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 38.9 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CP'</sub> = 15 Hz, CH, C<sup>A</sup>), 37.2 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = <sup>2</sup>J<sub>CP'</sub> = 15 Hz, CH, C<sup>A'</sup>), 33.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.3 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 20.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>), 14.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>), 13.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = - 10.4 (s, br).



### DEGLuPyr PdCl<sub>2</sub>:

Le complexe de palladium(II) dichlorure est synthétisé avec le même protocole que celui des dendrimères.

Masse de produit isolé: 70 mg (89.0 μmol, 60 %).

<sup>7</sup> P. von Matt, G. C. Lloyd-Jones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuberger, M. Zehnder, H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 265.

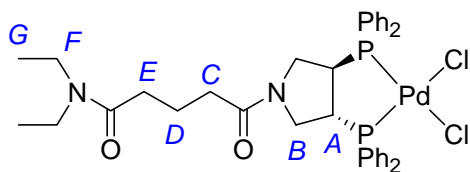
**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.06 - 7.54$  (m, 20 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 3.94 - 3.86 (m, 1 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.82 - 3.73 (m, 1 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.49 - 3.18 (m, 6H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ,  $\text{H}^{\text{B/A}}$ ), 3.15 - 3.03 (m, 1 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 3.00 - 2.85 (m, 1 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 2.26 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{C/E}}$ ), 2.21 - 2.00 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{C/E}}$ ), 1.83 - 1.71 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.10 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3 H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3 H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 171.4$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 170.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O}=\text{CN}$  (cycle)), 136.8 - 136.4 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.5 - 132.3 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 129.6 - 128.8 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ) 126.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 123.5 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 52$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 7$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 45.8 - 43.0 (m,  $\text{CH}_2$  and CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 41.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 39.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ), 14.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 12.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 41.9$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18$  Hz, P), 41.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 18$  Hz, P').

**IR** (KBr): 3453 s (br, v N-H), 2967 w, 1633 vs (br, v C=O), 1434 vs (v P-Ph), 1334 w, 1263 w, 1183 w, 1100 s, 998 w, 829 w, 746 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 691 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 543 m, 520 s, 497 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (786.03): C 56.53, H 5.38, N 3.56; trouvée: C 56.72, H 5.36, N 3.62.



### C) Dendrimères PPI-PdCl<sub>2</sub>

**PPI(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>** : Masse de produit isolé: 165 mg (52.1  $\mu\text{mol}$ , 76 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 8.10 - 7.50$  (m, 84 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ,  $\text{NH}$ ), 3.85 - 3.74 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.74 - 3.55 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.45 - 3.27 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ), 2.96 - 2.85 (m, 12 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 2.74 - 2.61 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 2.41 - 2.11 (m, 12 H,  $\text{H}^{\text{H+I}}$ ), 2.07 - 1.83 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{C+E}}$ ), 1.62 - 1.45 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.44 - 1.30 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.30 - 1.24 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{J}}$ ).

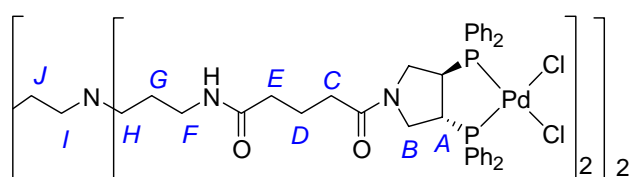
**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 171.6$  (l,  $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC}=\text{O}$ ), 170.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O}=\text{CN}$ -cycle), 136.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 134.4 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 132.1 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 129.8 - 128.7 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 127.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 123.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{I}}$ ), 50.8 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 44.8 - 42.5 (m,  $\text{CH}_2$  and CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 36.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 26.1 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G+J}}$ ), 20.3 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 42.4$  (s, 1).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422 m (v N-H), 3053 w, 2937 w, 2863 w, 1640 vs (l, v C=O), 1540 w, 1480 w, 1435 vs (v P-Ph), 1334 w, 1183 w, 1101 s, 998 m, 828 w, 746 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 690 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 542 s, 520 s, 496 m.

**MS** (FAB) m/z (%): 3133 (84)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 1549 (100)  $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ .

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{148}\text{H}_{164}\text{Cl}_8\text{N}_{10}\text{O}_8\text{P}_8\text{Pd}_4$  (3168.08): C 56.11, H 5.22, N 4.42; trouvée: C 55.76, H 5.38, N 4.89.



**PPI(Pyrphos PdCl $_2$ ) $_8$**  : Masse de produit isolé 80.1 mg (12.4  $\mu\text{mol}$ , 75 %).

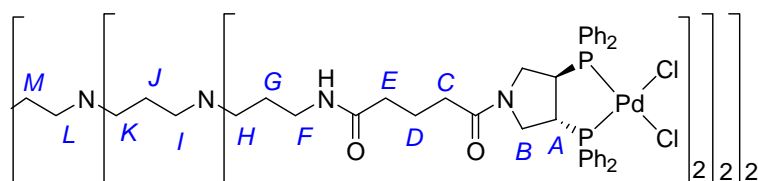
**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.02 - 7.49$  (m, 168 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 3.85 - 3.48 (m, 1, 32 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.31 - 3.24 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ), 2.95 - 2.79 (m, 1, 16 H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 2.60 - 2.10 (m, 1, 36 H,  $\text{H}^{\text{H+I+K+L}}$ ), 2.03 - 1.83 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{C+E}}$ ), 1.58 - 1.20 (m, 1, 44 H,  $\text{H}^{\text{D+G+J+M}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 171.6$  (l,  $\text{C}_q$ , HNC=O), 170.5 ( $\text{C}_q$ , O=CN-cycle), 136.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 132.0 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 129.5 - 128.2 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 127.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 123.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ ,  $\text{aromat.}$ ), 54.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{L}}$ ), 50.6 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{H+I+K}}$ ), 45.0 - 42.0 (m,  $\text{CH}_2$  and CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 36.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 26.1 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G+J}}$ ), 20.2 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 42.8$  (s, 1).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422 m (v N-H), 3052 w, 2929 w, 2863 w, 1637 vs (l, v C=O), 1542 w, 1435 vs (v P-Ph), 1333 w, 1183 w, 1101 s, 998 m, 828 w, 746 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 690 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 542 s, 520 s, 496 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{304}\text{H}_{344}\text{Cl}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_{16}\text{P}_{16}\text{Pd}_8$  (6476.40): C 56.38, H 5.35, N 4.75; trouvée: C 56.11, H 5.31, N 4.79.



**PPI(Pyrphos PdCl $_2$ ) $_{16}$**  : Masse de produit isolé 117 mg (8.93  $\mu\text{mol}$ , 84 %).

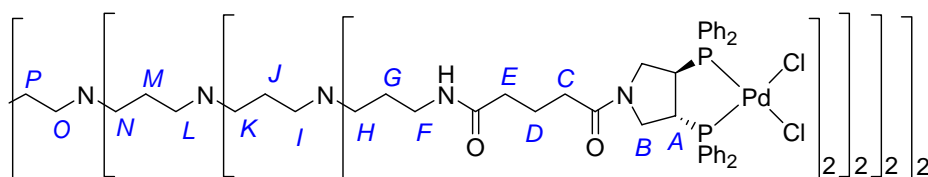
**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.01 - 7.38$  (m, 336 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 3.84 - 3.49 (m, 1, 64 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.37 - 3.27 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ), 2.95 - 2.78 (m, 1, 32 H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 2.72 - 2.05 (m, 1, 84 H,  $\text{H}^{\text{H+I+K+L+N+O}}$ ), 2.05 - 1.79 (m, 64 H,  $\text{H}^{\text{C+E}}$ ), 1.63 - 1.20 (m, 1, 92 H,  $\text{H}^{\text{D+G+J+M+P}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 171.6$  (l,  $\text{C}_q$ , HNC=O), 170.5 ( $\text{C}_q$ , O=CN-cycle), 136.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 132.1 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 129.4 - 128.2 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , aromat.), 123.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , aromat.), 54.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{O}}$ ), 50.8 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{H+I+K+L+N}}$ ), 44.8 - 42.1 (m,  $\text{CH}_2$  and CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 36.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 26.2 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G+J+M+P}}$ ), 20.2 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 42.8$  (s, l).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3426 m (v N-H), 3053 w, 2929 w, 2863 w, 1640 vs (l, v C=O), 1543 w, 1480 w, 1435 vs (v P-Ph), 1334 w, 1183 w, 1101 s, 998 m, 828 w, 746 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 690 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 542 s, 520 s, 496 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{616}\text{H}_{704}\text{Cl}_{32}\text{N}_{46}\text{O}_{32}\text{P}_{32}\text{Pd}_{16}$  (13092.71): C 56.51, H 5.42, N 4.92; trouvée: C 56.76, H 5.62, N 4.41.



**PPI(Pyrphos PdCl $_2$ ) $_{32}$**  : Masse de produit isolé 102 mg (3.87  $\mu\text{mol}$ , 89 %).

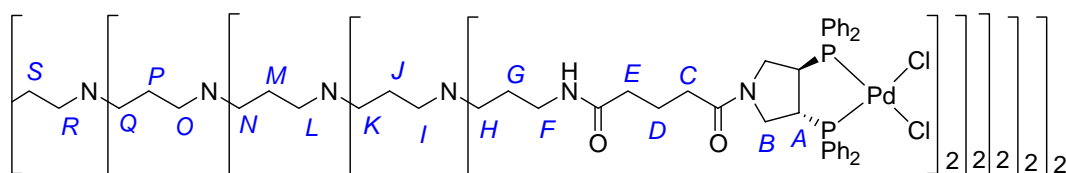
**RMN  $^1\text{H}$**  (300.17 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.02 - 7.30$  (m, 672 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 3.84 - 3.43 (m, 1, 128 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.37 - 3.27 (m, 64 H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ), 3.02 - 2.75 (m, 1, 64 H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 2.72 - 1.75 (m, 1, 308 H,  $\text{H}^{\text{H+I+K+L+N+O+Q+R+C+E}}$ ), 1.60 - 1.20 (m, 1, 188 H,  $\text{H}^{\text{D+G+J+M+P+S}}$ ), signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 171.6$  (l,  $\text{C}_q$ , HNC=O), 170.4 ( $\text{C}_q$ , O=CN-cycle), 136.1 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.2 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 132.1 (CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 129.4 - 128.0 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , aromat.), 123.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , aromat.), 54.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{R}}$ ), 52.5 - 50.8 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{H+I+K+L+N+O+Q}}$ ), 44.7 - 42.5 (m,  $\text{CH}_2$  and CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 36.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 26.6 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G+J+M+P+S}}$ ), 20.2 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 42.7$  (s, l).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422 m (v N-H), 3052 w, 2928 w, 2863 w, 2803 w, 1637 vs (l, v C=O), 1542 w, 1480 w, 1434 vs (v P-Ph), 1333 w, 1182 w, 1100 s, 1038 m, 998 m, 828 w, 745 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 690 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 542 s, 519 s, 483 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $C_{1240}H_{1424}Cl_{64}N_{94}O_{64}P_{64}Pd_{32}$  (26326.62): C 56.57, H 5.45, N 5.00; trouvée: C 56.16, H 5.48, N 5.06.



#### **D) Dendrimères PAMAM-PdCl<sub>2</sub>**

**PAMAM(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**: Masse de produit isolé 325 mg (122.2  $\mu$ mol, 78%).

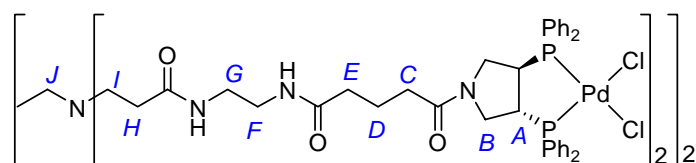
**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.15 - 8.07 (s 1, 4H, NH), 8.00 - 7.48 (m, 84 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.86 - 3.56 (m, 16H, H<sup>B</sup>, H<sup>A</sup>), 3.38 - 1.86 (m, H<sup>B/A+F+G+I+J+H+E+C</sup>); 1.64 - 1.44 (m, 8H, H<sup>D</sup>) signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.4 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.2 (l, C<sub>q</sub>, HNC=O), 170.1 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 137.0 - 136.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 134.2 - 133.4 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 132.8 - 132.2 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.0 - 128.8 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 128.4 - 127.0 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 125.0 - 123.6 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 55.8 - 54.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>J</sup>), 50.4 - 49.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>I</sup>), 45.4 - 42.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>, CH, C<sup>A</sup>), 38.8 - 38.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F+G</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 32.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H</sup>), 20.6 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 43.0 (s, 1)

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3308 s (l,  $\nu$  N-H), 2926 m, 1642 vs (l,  $\nu$  C=O), 1535 s, 14374 vs ( $\nu$  P-Ph), 1333 w, 1182 w, 1099 s, 1036 w, 997 w, 828 w, 746 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 689 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 542 m, 519 s, 482 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $C_{154}H_{172}Cl_8N_{14}O_{12}P_8Pd_4$  (3368,87): C 54.89, H 5.31, N 6.67; trouvée: C 54.62, H 5.35, N 6.70.



**PAMAM(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>**: Masse de produit isolé 75 mg ( 10.5  $\mu$ mol, 85%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.95 - 7.45 (m, 180 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.85 - 3.45 (m, 24 H, H<sup>B</sup>), 3.40 - 3.15 (m, 8 H, H<sup>B</sup>), 3.10 - 2.75 (m, 56 H, H<sup>A+F+G+K</sup>), 2.75 - 2.50 (m,

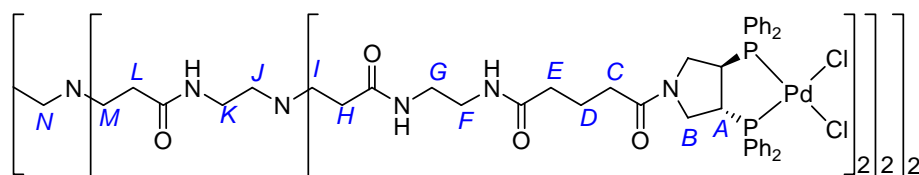
24 H, H<sup>I+M</sup>), 2.55 - 1.80 (m, 68 H, H<sup>J+N+H+L+E+C</sup>), 1.60 - 1.40 (m, 16 H, H<sup>D</sup>), signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 172.4 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.8 (l, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.1 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.7 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 132.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 129.7 - 129.1 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 128.2 - 127.2 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 124.8 - 123.9 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i', aromat.</sub>), 52.4 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>N+J</sup>), 49.9 (l, CH<sub>2</sub>, C<sup>I+M</sup>), 45.4 - 42.8 (m, CH<sub>2</sub> et CH, C<sup>A+B</sup>), 38.7 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>K+F+G</sup>), 35.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 33.5 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>L+H</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 20.6 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 43.0 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3427 m (v N-H), 1644 vs (l, v C=O), 1538 s, 1434 vs (v P-Ph), 1099 m, 997 m, 828 w, 746 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 690 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 543 m, 519 s, 483 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>326</sub>H<sub>376</sub>Cl<sub>16</sub>N<sub>34</sub>O<sub>28</sub>P<sub>16</sub>Pd<sub>8</sub> (7132,19): C 54.91, H 5.14, N 5.82; trouvée: C 54.57, H 5.18, N 5.87.



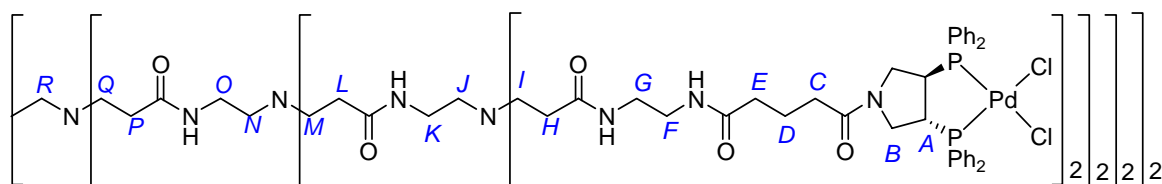
**PAMAM(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 74 mg ( 5.04 μmol, 84%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.10 - 7.45 (m, 364 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.90 - 1.80 (m, 404 H, H<sup>B+F+G+K+O+A+I+M+Q+J+N+R+H+L+P+E+C</sup>), 1.60 - 1.35 (m, 32 H, H<sup>D</sup>), signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 43.0 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3426 s (vbr, v N-H), 1651 vs (l, v C=O), 1538 s, 1434 s (v P-Ph), 1100 m, 746 m (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 690 (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 543 m, 520 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>670</sub>H<sub>784</sub>Cl<sub>32</sub>N<sub>74</sub>O<sub>60</sub>P<sub>32</sub>Pd<sub>16</sub> (14662,22): C 54.88, H 5.39, N 7.07; trouvée: C 54.77, H 5.43, N 7.09.



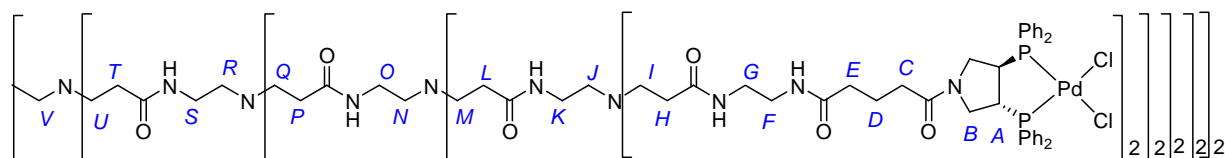
**PAMAM(PyrphoPdCl<sub>2</sub>)<sub>32</sub>**: Masse de produit isolé 90 mg ( 3.02  $\mu\text{mol}$ , 83%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.10 - 7.10 (m, 732 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 4.00 - 1.70 (m, 772 H, H<sup>B+F+G+K+O+S+A+I+M+Q+U+J+N+R+V+H+L+P+T+E+C</sup>), 1.60 - 1.40 (m, 64 H, H<sup>D</sup>), signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 43.0 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3304 s (vl, v N-H), 3054 m, 2935 m, 1647 vs (l, v C=O), 1545 s, 1434 s (v P-Ph), 1335 w, 1259 m, 1184 w, 1100 m, 998 w, 746 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 691 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 543 m, 519 s.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>1358</sub>H<sub>1600</sub>Cl<sub>64</sub>N<sub>154</sub>O<sub>124</sub>P<sub>64</sub>Pd<sub>32</sub> (29720,9): C 54.88, H 5.42, N 7.25; trouvée: C 54.64, H 5.44, N 7.23.



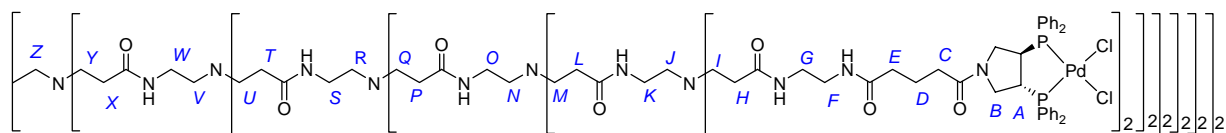
**PAMAM(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>64</sub>**: Masse de produit isolé 96 mg ( 1.60  $\mu\text{mol}$ , 78%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.00 - 7.10 (m, 1468 H, H<sub>aromat</sub>, NH), 3.90 - 1.40 (m, 1764 H, H<sup>B+F+G+K+O+S+W+A+I+M+Q+U+Y+J+N+R+V+Z+H+L+P+T+X+E+C+D</sup>), signaux très larges, intégration incertaine.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 43.0 (s, l).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3308 s (vbr, v N-H), 1648 vs (l, v C=O), 1546 s, 1435 s (v P-Ph), 1261 m, 1101 w, 747 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 691 ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 520 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>2734</sub>H<sub>3232</sub>Cl<sub>128</sub>N<sub>314</sub>O<sub>252</sub>P<sub>128</sub>Pd<sub>64</sub> (59838,3): C 54.87, H 5.44, N 7.35; trouvée: C 54.62, H 5.47, N 7.38.



## E) Catalyseurs bisPyrphos

### Ligands bisPyrphos

**PPI(éthylène)(Pyrphos)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 610 mg (553 μmol, 98 %).

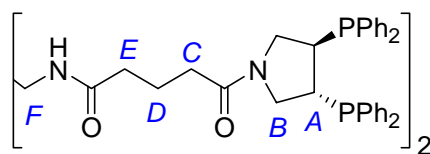
**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.45 - 7.15 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.95 (m, 2 H, NH), 4.00 - 3.85 (m, 4 H, H<sup>B</sup>), 3.64 (pseudo-t, <sup>2</sup>J<sub>HcisHtrans</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.8 Hz, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.42 - 3.24 (m, 6 H, H<sup>B</sup>, H<sup>F</sup>), 2.98 - 2.80 (m, 4 H, H<sup>A</sup>), 2.26 - 2.08 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.96 - 1.78 (m, 4 H, H<sup>D</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.5 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.2 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 137.0 - 135.0 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 133.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17 Hz, CH, C<sub>m, aromat.</sub>), 129.5 - 128.7 (m, CH, C<sub>o+p, aromat.</sub>), 48.5 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 47.9 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 39.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 38.9 (m, CH, C<sup>A</sup>), 37.2 (m, CH, C<sup>A</sup>), 35.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 33.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 20.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ = -10.7 (m).

**IR** (KBr): 3284 m (ν N-H), 3050 m, 2928 m, 1641 vs (l, ν C=O), 1433 vs (ν P-Ph), 1342 w, 1259 w, 1092 m, 1026 w, 999 w, 741 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 696 (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 505 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (1131.20): C 72.20, H 6.23, N 4.95; trouvée: C 71.98, H 6.20, N 4.98.



**PPI(propylène)(Pyrphos)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 305 mg (265 μmol, 95 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.43 - 7.12 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.95 (m, 2 H, NH), 3.96 - 3.85 (m, 4 H, H<sup>B</sup>), 3.65 (m, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.32 (m, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.19 - 3.15 (m, 4 H, H<sup>F</sup>), 3.0 - 12.85 (m, 4 H, H<sup>A</sup>), 2.21 - 2.14 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.94 - 1.86 (m, 4 H, H<sup>D</sup>), 1.58 - 1.52 (m, 2 H, H<sup>G</sup>).



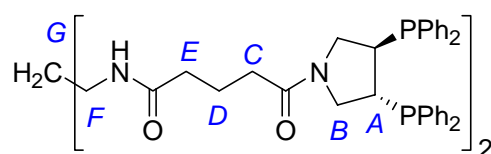
**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC=O}$ ), 170.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O=CN}$  (cycle)), 135.7 - 134.5 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , arom.), 133.7 - 132.1 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_m$ , arom.), 129.3 - 128.5 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_{o+p}$ , arom.), 48.6 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{CP}'} = 10$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 47.8 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{CP}'} = 9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 38.8 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 18$  Hz,  $^2J_{\text{CP}'} = 17$  Hz,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 37.0 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 17$  Hz,  $^2J_{\text{CP}'} = 17$  Hz,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 36.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 20.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.1$  (s, l).

**IR** (KBr): 3305 m (v N-H), 3051 w, 2928 w, 1642 vs (l, v C=O), 1542 w, 1433 s (v P-Ph), 1328 w, 1250 w, 1093 w, 1026 w, 999 w, 741 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m.

**MS** (FAB) m/z (%): 1145 (62)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 959 (16)  $[\text{M}-\text{PPh}_2+\text{H}]^+$ , 185 (100)  $[\text{PPh}_2]^+$ .

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{69}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$  (1145.23): C 72.36, H 6.33, N 4.89; trouvée: C 72.22, H 6.37, N 4.85.



**PPI(butylène)(Pyrphos)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 517 mg (446  $\mu\text{mol}$ , 98 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40 - 7.10$  (m, 40 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 6.57 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{NH}$ ), 4.02 - 3.85 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.69 (pseudo-t,  $^2J_{\text{HcisHtrans}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.35 (pseudo-t,  $^2J_{\text{HcisHtrans}} = 11.7$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 11.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.24 - 3.15 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{F}}$ ), 2.99 - 2.82 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 2.25 - 2.16 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{C+E}}$ ), 1.94 - 1.83 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.48 - 1.44 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.9$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{HNC=O}$ ), 171.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{O=CN}$  (cycle)), 136.3 - 135.4 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_i$ , arom.), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_m$ , arom.), 129.6 - 128.3 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_{o+p}$ , arom.), 48.8 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 48.0 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 39.2 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 37.2 (m,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{C/E}}$ ), 33.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 21.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = -12.1$  (s, l).

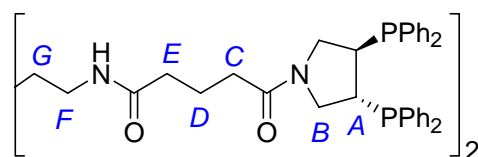
**IR** (KBr): 3426 w, 3307 m (v N-H), 3050 w, 2928 w, 2868 w, 1642 vs (l, v C=O), 1542 w, 1480 w, 1433 vs (v P-Ph), 1329 w, 1250 w, 1198 w, 1093 m, 1026 m, 999 m, 912 w, 740 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m, 481 w.

$[\alpha]_D^{20} = +121.2^\circ$  (c = 0.474,  $\text{CHCl}_3$ ).

**MS** (FAB) m/z (%): 1159 (55)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 973 (12)  $[\text{M}-\text{PPh}_2+\text{H}]^+$ , 185 (100)  $[\text{PPh}_2]^+$ .

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$  (1159.25): C 72.52, H 6.43, N 4.83;

trouvée: C 72.24, H 6.45, N 4.89.



**PPI(pentylène)(Pyrphos)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 477 mg (406  $\mu$ mol, 91.5%).

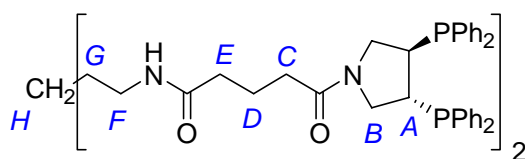
**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.50 - 6.99 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.23 - 6.11 (m, 2H, NH), 4.02 - 3.81 (m, 4H, H<sup>B</sup>), 3.73 - 3.57 (pseudo-t, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.39 - 3.26 (pseudo-t, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.2 Hz, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.24 - 3.11 (m, 4 H, H<sup>F</sup>), 2.98 - 2.79 (m, 4H, H<sup>A</sup>), 2.26 - 2.08 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.94 - 1.80 (m, 4 H, H<sup>D</sup>), 1.54 - 1.40 (m, 4 H, H<sup>G</sup>), 1.38 - 1.23 (m, 2 H, H<sup>H</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.9 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.1 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.4 - 135.2 (m, CH, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 133.6 (m, CH, C<sub>m</sub>, aromat.), 129.8 - 128.4 (m, CH, C<sub>o+p</sub>, aromat.), 48.8 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B</sup>), 48.0 (m, CH<sub>2</sub>, C<sup>B'</sup>), 39.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 38.7 (m, CH, C<sup>A</sup>), 37.2 (m, CH, C<sup>A'</sup>), 35.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 33.3 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 29.2 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>), 24.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H</sup>), 21.0 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = -10.65 (s, 1).

**IR** (KBr): 3308 m (v N-H), 3050 w, 2928 w, 2864 w, 1642 vs (l, v C=O), 1544 m, 1433 vs (v P-Ph), 1329 w, 1092 m, 1025 w, 741 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 696 s ( $\delta$  C-H<sub>aromat.</sub>), 506 m, 484 w.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>71</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (1173.30): C 72.68, H 6.53, N 4.77; trouvée: C 72.40, H 6.55, N 4.74.



### catalyseurs bisPyrphos PdCl<sub>2</sub>

**PPI(éthylène)(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 136 mg (91.8  $\mu$ mol, 81 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.05 - 7.52 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 3.87- 3.56 (m, 8 H, H<sup>A+B</sup>), 3.24 - 2.89 (m, 8 H, H<sup>A'+B'+F</sup>), 2.25 - 1.89 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.68 - 1.46 (m, 4 H, H<sup>D</sup>).

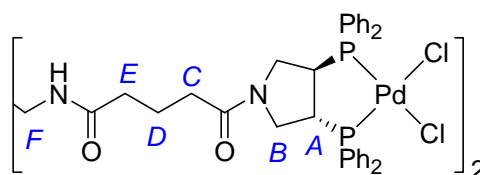
**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.3 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.1 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.9 - 136.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 134.0 - 133.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 132.7 - 132.5 (m, CH,

$C_{\text{aromat.}}$ ), 129.9 - 129.1 (m, CH,  $C_{\text{aromat.}}$ ), 128.4 - 127.1 (m,  $C_{\text{q}}$ ,  $C_{\text{i, aromat.}}$ ), 125.2 - 123.7 (m,  $C_{\text{q}}$ ,  $C_{\text{i, aromat.}}$ ), 45.6 - 42.7 (m, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{A+B}}$ ), 38.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{F}}$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{E/C}}$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{E/C}}$ ), 20.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 42.6 - 41.2$  (m).

**IR** (KBr): 3305 m (v N-H), 3055 w, 2938 w, 1633 vs (l, v C=O), 1434 s (v P-Ph), 1101 s, 747 m ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 690 s ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 543 m, 520 s.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2$  (1485.85): C 54.96, H 4.74, N 3.77; trouvée: C 54.88, H 4.76, N 3.79.



**PPI(propylène)(Pyrphos  $\text{PdCl}_2$ ) $_2$** : Masse de produit isolé 110 mg (73.5  $\mu\text{mol}$ , 85 %)

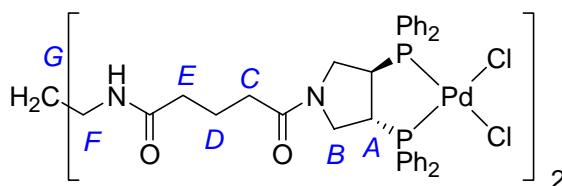
**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.02 - 7.48$  (m, 40 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 3.85 - 3.75 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 3.74 - 3.30 (m, 6 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 3.06 - 2.82 (m, 6 H,  $\text{H}^{\text{A/B+F}}$ ), 2.75 - 2.62 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 2.13 - 1.84 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{C+E}}$ ), 1.62 - 1.45 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{D+G}}$ ).

**RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 172.0$  ( $C_{\text{q}}$ , HNC=O), 171.1 ( $C_{\text{q}}$ , O=CN (cycle)), 136.9 - 136.5 (m, CH,  $C_{\text{aromat.}}$ ), 133.9 - 133.5 (m, CH,  $C_{\text{aromat.}}$ ), 132.7 - 132.5 (m, CH,  $C_{\text{aromat.}}$ ), 129.9 - 129.1 (m, CH,  $C_{\text{aromat.}}$ ), 128.3 - 127.2 (m,  $C_{\text{q}}$ ,  $C_{\text{i, aromat.}}$ ), 124.9 - 123.8 (m,  $C_{\text{q}}$ ,  $C_{\text{i, aromat.}}$ ), 45.6 - 42.7 (m, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{A+B}}$ ), 36.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{F}}$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{E/C}}$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{E/C}}$ ), 20.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $C^{\text{D}}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 43.1$  (s, br)

**IR** (KBr): 3422m (v N-H), 2937 w, 1636 s (v C=O), 1542 w, 1435 s (v P-Ph), 1335 w, 1183 w, 1101 w, 746 m ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 691 m ( $\delta$  C- $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 542 m, 520 m.

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour  $\text{C}_{69}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2$  (1499.88): C 55.25, H 4.84, N 3.73; trouvée: C 55.01, H 4.86, N 3.74.



**PPI(butylène)(Pyrphos  $\text{PdCl}_2$ ) $_2$** : Masse de produit isolé 79.5 mg (52.5  $\mu\text{mol}$ , 78 %)

**RMN  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.08 - 7.46$  (m, 40 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 6.07 - 6.00 (m,

2 H, NH), 3.86 - 3.78 (m, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.76 - 3.67 (m, 2 H, H<sup>B</sup>), 3.47 - 3.31 (m, 2 H, H<sup>A/B</sup>), 3.29 - 3.16 (m, 2 H, H<sup>A/B</sup>), 3.10 - 2.96 (m, 6 H, H<sup>A/B+F</sup>), 2.90 - 2.78 (m, 2 H, H<sup>A/B</sup>), 2.10 - 1.92 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.74 - 1.60 (m, 4 H, H<sup>D</sup>), 1.38 - 1.27 (m, 4 H, H<sup>G</sup>)

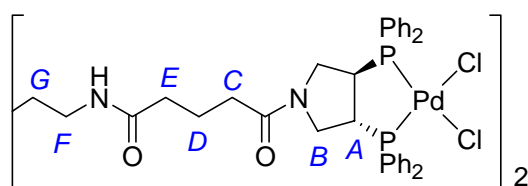
**RMN <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 172.6 (br, C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.6 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 137.0 (CH, C<sub>aromat.</sub>), 134.5 - 131.0 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 130.5 - 129.5 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP'</sub> = 6 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 123.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 53 Hz, C<sub>q</sub>, C<sub>i', aromat.</sub>), 46.0 - 43.5 (m, CH<sub>2</sub> et CH, C<sup>A+B</sup>), 39.1 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 35.6 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 33.4 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 27.2 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>), 20.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>)

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.52 MHz, 297 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 40.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP'</sub> = 15.2 Hz, P), 40.2 (d, P')

**IR** (KBr): 3440 m (ν N-H), 3054 w, 2933 w, 2875 w, 1637 vs (l, ν C=O), 1534 w, 1434 vs (ν P-Ph), 1333 w, 1183 w, 1100 s, 998 m, 822 w, 746 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 690 s (δ C-H<sub>aromat.</sub>), 542 s, 520 s, 496 m

**MS** (FAB) m/z (%): 1477 (85) [M-Cl]<sup>+</sup>, 721 (40) [M-2Cl]<sup>2+</sup>

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>70</sub>H<sub>74</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> (1513.90): C 55.53, H 4.92, N 3.70; trouvée: C 55.30, H 4.96, N 3.74.



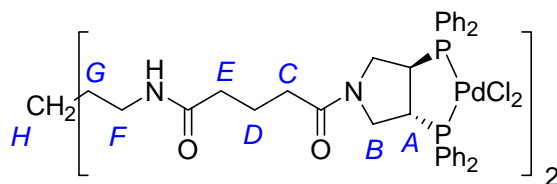
**PPI(pentylène)(Pyrphos PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**: Masse de produit isolé 83 mg (54.3 μmol, 62 %)

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.09 - 7.49 (m, 40 H, H<sub>aromat.</sub>), 7.31 - 7.13 (m, 2 H, NH), 3.93 - 3.67 (m, 4 H, H<sup>B</sup>), 3.52 - 3.17 (m, 4 H, H<sup>A/B</sup>), 3.17 - 2.98 (m, 6 H, 2 x H<sup>A/B</sup>, H<sup>F</sup>), 2.97 - 2.82 (m, 2 H, H<sup>A/B</sup>), 2.17 - 1.94 (m, 8 H, H<sup>C+E</sup>), 1.79 - 1.59 (m, 4 H, H<sup>D</sup>), 1.48 - 1.34 (m, 4 H, H<sup>G</sup>), 1.29 - 1.13 (m, 2 H, H<sup>H</sup>)

**RMN <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 172.1 (C<sub>q</sub>, HNC=O), 171.2 (C<sub>q</sub>, O=CN (cycle)), 136.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 133.6 - 132.3 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 129.7 - 128.6 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>), 127.3 - 126.3 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i, aromat.</sub>), 124.1 - 123.1 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i', aromat.</sub>), 46.1 - 42.6 (m, CH<sub>2</sub> and CH, C<sup>A+B</sup>), 38.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>F</sup>), 35.2 (CH<sub>2</sub>, C<sup>C/E</sup>), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>E/C</sup>), 28.9 (CH<sub>2</sub>, C<sup>G</sup>), 23.7 (CH<sub>2</sub>, C<sup>H</sup>), 20.5 (CH<sub>2</sub>, C<sup>D</sup>)

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 41.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP'</sub> = 17.8 Hz, P), 41.4 (d, P').

**Analyse élémentaire** calculée (%) pour C<sub>71</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> (1527.93): C 55.81, H 5.01, N 3.67; trouvée: C 55.67, H 5.03, N 3.71.



### F) Complexes de palladium(II) $\pi$ -allylique

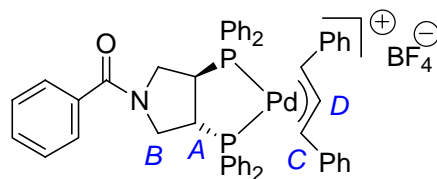
Le ligand (0,18 mmol) est pesé dans un schlenk sous atmosphère inerte. Le [di- $\mu$ -chlorobis( $\eta^3$ -(1, 3 diphénylpropényle))]palladium(II) (0,09 mmol) pesé à l'air est ajouté et le schlenk est remis rapidement sous atmosphère inerte par trois cycle vide-azote. Les solides sont dissous dans 5ml de dichlorométhane ce qui conduit à une solution orange. A l'abri de la lumière, le tétrafluoroborate d'argent pesé sous atmosphère inerte est mis en suspension dans 3 ml de dichlorométhane. La suspension est canulée dans le schlenk contenant le ligand et le palladium puis lavé avec 2 ml de dichlorométhane supplémentaires. La solution passe du orange au jaune trouble. Le milieu réactionnel est laissé 15 minutes à l'abri de la lumière sous agitation. En fin de réaction, la suspension obtenue est centrifugée et la solution contenant le complexe de palladium allyle est canulée dans un autre schlenk. Le solvant est évaporé, le solide jaune est repris plusieurs fois au pentane puis séché sous vide.

**PyrBz(Pd  $\pi$ -allyle BF<sub>4</sub>):** Masse de produit isolé 157 mg ( 169  $\mu$ mol, 96%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.78 - 6.87 (m, 33 H, H<sub>aromat</sub>), 6.77 - 6.66 (m, 1H, H<sub>aromat</sub>), 6.65 - 6.48 (m, 2H, H<sub>aromat</sub>, H<sup>D</sup>), 5.60 - 5.46 (m, 1H, H<sup>C</sup>), 5.38 - 5.18 (m, 1H, H<sup>C</sup>), 3.94 - 3.80 (m, 1H, H<sup>A/B</sup>), 3.56 - 2.89 (m, 5H, H<sup>A+B</sup>).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.9 (C<sub>q</sub>, NC=O), 169.8 (C<sub>q</sub>, NC=O), 136.5 - 134.9 (m, CH, C<sub>aromat</sub>), 133.6 - 126,7 (m, CH, C<sub>aromat</sub>), 125.7 - 125.1 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 124.1 - 122.6 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 112.4 (t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, CH, C<sup>D</sup>), 92.9 - 92.2 (m, CH, C<sup>C</sup>), 91.0 - 90.4 (m, CH, C<sup>C</sup>), 44.8 - 43.0 (m, CH<sub>2</sub> et CH, C<sup>A+B</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P isomère 1), 30.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P isomère 2), 30.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P' isomère 2), 28.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P' isomère 2).

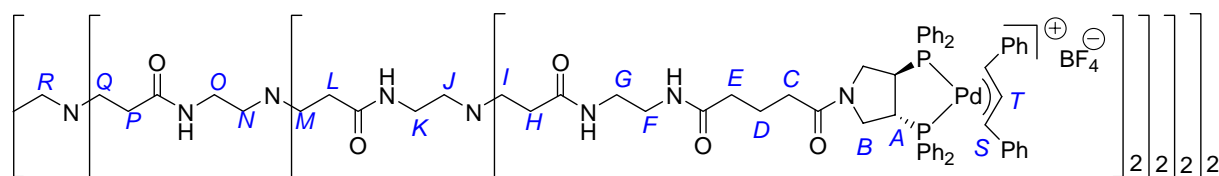


**PAMAM(Pd  $\pi$ -allyle  $\text{BF}_4$ )<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 207 mg ( 11.5  $\mu\text{mol}$ , 98%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.76 - 6.94$  (m, 448 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 6.85 - 6.68 (m, 32 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 6.67 - 6.53 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{T}}$ ), 5.42 - 5.29 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{S}}$ ), 5.14 - 5.00 (m, 16 H,  $\text{H}^{\text{S'}}$ ), 3.82 - 3.64 (m, 32 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 3.46 - 1.88 (m, 356 H,  $\text{H}^{\text{A+B+C+E+F+G+H+I+J+K+L+M+N+O+P+Q+R}}$ ).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 173.1$  (m,  $\text{C}_q$ , HNC=O), 172.7 (m,  $\text{C}_q$ , HNC=O), 171.4 ( $\text{C}_q$ , O=CN (cycle)), 136.2 - 135.0 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.4 - 126,9 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 126.6 - 122.1 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{i+i'}$ , aromat.), 112.6 (l, CH,  $\text{C}^{\text{T}}$ ), 92.2 - 91.6 (m, CH,  $\text{C}^{\text{S}}$ ), 90.0 - 89.5 (m, CH,  $\text{C}^{\text{S'}}$ ), 50.8 - 49.7 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{I+J+M+N+Q+R}}$ ), 46.2 - 42.6 (m,  $\text{CH}_2$  et CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 39.0 (l,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F+G+K+H+L+O+P}}$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 20.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 32.1$  (d,  $^2J_{PP'} = 66$  Hz, P isomère 1), 30.8 (s, P et P' de l'isomère 2), 30.0 (d,  $^2J_{PP'} = 66$  Hz, P' isomère 1).

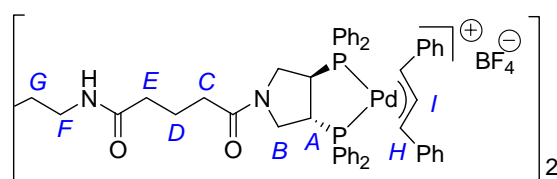


**PPI(butylène)(Pd  $\pi$ -allyle  $\text{BF}_4$ )<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 152 mg ( 78.7  $\mu\text{mol}$ , 90%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73 - 6.88$  (m, 56 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ , NH), 6.78 - 6.63 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ), 6.58 - 6.44 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ,  $\text{H}^{\text{I}}$ ), 5.46 - 5.34 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 5.23 - 5.08 (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 3.84 - 3.63 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{A/B}}$ ), 3.42 - 2.77 (m, 12 H,  $\text{H}^{\text{A+B+F}}$ ), 2.14 - 1.93 (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{E+C}}$ ), 1.81 - 1.67 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.44 - 1.32 (m, 4 H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.9$  ( $\text{C}_q$ , HNC=O), 171.7 ( $\text{C}_q$ , O=CN (cycle)), 136.3 - 134.7 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 133.4 - 126,9 (m, CH,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 125.9 - 122.4 (m,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{i+i'}$ , aromat.), 112.3 (m, CH,  $\text{C}^{\text{I}}$ ), 92.6 - 91.9 (m, CH,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 90.2 - 89.5 (m, CH,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 46.4 - 43.4 (m,  $\text{CH}_2$  et CH,  $\text{C}^{\text{A+B}}$ ), 38.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{F}}$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{E/C}}$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 20.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ).

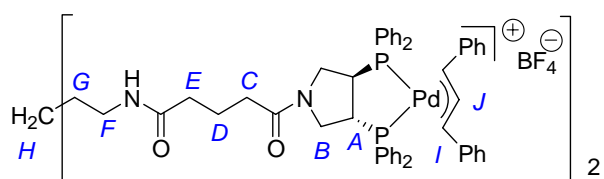
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.4$  (d,  $^2J_{PP'} = 65$  Hz, P isomère 1), 31.1 (d,  $^2J_{PP'} = 65$  Hz, P isomère 2), 29.9 (d,  $^2J_{PP'} = 65$  Hz, P' isomère 1), 29.8 (d,  $^2J_{PP'} = 66$  Hz, P' isomère 2).



**PPI(pentylène)(Pd  $\pi$ -allyle BF<sub>4</sub>)<sub>16</sub>**: Masse de produit isolé 20 mg ( 1.1  $\mu$ mol, 93%).

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.73 - 6.89 (m, 56 H, H<sub>aromat.</sub>, NH), 6.79 - 6.64 (m, 4 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.59 - 6.43 (m, 4 H, H<sup>J</sup>), 5.46 - 5.35 (m, 2 H, H<sup>I</sup>), 5.25 - 5.09 (m, 2 H, H<sup>I'</sup>), 3.82 - 3.64 (m, 4 H, H<sup>A/B</sup>), 2.76 - 2.46 (m, 12 H, H<sup>A+B+F</sup>), 2.17 - 1.90 (m, 8 H, H<sup>E+C</sup>), 1.80 - 1.66 (m, 4 H, H<sup>D</sup>), 1.43 - 1.30 (m, 4 H, H<sup>G</sup>), 1.28 - 1.13 (m, 4 H, H<sup>H</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P isomère 1), 31.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P isomère 2), 29.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P' isomère 1), 29.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub> = 65 Hz, P' isomère 2).



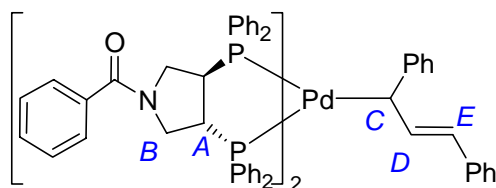
### H) Complexe de palladium $\sigma$ -allyle

Le complexe PyrBz(Pd  $\pi$ -allyle)BF<sub>4</sub> (17.0  $\mu$ mol) ainsi que le ligand PyrBz (17.0  $\mu$ mol) sont pesés dans un schlenk sous azote. Les solides sont dissous dans 0,5 ml de CDCl<sub>3</sub>, puis la solution est canulée dans un tube RMN sous azote. Le milieu réactionnel est chauffé à 45°C pendant 5 heures.

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.76 - 7.05 (m, 120 H, H<sub>aromat.</sub>, isomère 1 et 2), 6.53 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz, 1 H, H<sup>D</sup>, isomère 1), 6.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, 1H, H<sup>E</sup>, isomère 1), 6.30 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz, 1 H, H<sup>D'</sup>, isomère 2), 6.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, 1H, H<sup>E'</sup>, isomère 2), 4.25 - 3.92 (m, 2 H, H<sup>A/B</sup>, isomère 1 et 2), 3.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1 H, H<sup>C</sup>, isomère 1), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1 H, H<sup>C'</sup>, isomère 2), 3.85 - 2.63 (m, 10 H, H<sup>A/B</sup>, isomère 1 et 2).

**RMN {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C** (75.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.7 (C<sub>q</sub>, NC=O), 137.7 - 126.0 (m, CH, C<sub>aromat.</sub>, C<sup>D+E</sup>), 125.4 - 123,8 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i</sub>, aromat.), 120.9 - 119.5 (m, C<sub>q</sub>, C<sub>i'</sub>, aromat.), 55.3 (CH, C<sup>C</sup>), 55.2 (CH, C<sup>C'</sup>), 47.7 - 46.8 (m, CH, C<sup>A/B</sup>), 46.4 - 45.3 (m, CH, C<sup>A/B</sup>), 44.9 - 43.7 (m, CH, C<sup>A/B</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.5 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.5 - 33.9 (m, isomère 1), 31.0 - 30.3 (m, isomère 2), 27.3 - 26.6 (m, isomère 1).



## VI-6 Catalyses

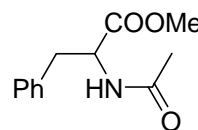
Le *Z*, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle<sup>8</sup> et l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle<sup>9</sup> ont été synthétisés suivant les protocoles décrits dans la littérature.

### A) Catalyse d'hydrogénation asymétrique

Le complexe de rhodium(I) (3.12  $\mu$ mol de rhodium) et le *Z*, $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle (1.26 mmol) sont dissous sous atmosphère inerte dans 15 ml de méthanol, puis la solution est canulée dans un autoclave (Büchi mini-clave drive) sous azote. L'atmosphère inerte est remplacée par de l'hydrogène, la pression est fixée à 30 bar et le milieu réactionnel est agité. La température est stabilisée à 25° + ou - 1°C par un bain à circulation. En fin de réaction, le milieu réactionnel est analysé par chromatographie afin de déterminer le taux de conversion, puis le produit est filtré sur silice et l'excès énantiomérique est déterminé par HPLC chiral.

*N*-acétylphénylalanate de méthyle:

**RMN<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.35 - 7.25 (m, 3 H, H<sub>aromat</sub>), 7.10 - 7.00 (m, 2 H, H<sub>aromat</sub>), 5.90 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1 H, NH), (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H), 3.70 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,10 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, PhCHH'), 3,03 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1 H, PhCHH'), 2,00 (s, 3 H, O=CCH<sub>3</sub>).



**GC-MS**: 130°C pendant 5 min, 10°C.min<sup>-1</sup>, 250°C, 3 min. t<sub>R</sub> (*N*-acétylphénylalanate de méthyle) = 9.47 min, t<sub>R</sub> (*Z*,  $\alpha$ -acétamidocinnamate de méthyle) = 11.23 min.

**HPLC**: mélange Propan-2-ol/Hexane = 15/85, flux = 1 ml.min<sup>-1</sup>, colonne Chiracel-OD, Température = 25°C, t<sub>R</sub> (énantiomère S) = 6,9 min, t<sub>R</sub> (énantiomère R) = 8,3 min.

<sup>8</sup> a) R.M. Herbst, D. Shemin, *Organic Synthesis*, coll. Vol 2, Wiley, New York, 1943, chap. 1. b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 5946.

<sup>9</sup> A. L. Gemal, J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5454

G. Hoelfe, W. Steglich, H. Vorbruegen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 569.



Résultats en catalyse d'hydrogénation asymétrique pour les différents complexes de rhodium(I):

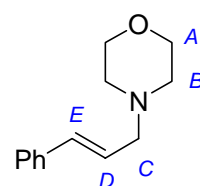
catalyseur	ee (%)	rendement (%)
PyrBoc Rh(COD)BF <sub>4</sub>	91	99
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>4</sub>	92	99
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>8</sub>	91	97
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>16</sub>	91	96
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>32</sub>	88	98
PPI(Pyrphos Rh(I)) <sub>64</sub>	89	97
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>4</sub>	92	98
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>8</sub>	90	96
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>16</sub>	90	97
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>32</sub>	89	99
PAMAM(Pyrphos Rh(I)) <sub>64</sub>	91	98

## **B) Catalyse de substitution allylique**

### **Amination allylique de l'acétate de cinnamyle par la morpholine:**

Le complexe de palladium(II) (4.7 μmol) est pesé à l'air, puis placé dans un schlenk. Le schlenk est mis sous atmosphère inerte par plusieurs cycles vide-azote. Le complexe de palladium est dissout dans 5 ml de DMSO et le substrat (1.4 mmol) ainsi que la référence interne (éther dibutylique de di(éthylène glycol)) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à 45°C et mis sous agitation. La morpholine (1,8 mmol) est alors additionnée et ce moment est pris comme origine pour le temps de la cinétique. L'avancement de la réaction est suivi par GC-MS. En fin de réaction, le solvant est évaporé sous vide et le produit est purifié par colonne chromatographique (gel de silice, éther diéthylique, R<sub>f</sub> : 0,20). Le produit est séché sous vide pour obtenir une huile visqueuse incolore.

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40 - 7.19 (m, 5 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, 1 H, H<sup>E</sup>), 6.26 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1 H, H<sup>D</sup>), 3,77 - 3.71 (m, 4 H, 4 H, H<sup>A</sup>), 3.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, 2H,



H<sup>C</sup>), 2.54 - 2.48 (m, 4 H, H<sup>B</sup>).

GC-MS: 120 °C pendant 4 min, 14 °C.min<sup>-1</sup>, 250 °C, 1 min. , t<sub>R</sub> (référence interne) = 5.15 min, t<sub>R</sub> (substrat) = 5.49 min, t<sub>R</sub> (produit) = 8.08 min.

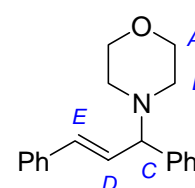
catalyseur	TOF (min <sup>-1</sup> ) pour 50% de conversion	Catalyseur	TOF (min <sup>-1</sup> ) pour 50% de conversion
PyrBoc PdCl <sub>2</sub>	1.4		
PPI(butylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.4		
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1.4	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1.3
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	1.3	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	1.2
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	1.0	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	1.4
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	0.8	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	1.4
		PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	1.0

### Amination allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle par la morpholine:

Le complexe de palladium(II) (4.7 µmol) et le substrat (1.4 mmol) sont pesés à l'air, puis placés dans un schlenk. Le schlenk est mis sous atmosphère inerte par plusieurs cycles vide-azote. Les solides sont dissous dans 5 ml de DMSO et la morpholine (1,8 mmol) est ajoutée. Le milieu réactionnel est chauffé à 45°C et mis sous agitation pendant 20 heures. En fin de réaction, le solvant est évaporé sous vide et le produit est purifié par colonne chromatographique (gel de silice, diéthyle éther/ pentane 1:1, R<sub>f</sub> : 0,53). Le produit est séché sous vide pour obtenir une huile visqueuse incolore.

Lors des études cinétiques, une référence interne (l'éther dibutylique de di(éthylène glycol)) est ajoutée car le substrat se décompose sur la colonne du GC-MS.

RMN <sup>1</sup>H (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.43 - 7.17 (m, 10 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, H<sup>E</sup>), 6.28 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, H<sup>D</sup>), 3.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, H<sup>C</sup>), 3.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, 4 H, H<sup>A</sup>), 2.59 - 2.48 et 2.43 - 2.34 (m,



4 H, H<sup>B</sup>).

**GC-MS:** 90°C pendant 1 min, 30 °C.min<sup>-1</sup>, 255 °C, 6 min. t<sub>R</sub> (référence interne) = 5.72 min, t<sub>R</sub> (produit) = 11.53 min.

**HPLC:** mélange Propan-2-ol/Hexane = 1/99, flux = 1 ml.min<sup>-1</sup>, colonne Chiracel-OD-H, Température = 25°C, t<sub>R</sub> (substrat énantiomère 1) = 6.31 min, t<sub>R</sub> (substrat énantiomère 2) = 6.91, t<sub>R</sub> (produit S) = 8.64 min, t<sub>R</sub> (produit R) = 17.59 min.

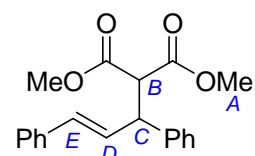
<b>catalyseur</b>	<b>ee (%)</b>	<b>rendement (%)</b>
PyrBoc PdCl <sub>2</sub>	11	81
DEGluPyr PdCl <sub>2</sub>	16	77
PPI(éthylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-16	78
PPI(propylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-26	81
PPI(butylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-20	82
PPI(pentylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14	94
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	19	85
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	31	80
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	40	95
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	42	78
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	40	96
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	31	93
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	51	90
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	58	87
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	64	79
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	69	82
PyrBoc ½ PdCl <sub>2</sub>	60	85
PPI(propylène)(Pyrphos ½ PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	19	88
PPI(Pyrphos ½ PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	53	90

Catalyseur	TOF (min <sup>-1</sup> ) pour 50% de conversion	Catalyseur	TOF (min <sup>-1</sup> ) pour 50% de conversion
PyrBoc PdCl <sub>2</sub>	0.2	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1.7
2PyrBoc 1PdCl <sub>2</sub>	0.35	PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	1.7
		PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	2.0
		PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	1.9
		PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	2.1

### Alkylation allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-yle par le diméthyle malonate de sodium:

Le diméthyle malonate de sodium est préparé par addition du diméthyle malonate (2,8 mmol) sur de l'hydrure de sodium (2,8 mmol) en suspension dans 3 ml de DMSO dans un schlenk sous azote. Le malonate est laissé 30 minutes sous agitation. Le complexe de palladium(II) (4.7 µmol) et le substrat (1.4 mmol) sont pesés à l'air, puis placés dans un schlenck. Le schlenk est mis sous atmosphère inerte par plusieurs cycles vide-azote. Les solides sont dissous dans 3 ml de DMSO et la solution de malonate de sodium est canulée dessus. Le schlenk du nucléophile est lavé avec 1 ml de DMSO supplémentaire puis canulé sur le substrat. Le milieu réactionnel est chauffé à 45°C et mis sous agitation pendant 20 heures. En fin de réaction, de l'eau est additionnée et le produit est extrait au diéthyle éther, puis séché sur MgSO<sub>4</sub>. Après purification par colonne chromatographique (gel de silice, diéthyle éther/ pentane 1:4, R<sub>f</sub> : 0,29), le produit est séché sous vide pour obtenir une huile incolore qui cristallise.

**RMN <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.37 - 7.17 (m, 10 H, H<sub>aromat.</sub>), 6.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, H<sup>E</sup>), 6.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, H<sup>D</sup>), 4.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11 Hz <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, H<sup>C</sup>), 3.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11 Hz, H<sup>B</sup>), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).



**HPLC:** mélange Propan-2-ol/Hexane = 5/95, flux = 1 ml.min<sup>-1</sup>, colonne Chiracel-AD,

Température = 25°C,  $t_R$  (produit R) = 13.8 min,  $t_R$  (produit S) = 20.0 min.

<b>catalyseur</b>	<b>ee (%)</b>	<b>rendement (%)</b>
PyrBoc PdCl <sub>2</sub>	25	98
DEGluPyr PdCl <sub>2</sub>	25	99
PPI(propylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-25	99
PPI(butylène)(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-18	96
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	9	90
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	21	87
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	27	93
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	29	93
PPI(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	24	92
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	17	99
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	34	93
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub>	38	98
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>32</sub>	41	93
PAMAM(Pyrphos PdCl <sub>2</sub> ) <sub>64</sub>	39	98

---

## Publications

---



[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]

A strongly positive dendrimer effect in asymmetric catalysis: allylic aminations with Pyrphos-palladium functionalised PPI and PAMAM dendrimers

**Yann Ribourdouille**, Gerald D. Engel, Mireille Richard-Plouet and Lutz H. Gade

**Chemical Communications, 2003, n°11, pages 1228 - 1229**

Pages 1228 - 1229:

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

- Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur  
[http://www.rsc.org/CFmuscat/intermediate\\_abstract.cfm?FURL=/ej/CC/2003/b302155f.PDF](http://www.rsc.org/CFmuscat/intermediate_abstract.cfm?FURL=/ej/CC/2003/b302155f.PDF)
- Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP:  
[peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

The immobilization of chiral catalysts on and inside dendrimers

**Yann Ribourdouille**, Gerald D. Engel, Lutz H. Gade

**Comptes Rendus Chimie, 2003, Vol.6, pages 1087-1096**

Pages 1087-1096 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

- Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2003.04.008>
- Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP:  
[peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)



---

## Abstract

---

Dendrimers are highly branched macromolecules very well defined. These molecules possess applications in several scientific fields, including catalysis. The goal of this work is to study the impact of dendrimer onto catalysts immobilized in its periphery and more precisely the impact on the enantioselectivity of a reaction.

With this aim in view, we functionalised the periphery of poly(amido)amine and poly(propylene)imine dendrimers with the Pyrrhos ligand, which is a chiral diphosphine.

The rhodium(I) complexes of these dendrimers were tested in asymmetric hydrogenation catalysis of alkenes. The enantioselectivity of this reaction was found to be independent of the size and type of the dendrimer. A method of immobilisation of the dendritic rhodium(I) complexes on silica by electrostatic multilayers structures was developed and, immobilized monolayers of dendrimers were tested in asymmetric hydrogenation.

The dendritic palladium(II) complexes were used in allylic substitution catalysis. A strong increase of the enantioselectivity as a function of the dendrimer size and an impact of the type of the dendrimer were observed. During the elucidation of this positive dendritic effect on the enantioselectivity, the implication of a bisdiphosphine palladium complex was underlined.

---

## Keywords

---

dendrimer / Pyrrhos / homogeneous catalysis / asymmetric hydrogenation / allylic substitution / multilayers / dendritic effect