

SYNTHÈSE DE TÉLOMÈRES OPTIQUEMENT ACTIFS

par B. BOUTEVIN et E. B. DONGALA

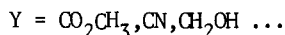
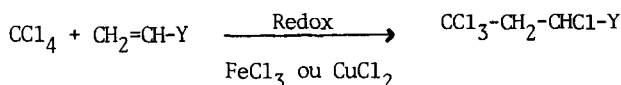
Laboratoire de Chimie Appliquée

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex

(Received in France 9 September 1977; received in UK for publication 14 October 1977)

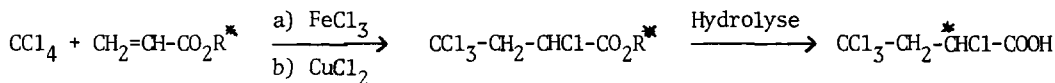
La réaction de télomérisation par catalyse redox permet d'obtenir des produits à chaînes courtes dont les groupements terminaux sont intéressants du point de vue chimique :



Diverses études (1,2) ont montré que contrairement à la réaction amorcée par les peroxydes, la télomérisation par catalyse redox n'est pas une réaction radicalaire classique. RIGAL (3) a observé que la réaction de télomérisation a lieu même en présence d'inhibiteurs de radicaux libres. ZVEZDIN et coll. (4) ont proposé un mécanisme faisant intervenir des complexes de métaux de transition diversement coordonnés dans lesquels le radical CCl_3 ne quitte pas la sphère de coordination.

L'hypothèse du complexe de coordination nous permet de penser que, dans un environnement chiral, le déroulement de la réaction de télomérisation par catalyse redox passera par deux états de transition d'énergies nécessairement différentes, ce qui devrait conduire à une synthèse asymétrique. Nous décrivons ci-dessous les résultats préliminaires de notre étude.

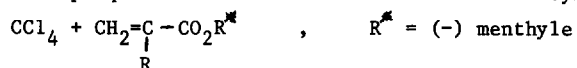
La télomérisation du tétrachlorure de carbone avec un taxogène actif, l'acrylate de (-) menthyle conduit à des télomères optiquement actifs dont on mesure le pouvoir rotatoire après passage aux acides par hydrolyse acide (mélange 2:1 acide acétique-acide chlorhydrique) :



Les rendements optiques des acides obtenus sont recensés dans le tableau suivant :

$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	R=H		R=CH ₃
	CuCl ₂	FeCl ₃	CuCl ₂
[α] _D ²⁰	+ 0,60	- 0,55	- 1,30
Rdt optique %	18,5	17,0	51,4

Rendement optique des réactions de télomérisation asymétrique



Le fait qu'il y ait induction asymétrique avec un bon rendement optique, montre que la réaction ne passe pas par un intermédiaire purement radicalaire (5,6). L'importance du métal est également mise ici en évidence : en effet, si le rendement optique est pratiquement le même pour les deux métaux cuivre et fer, l'énantiomère favorisé est le dextrogyre pour le premier, le lévogyre pour le second.

Il semble également que, dans le cas des acrylates, le rendement optique augmente avec l'encombrement du taxogène. Ainsi, en passant de l'acrylate de (-) menthyle au méthacrylate, le rendement optique est plus que doublé.

Il est à noter enfin que la réaction de l'acrylate de méthyle avec le trichloroacétate de (-) menthyle ne conduit pas à des télomères actifs : ceci peut s'expliquer par l'éloignement du centre inducteur par rapport au nouveau centre asymétrique formé.

Cette étude préliminaire de la télomérisation asymétrique nous a permis de contribuer à la détermination du mécanisme de la réaction de télomérisation. Nous poursuivons évidemment l'étude des différents facteurs qui peuvent intervenir, notamment l'effet de l'encombrement stérique, celui du solvant et de l'allongement de la chaîne.

R E F E R E N C E S

- 1.- M.ASSCHER, D.VOFSI, Zh.Org.Khim., 1966, 2, 377.
- 2.- R.Kh.FRIEDLINA, C.E.CHUKOVSKAYA, B.A.ENGLIN, Zh.Org.Khim., 1966, 2, 378.
- 3.- G.RIGAL, Thèse de Doctorat d'Etat, Montpellier, 1976.
- 4.- V.L.ZVEZDIN, G.A.DOMAREV, Zh.Org.Khim., 1972, 8(12), 2452.
- 5.- J.MARCH, Advanced Organic Chemistry, p.155, Mc Graw Hill, 1968.
- 6.- J.B.HENDRICKSON, D.J.CRAM, G.S.HAMMOND, Organic Chemistry, 3^d édition, p.831, Mc Graw Hill, 1970.