

8 PARTIE EXPERIMENTALE

8.1 Généralités

8.1.1 Appareillages et analyses

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) ont été enregistrés sur des spectromètres Varian GEMINI-200, Varian GEMINI-300 BB, Bruker-250, Bruker-300. Les spectres ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne, dans le méthanol deutéré (CD_3OD) ou dans le DMSO deutéré (DMSO-D_6). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm). La multiplicité est transcrite comme suit : singulet (s), singulet large (bs), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m). Les constantes de couplage (J) (valeurs absolues) sont exprimées en Hertz (Hz).

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu FTIR 8400-S. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} . Les produits ont été analysés sous forme de film solide, ou de pastille de KBr.

Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre de masse FINNIGAN-MAT TSQ-7000 ou FINNIGAN-MAT LCQ par le service spectroscopie de masse de l'Université catholique de Louvain

Les points de fusions ont été déterminés au moyen d'un fusionomètre ELECTROTHERMAL ou microscope de KEFLER.

Les analyses par GC chirale ont été effectuées sur un appareil HRGC 5300 avec Intégrateur chromatographique D-2500 ou un appareil ThermoFinnigan Trace GC utilisant une colonne de type CHIRALSIL-DEX CB (25m, 0,25 mm, 25 μm). Les programmes de température sont notés comme suit : température initiale ($^{\circ}\text{C}$) (temps en min); rampe ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$); température finale ($^{\circ}\text{C}$) (temps en min).

La bibliothèque de catalyseurs fut évalué grâce à un automate manipulateur de liquide équipé d'un bras mobile XYZ Gilson 215, équipé d'un pousse seringue Gilson 402 et des supports d'échantillon Gilson 206.

Les analyses GC sont effectuées par un appareil Agilent 2300. Les expériences de racémisation sont menées en carrousel de Radley.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 241 MC et les concentrations sont données en g / 100 mL.

Les purifications par distillation horizontale (four à boules) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Büchi GKR 50 ou GKR 51.

8.1.2 Solvants et réactifs

Les solvants utilisés sont de qualité p.a. ou distillés avant emploi. Le toluène est distillé sur sodium sous atmosphère d'argon. L'éther éthylique et le THF sont distillés sur sodium / benzophénone sous atmosphère d'argon. L'acétate d'éthyle et le dichlorométhane sont séchés sur P_2O_5 et distillés. La triéthylamine, la diisopropylamine et la pyridine sont distillés sur CaH_2 . Le cyclohexane et l'éther de pétrole sont simplement distillés pour éliminer les huiles.

Les réactifs commerciaux sont fournis par les firmes Acros, sigma-Aldrich, Fluka, ABCR et STREM.

8.1.3 Techniques de purification

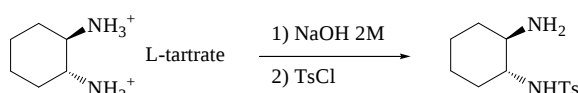
Les chromatographies flash sur colonne ont été réalisées sur gel de silice MERCK 60 (40-63 μm).

Les solvants utilisés lors de ces purifications chromatographiques sont de qualité technique mais sont distillés avant utilisation.

Les chromatographies analytiques sur couches minces (CCM) ont été effectuées sur plaques de silices commerciales (plaques d'aluminium recouvertes de silice de types MERCK 5179, 250 mesh, avec indicateur fluorescent 60 PF254, 0,25 mm d'épaisseur) et révélées à l'UV à 254 nm ou à l'aide d'une solution de *para*-anisaldéhyde dans l'éthanol (10 % p/v) ou d'une solution basique de $KMnO_4$, voire encore d'une solution de ninhydrine.

8.2 Synthèses et tests catalytiques

Synthèse du N-((1R,2R)-2-aminocyclohexyl)-4-méthylbenzènesulfonamide 107



Mode opératoire

Dans un ballon, on introduit le sel de tartrate du (R,R)-1,2-diaminocyclohexane (3,96 g ; 14,84 mmol ; 2,96 éq.), suivi du NaOH 2M (8 mL ; 16 mmol ; 3,20 éq.). Le mélange est placé sous agitation. On ajoute ensuite le CH₂Cl₂ (40 mL) et la température du milieu est ajustée à 0 °C. Le chlorure de *paratoluènesulfonyl* (0,953 g ; 4,95 mmol ; 1 éq.), préalablement mis en solution dans le CH₂Cl₂ (40 mL), est ajouté en 20 minutes au moyen d'une ampoule d'addition à pression constante. Après addition, le mélange réactionnel est laissé remonter à T.A. et agité une nuit. On procède finalement à un lavage à l'eau (3 X 100 mL), après quoi la phase organique est évaporée sous pression réduite.

Rdt : 98 %

Aspect physique : solide brun

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,11 (m, 4 H, CH₂-CH₂-CHNH₂ et CH₂-CH₂-CHNHTs) ; 1,61 et 1,88 (2 m, 6 H, CH₂-CHNH₂, CH₂-CHNHTs, CHNH₂, CHNHTs) ; 2,32 (m, 1 H, NHTs) ; 2,43 (s, 1 H, CH₃) ; 2,63 (m, 1 H, NH₂) ; 7,31 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, CH arom) ; 7,31 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H, CH arom)

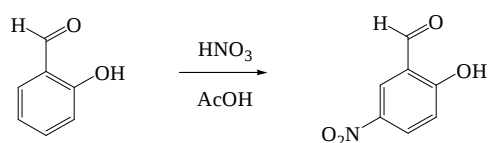
RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) : 21,69 (CH₃) ; 25,01 (CH₂) ; 25,07 (CH₂) ; 32,85 (CH₂) ; 35,89 (CH₂) ; 55,05 (CHNH₂) ; 60,61 (CHNHTs) ; 127,29 (CH arom) ; 129,87 (CH arom) ; 137,98 (Cq CH₃) ; 143,47 (Cq SO₂)

M.S. (APCI) : 269,1 [M+H]⁺

IR (KBr) : 3338 ; 3281 ; 3055 ; 2920 ; 1594 ; 1491 ; 1448 ; 1327 ; 1160 ; 1091 ; 949 ; 812 ; 709 ; 662

RN : 58825-94-8

Synthèse du 2-hydroxy-5-nitrobenzaldéhyde 111



Mode opératoire

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule d'addition à pression constante, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit le salicylaldéhyde (26,2 mL ; 241 mmol, 1éq.) dans 143 mL d'AcOH glacial (10 éq.). Le mélange est refroidi au bain de glace sur sel, le HNO_3 fumant (90 %) (30 mL ; 45 g ; 643 mmol ; 2,67 éq.) est additionné lentement (20-30 min) en maintenant une température inférieure à 12-15 °C. Après addition, l'agitation est maintenue et le mélange est laissé à T.A. pendant encore 5-10 minutes. On additionne de l'eau glacée, le précipité obtenu est filtré et séché. Le rapport des isomères 5-nitro / 3-nitro est en général de l'ordre 58/42. La séparation se fait en milieu sodique : les isomères sont dissouts à chaud dans 300 mL de NaOH 0,66 M. On laisse ensuite refroidir doucement et le mélange ce qui permet la cristallisation préférentielle du dérivé 5-nitro sous forme de cristaux jaunes. Les cristaux sont ensuite repris dans l'eau chaude, et HCl 20 % est alors ajouté jusqu'à précipitation de 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (pH = 1). Le composé est filtré, lavé à l'eau et séché. La cristallisation sera reproduite jusqu'à obtention du produit pur.

Rdt : 16 %

Aspect physique : poudre jaune claire

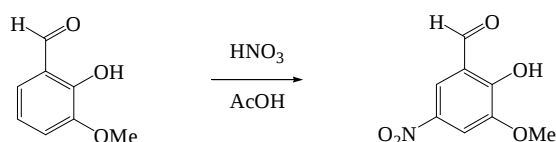
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 7,14 (d, $J = 13,8$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,43 (dd, $J_1 = 13,8$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,58 (d, $J = 4,1$ Hz, 1 H, H arom) ; 10,01 (s, 1 H, CHO) ; 11,62 (s, 1 H, OH)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : 119,0 (CH) ; 119,4 (C en α CHO) ; 129,8 (CH) ; 131,7 (CH) ; 140,7 (C- NO_2) ; 166,1 (C-OH) ; 195,6 (CHO)

M.S. (CI): 168,3 ; 167,0

RN : 857018-04-3

Synthèse du 2-hydroxy-3-méthoxy-5-nitrobenzaldéhyde **112**



Mode opératoire

Même procédure que pour **111**, avec quantités et modifications suivantes :

Orthovaline (30,42 g ; 200 mmol, 1 éq.) dans 120 mL d'AcOH glacial. Après refroidissement au bain de glace, adjonction d'une solution d' HNO_3 fumant (90 %) (8,1 mL ; 12,154 g ; 192,9 mmol ; 0,96 éq.) dans de l'AcOH (40 mL 40,4 g ; 672,7 mmol ; 3,36 éq.) aux mêmes temps et température. En fin de réaction, on additionne de l'eau glacée et le précipité est filtré, séché et recristallisé deux fois dans un mélange EtOH / H_2O (1 :1). L'étape de dissolution à chaud dans NaOH 0,66 M est ici superflue.

Rdt : 49 %

Aspect physique : poudre couleur crème

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 4,03 (s, 3 H, OMe) ; 7,95 (d, $J = 2,2$ Hz, 1 H, OMe – CH arom – NO_2) ; 8,24 (d, $J = 2,4$ Hz, 1 H, CHO – CH arom – NO_2) ; 10,01 (s, 1 H, OH) ; 11,74 (s, 1 H, CHO)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : 56,94 (O-CH₃) ; 11,53 (COMe-CH-CNO₂) ; 118,96 (CCHO) ; 120,55 (CNO₂-CH-CCHO) ; 149,19 (C-NO₂) ; 157,01 (C-OMe) ; 195,58 (CHO)

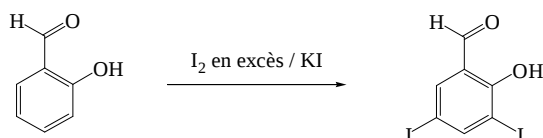
M.S. (APCI): 197,8 [M+H]⁺ ; 167,8

IR : 3091 (OH) ; 2877 ; 1670 (CHO) ; 1521 ; 1479 ; 1448 ; 1392 ; 1342 ; 1299 (OMe) ; 1093 ; 954 ; 765 ; 721

P.F. : 141 °C

RN : 17028-61-4

Synthèse du 2-hydroxy-3,5-diiodobenzaldéhyde 114



Mode opératoire

Le salicylaldéhyde (2,13 mL ; 2,442 g ; 20 mmol ; 1 éq.) est dissout dans NaOH 1 M (22 mL, 1,1 éq.) à chaud (bain marie). On ajoute ensuite du Na₂CO₃ (6,5 éq.) par petites portions. 30 mL d'une solution iodo-iodurée (I₂:10, 58 g ; 42 mmol / NaI : 14,71 g ; 98 mmol / H₂O) sont ensuite ajoutés au mélange réactionnel en 90 minutes, qui se colore fortement en jaune brun à la fin de l'opération. Le milieu est laissé sous agitation pendant 24 h. Le précipité est alors filtré sur Buchner, et lavé avec une quantité restreinte d'eau froide. On traite alors le précipité à l'eau bouillante afin de séparer par filtration le dérivé polyiodé insoluble. Le 3,5-diodosalicylaldéhyde sodique précipite par refroidissement tandis que 3-diiodosalicylaldéhyde reste dans les eaux-mères. Pour obtenir finalement le 2-hydroxy-3,5-diiodobenzaldéhyde, on place le filtrat dans l'eau chaude en le reprenant au moyen de HCl 25 %. Le précipité récupéré après refroidissement est essoré et purifié par une recristallisation à chaud dans EtOH 60 %.

Rdt : 9 %

Aspect physique : solide ocre

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 7,84 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, CH arom) ; 8,26 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, CH arom) ; 9,671 (s, 1 H, CHO) ; 11,795 (s, 1 H, OH)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : 81,27 (C-I) ; 87,33 (C-I) ; 122,09 (C en α CHO) ; 142,26 (CH en β CHO) ; 153,18 (CI-CH-CI) ; 160,37 (C-OH) ; 194,99 (CHO)

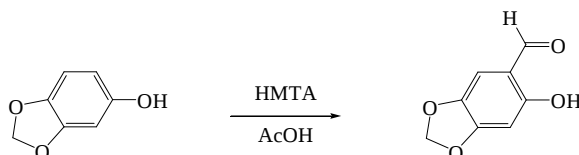
M.S. (CI) : 374,3 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 248 (- I)

IR : 3055 ; 2848 ; 1658 (CHO) ; 1591 ; 1404 ; 1276 ; 1209 ; 1143 ; 900 ; 871 ; 732 ; 698

P.F. : 96 °C

RN : 70984-31-5

Synthèse du 5-hydroxybenzo[d][1,3]dioxole-4-carbaldéhyde 118



Mode opératoire

Dans un ballon, on place le sésamol (0,423 g ; 3 mmol ; 14 éq.) suivi de l'hexaméthylènetétramine (4,248 g ; 30 mmol ; 10 éq.) et de 18 mL AcOH. Le mélange est placé à reflux pendant 30 minutes. On dilue ensuite le milieu réactionnel dans H_2O (18 mL) et on procède à une extraction au CHCl_3 (3 x 15 mL). Le produit en solution organique est alors lavé par 18 mL d'une solution saturée en NaHCO_3 , séché sur Na_2SO_4 et concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un solide. Ce solide est recristallisé dans EtOH.

Rdt : 69 %

Aspect physique : cristaux blancs

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 6,02 (s, 2 H, O-CH₂-O) ; 6,47 (s, 1 H, arom) ; 6,86 (s, 1 H, arom) ; 9,63 (s, 1 H, CHO) ; 11,79 (s, 1 H, OH)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) : 98,33 (CH arom) ; 109,19 (O-CH₂-O) ; 109,34 (CH arom), 113,64 (C arom) ; 141,33 (C arom) ; 155,18 (C arom) ; 161,51 (C arom) ; 193,71 (CHO)

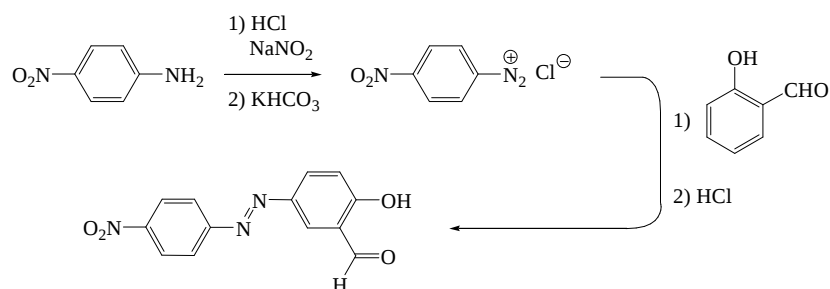
M.S. (CI): 167 $[\text{M}+\text{H}]^+$

IR (KBr) : 3500 (OH) ; 1605 (C=O)

P.F. : 127 °C

RN : 4720-48-7

Synthèse du 2-hydroxy-5-((4-nitrophényl)diazényl)benzaldéhyde 120



Mode opératoire

Dans un ballon, on place la 4-nitroaniline (1,657 g ; 12 mmol ; 0,2 éq) dans 8 mL d'eau, on ajoute ensuite doucement du HCl 37 % (5 mL ; 5,9 g ; 59,87 mmol ; 1 éq.). Le mélange réactionnel est alors placé sur bain de glace afin d'être refroidi à 0 °C. Le NaNO₂ (0,910 g ; 13,19 mmol ; 0,22 éq.) en solution dans 4 mL d'eau est ensuite ajouté très doucement. On laisse sous agitation pendant 30 minutes, toujours à basse température. Le milieu est traité par une solution de KHCO₃ jusqu'à pH ≥ 7 . A une solution constituée de salicylaldéhyde (1,22 mL ; 11,23 mmol ; 0,187 éq.) placé dans 10 mL de NaOH 10 %, et refroidie à 0 °C, et ajoutée doucement sur le sel de

diazonium fraîchement traité. On observe à ce stade la précipitation de cristaux bruns-rouges, qui seront ensuite filtrés et recristallisés dans EtOH.

Rdt : 72 %

Aspect physique : poudre brune

RMN ^1H (300 MHz, DMSO D_6) : 6,32 (d, $J = 9,6$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,79 (m, 3 H, H arom) ; 7,94 (d, $J = 2,9$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,28 (d, $J = 9,2$ Hz, 2 H, H arom) ; 10,13 (s, 1 H, CHO)

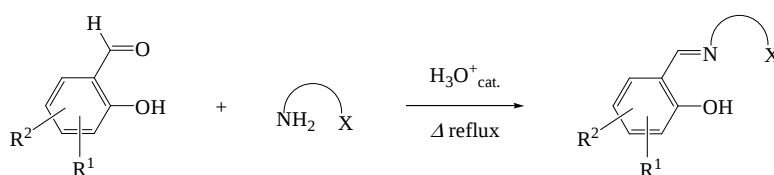
RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO D_6) : 121,48 (3 CH arom) ; 123,99 (C-CHO) ; 124,88 (3 CH arom) ; 126,85 (CH arom) ; 138,51 (C-N=N) ; 145,27 (C- NO_2) ; 157,32 (C-N=N) ; 180,83 (C-OH) ; 190,66 (CHO)

M.S. (APCI) : 272,1 $[\text{M}+\text{H}]^+$

IR : 3361 (OH) ; 1674 ; 1606 ; 1504 ; 1346 ; 1186 ; 1151 ; 1107 ; 858

P.F. : 280 °C

Synthèse de ligands de 4^{ème} génération (G4, famille F_d , type A et B)

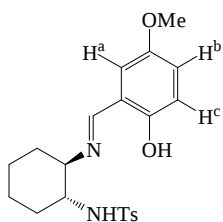


Mode opératoire général

L'amine (1 éq. ; 1-2 mmol) est mise en solution dans (EtOH ou CH_2Cl_2 ; $\cong$ 5 ml / mmol). On ajoute ensuite l'aldéhyde (1 éq.), ainsi qu'une goutte d'AcOH. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et porté à reflux pendant une nuit. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Une purification par chromatographie sur colonne de silice ou par recristallisation sera réalisée si nécessaire.

Les adaptations de ce mode opératoire général sont reprises pour chaque ligand à côté de l'intitulé « particularités du mode opératoire ».

Synthèse du ligand 121



Nom : N-((1*R*,2*R*)-2-((*E*)-2-hydroxy-5-méthoxybenzylidèneamino)cyclohexyl)-4-méthylbenzènesulfonamide

Formule brute : C₂₁H₂₅N₂O₄S

FW : 402,16

Particularités du mode opératoire : qté engagées : 2 mmol ; solvant = CH₂Cl₂ ; 20 ml

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre jaune canari

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,33 (m, 4 H, CH₂) ; 1,74 (m, 4 H, CH₂) ; 2,28 (s, 3 H, CH₃ Ts) ; 2,91 (dt, *J*₁ = 7,6 Hz, *J*₂ = 4 Hz, 1 H, CH-NHTs) ; 3,21 (m, 1 H, NHTs) ; 3,73 (s, 3 H, OCH₃), 4,72 (d, *J* = 7,7 Hz, 1 H, CH-N=CH) ; 6,59 (d, *J* = 3 Hz, 1 H, H^a) ; 6,80 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, H^c) ; 6,91 (dd, *J*₁ = 9 Hz, *J*₂ = 3 Hz, 1 H, H^b) ; 6,99 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, Ts) ; 7,55 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, Ts) ; 8,13 (s, 1 H, imine) ; 12,03 (s, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : 21,62 (CH₃ Ts) ; 23,76 (CH₂) ; 24,60 (CH₂) ; 33,53 (CH₂ en β N) ; 33,67 (CH₂ en β N) ; 55,97 (CH-NHTs) ; 57,41 (OMe) ; 72,49 (CH-N=CH-arom) ; 114,87 (CH^a) ; 117,58 (CH^b) ; 118,20 (C-CH=N) ; 119,51 (CH^c) ; 126,72 (2 x CH arom Ts) ; 129,58 (2 x CH arom Ts) ; 137,47 (C arom-SO₂) ; 143,20 (C arom-CH₃) ; 151,96 (C arom-OMe) ; 155,20 (C arom-OH) ; 164,93 (CH imine)

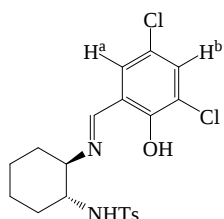
M.S. (APCI) : 403,2 [M+H]⁺

IR : 3276 ; 2933 ; 2858 ; 1635 ; 1593 ; 1492 ; 1450 ; 1321 ; 1269 ; 1155 ; 1089 ; 1064 ; 1037 ; 902 ; 811 ; 729 ; 663

$[\alpha]_D^{20}$: -28,8 ° (acétone)

P.F. : 153 °C

Synthèse du ligand 122



Nom : N-((1*R*,2*R*)-2-((*E*)-3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidèneamino)cyclohexyl)-4-méthylbenzènesulfonamide

Formule brute : C₂₀H₂₂Cl₂N₂O₃S

FW : 441,37

Particularités du mode opératoire : Ajout de 3 éq. De MgSO₄ nécessaires pour mener la réaction à terme. qté engagées : 2 mmol ; solvant = CH₂Cl₂ ; 20 ml

Rdt : 85 %

Aspect physique : poudre jaune canari

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,38 (m, 4 H, CH₂) ; 1,78 (m, 4 H, CH₂) ; 2,28 (s, 3 H, CH₃ Ts) ; 2,96 (m, 1 H, CH-NHTs) ; 3,25 (m, 1 H, NHTs) ; 4,74 (d, *J* = 8,4 Hz, 1 H, CH-N=CH) ; 6,92 (d, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H^a) ; 7 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, arom Ts) ; 7,37 (d, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H^b) ; 7,53 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Ts) ; 8,03 (s, 1 H, imine) ; 13,72 (s, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : 21,60 (CH₃ Ts) ; 23,67 (CH₂) ; 24,71 (CH₂) ; 33,41 (CH₂ en β N) ; 34,02 (CH₂ en β N) ; 55,42 (CH-NHTs) ; 71,55 (CH-N=CH-arom) ; 119,15 (CCl) ; 122,35 (C-CH=N) ; 122,69 (CCl) ; 126,53 (2 x CH arom Ts) ; 129,17 (CH^a) ; 129,60 (2 x CH arom Ts) ; 132,14 (CH^b) ; 137,63 (C arom-SO₂) ; 143,44 (C arom-CH₃) ; 156,69 (C arom-OH) ; 163,63 (CH imine)

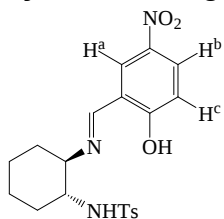
M.S. (APCI) : 441,2 [M+H]⁺

IR : 3277 ; 2934 ; 1633 ; 1502 ; 1450 ; 1320 ; 1288 ; 1215 ; 1155 ; 1089 ; 1064 ; 900 ; 811 ; 732 ; 664

$[\alpha]^{20}_D$: -85,2 ° (acétone)

P.F. : 183 °C

Synthèse du ligand 123



Nom : N-((1R,2R)-2-((E)-2-hydroxy-5-nitrobenzylideneamino)cyclohexyl)-4-methylbenzenesulfonamide

Formule brute : $C_{20}H_{23}N_3O_5S$

FW : 417,48

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 15 ml EtOH ; recristallisation dans l'éthanol

Rdt : 91 %

Aspect physique : poudre jaune

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 1,74 (m, 8 H, CH_2) ; 2,25 (s, 3 H, CH_3 Ts) ; 3,05 (d t, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1 H, CH-NHTs) ; 3,28 (m, 1 H, NHTs) ; 5,16 (d, $J = 8,8$ Hz, 1 H, CH-N=CH) ; 6,86 (d, $J = 9,2$ Hz, 1 H, H^c) ; 6,99 (d, $J = 7,7$ Hz, 2 H, arom Ts) ; 7,55 (d, $J = 7,7$ Hz, 2 H, arom Ts) ; 7,53 (d, $J = 8,2$ Hz, 2 H, Ts) ; 7,98 (d, $J = 2,8$ Hz, 1 H, H^a) ; 8,15 (dd, $J_1 = 9,3$ Hz, $J_2 = 2,8$ Hz, 1 H, H^b) ; 8,19 (s, 1 H, imine) ; 13,99 (bs, 1 H, OH arom)

RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) : 21,61 (CH_3 Ts) ; 23,77 (CH_2) ; 24,75 (CH_2) ; 33,42 (CH_2) ; 33,66 (CH_2) ; 57,36 (CH-NHTs) ; 71,38 (CH-N=CH) ; 116,97 (C-CH=N) ; 118,61 (CH^c) ; 126,71 (2 x CH arom Ts) ; 128,05 (CH^a) ; 128,37 (CH^b) ; 129,71 (2 x CH arom Ts) ; 137,95 (C-SO₂) ; 138,98 (C-NO₂) ; 143,47 (C-MeTs) ; 164,21 (CH imine) ; 168,61 (C-OH)

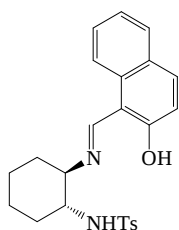
M.S. (APCI) : 418,2 $[M+H]^+$

IR : 2953 ; 2880 ; 1608 ; 1547 ; 1485 ; 1446 ; 1302 ; 1230 ; 1157 ; 1090 ; 951 ; 903 ; 814 ; 663

$[\alpha]^{20}_D$: -29,2 ° (acétone)

P.F. : 181 °C

Synthèse du ligand 124



Nom : N-((1*R*,2*R*)-2-((*E*)-(2-hydroxynaphthalèn-1-yl)méthylèneamino)cyclohexyl)-4-méthylbenzènesulfonamide

Formule brute : C₂₄H₂₆N₂O₃S

FW : 422,54

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 15 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre jaune

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,63 (m, 8 H, CH₂) ; 1,97 (s, 3 H, CH₃ Ts) ; 2,30 (m, 1 H, CH-NHTs) ; 3,20 (m, 1 H, NHTs) ; 5,71 (d, *J* = 6,4 Hz, 1 H, CH-N=CH) ; 6,74 (d, *J* = 12,2 Hz, 2 H, CH arom) ; 6,91 (d, *J* = 11,9 Hz, 1 H, CH arom) ; 7,23 (m, 2 H, CH arom) ; 7,52 (d, *J* = 12,5 Hz, 2 H, CH arom) ; 7,61 (m, 1 H, CH arom) ; 7,68 (d, *J* = 13,4 Hz, 2 H, CH arom) ; 8,63 (s, 1 H, CH imine) ; 14, 11 (bs, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : 21,70 (CH₃ Ts) ; 24,84 (CH₂) ; 24,91 (CH₂) ; 33,39 (CH₂) ; 34,54 (CH₂) ; 57,33 (CH-NHTs) ; 35,20 (CH-N=CH) ; 107,03 (C-CH=N) ; 119,60 (CH arom) ; 123,10 (CH arom) ; 125,30 (CH arom) ; 126,43 (C arom) ; 126,60 (2 x CH arom Ts) ; 128,56 (CH arom) ; 129,73 (CH arom) ; 130,04 (2 x CH arom Ts) ; 134,94 (C arom) ; 137,17 (CH arom) ; 140,08 (C-SO₂) ; 138,98 (C-NO₂) ; 142,68 (C-MeTs) ; 159,46 (CH imine) ; 175,42 (C-OH)

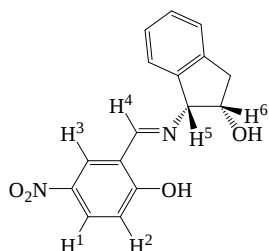
M.S. (APCI) : 423,3 [M+H]⁺

IR : 3276 ; 3060 ; 2935 ; 2858 ; 1625 (C=N) ; 1544 ; 1519 ; 1492 ; 1448 ; 1321 ; 1155 ; 1091 ; 906 ; 838 ; 811 ; 729 ; 663

$[\alpha]_D^{20}$: -36,5 ° (acétone)

P.F. : 200 °C

Synthèse du ligand 125



Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₄N₂O₄

FW : 298,29

Particularités du mode opératoire : afin d'éviter la prise en masse, les réactifs (2 mmol) seront mis en solution dans 30 mL d'un mélange EtOH / CH₂Cl₂ : 2/1 sous agitation vigoureuse.

Rdt : 97 %

Aspect physique : poudre jaune claire

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 2,91 (dm, *J* = 15 Hz, 1 H, CH₂) ; 3,18 (dm, *J* = 11,5 Hz, 1 H, CH₂) ; 4,64 (bs, 1 H, OH indan) ; 5,19 (m, 1 H, H⁶) ; 5,73 (m, 1 H, H⁵) ; 6,58 (d, *J* = 10,2 Hz, 1 H, H²) ; 7,32 (m, 4 H, H arom indan) ; 8,05 (d, *J* = 9,6 Hz, 1 H, H¹) ; 8,53 (s, 1 H, H³) ; 8,95 (bs, 1 H, H⁴) ; 14,46 (bs, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 40,36 (CH₂) ; 62,29 (CH-OH ind) ; 73,22 (CH-N=CH ind) ; 114,49 (C-CH=N) ; 123,89 (CH arom) ; 125,53 (CH arom) ; 126,35 (CH arom) ; 127,86 (CH arom) ; 129,71 (CH arom) ; 130,27 (CH arom) ; 133,87 (CH arom) ; 134,66 (C arom) ; 139,94 (C arom) ; 142,15 (C-NO₂) ; 168,01 (CH imine) ; 179,18 (C-OH)

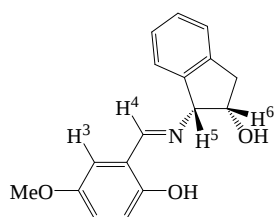
M.S. (APCI) : 299,31 [M+H]⁺

IR : 3209 ; 1657 ; 1610 ; 1541 ; 1514 ; 1329 ; 1229 ; 1175 ; 1097 ; 1043 ; 737

$[\alpha]_D^{20}$: +31,5 ° (acétone)

P.F. : 213 °C

Synthèse du ligand 126



Nom : (1R,2S,E)-1-(2-hydroxy-5-méthoxybenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1H-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₇H₁₇NO₃

FW : 283,32

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 16 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre jaune orangée

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 2,94 (dm, *J* = 18,6 Hz, 1 H, CH₂) ; 3,04 (dm, *J* = 18,0 Hz, 1 H, CH₂) ; 3,71 (s, 3 H, OMe) ; 4,54 (ddd→dd, *J*₁ = 5,3 Hz, *J*₂ = 6,3 Hz, 1 H, H⁶) ; 4,74 (dd→t, *J* = 5,2 Hz, 1 H, H⁵) ; 5,17 (dd→t, *J* = 5,1 Hz, 1 H, OH indan) ; 6,79 (m, 1 H, H arom) ; 6,95 (m, 1 H, H arom) ; 7,12 (m, 1 H, H³) ; 7,24 (m, 4 H, H arom ind) ; 8,67 (d, *J* = 5,8 Hz, 1 H, H⁴) ; 13,04 (s, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,50 (CH₂, isochronie DMSO) ; 55,55 (CH₃O) ; 74,07 (CH-OH ind) ; 74,28 (CH-N=CH ind) ; 114,92 (CH arom sali) ; 117,24 (CH arom sali) ; 118,61 (C-CH=N) ; 119,37 (CH arom sali) ; 124,68 (CH arom ind) ; 125,10 (CH arom ind) ; 126,46 (CH arom ind) ; 128,01 (CH arom ind) ; 151,43 (C arom ind) ; 142,08 (C arom ind) ; 151,43 (C-OMe) ; 154,90 (C-OH) ; 165,45 (CH imine)

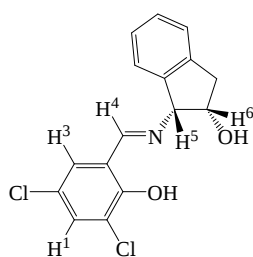
M.S. (APCI) : 283,32 [M+H]⁺

IR : 2941 ; 2907 ; 2833 ; 1707 ; 1634 ; 1589 ; 1493 ; 1331 ; 1269 ; 1157 ; 1094 ; 1269 ; 1157 ; 1094 ; 1036 ; 945 ; 822 ; 743

[α]²⁰_D : -9,7 ° (acétone)

P.F. : 105 °C

Synthèse du ligand 127



Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₃Cl₂NO₂

FW : 322,19

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 26 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : paillettes jaune-vif

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 3,03 (dddd, *J*₁ = 51,2 Hz, *J*₂ = 16 Hz, *J*₃ = 5,8 Hz, *J*₄ = 2 Hz, 2 H, CH₂) ; 4,59 (m, 1 H, H⁶) ; 5,07 (dd, *J*₁ = 5 Hz, *J*₂ = 1,6 Hz, 1 H, H⁵) ; 5,67 (dd, *J*₁ = 5,4 Hz, *J*₂ = 2 Hz, 1 H, OH indan) ; 7,29 (ddm, *J*₁ = 12,4 Hz, *J*₂ = 2,3 Hz, 4 H, H arom indan) ; 7,49 (t, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H¹) ; 7,57 (t, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H³) ; 8,72 (s, 1H, H⁴) ; 14,76 (bs, 1 H, OH arom)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 40,44 (CH₂, isochronie DMSO) ; 70,37 (CH-OH ind) ; 73,70 (CH-N=CH ind) ; 117,10 (C-Cl) ; 117,43 (C-Cl) ; 125,56 (CH arom ind) ; 126,16 (C-CH=N) ; 126,29 (CH arom ind) ; 127,81 (CH arom ind) ; 129,53 (CH arom ind) ; 131,57 (CH arom sali) ; 134,12 (CH arom sali) ; 140,78 (C arom ind) ; 142,11 (C arom ind) ; 165,93 (C-OH) ; 166,18 (CH imine)

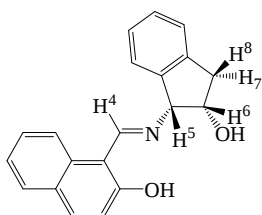
M.S. (APCI) : 322,07 [M+H]⁺

IR : 3302 ; 2957 ; 2914 ; 1645 ; 1504 ; 1213 ; 1144, 1051 ; 1030 ; 862 ; 741

[α]²⁰_D : +109,2 ° (acétone)

P.F. : 191 °C

Synthèse du ligand 128



Nom : 1-((E)-((1R,2S)-2-hydroxy-2,3-dihydro-1H-indén-1-ylimino)méthyl)naphthalèn-2-ol

Formule brute : $C_{20}H_{17}NO_2$

FW : 303,35

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 26 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : paillettes jaunes

RMN 1H (200 MHz, DMSO D_6) : 2,90 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 2,8$ Hz, 1 H, H^7) ; 3,17 (dd, $J_1 = 16,5$ Hz, $J_2 = 5,4$ Hz, 1 H, H^8) ; 4,62 (m, 1 H, H^6) ; 5,18 (dd, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, 1 H, H^5) ; 5,57 (d, $J = 4,5$ Hz, 1 H, OH indan) ; 6,65 (d, $J = 9,4$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,30 (m, 7 H, H arom) ; 7,62 (d, $J = 7,7$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,72 (d, $J = 9,5$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,06 (d, $J = 8,6$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,25 (d, $J = 11,1$ Hz, 1 H, H^4) ; 13,92 (bs, 1 H, OH arom)

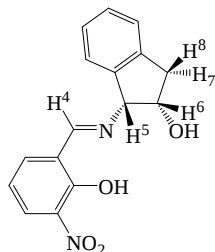
RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO D_6) : 40,04 (CH_2) ; 68, 47 (CH-OH ind) ; 73,39 (CH-N=CH ind) ; 106,68 (C-CH=N) ; 119,21 (CH arom) ; 123,01 (CH arom) ; 125,23 (CH arom) ; 125,99 (C arom) ; 126,25 (CH arom) ; 127,14 (CH arom) ; 127,74 (CH arom) ; 128,86 (CH arom) ; 129,26 (CH arom) ; 129,83 (CH arom) ; 135,57 (C arom) ; 138,39 (CH arom) ; 141,68 (C arom ind) ; 141,79 (C arom ind) ; 158,90 (CH imine) ; (179,85 (C-OH)

M.S. (APCI) : 304,13 $[M+H]^+$; 284,33 ; 279,08 ; 181,00 ; 146,02

IR : 2920 ; 1628 ; 1539 ; 1485 ; 1337 ; 1312 ; 1177 ; 1141 ; 1049 ; 835 ; 741

$[\alpha]^{20}_D$: +130,6 ° (DMSO)

P.F. : 170 °C

Synthèse du ligand 129

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-hydroxy-3-nitrobenzylidène)-2,3-dihydro-1*H*-indène-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₄N₂O₄

FW : 298,29

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 26 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre jaune

RMN ¹H (300 MHz, DMSO D₆) : 2,93 (dd, $J_1 = 16,3$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 1 H, H⁸) ; 3,19 (dd, $J_1 = 16,3$ Hz, $J_2 = 5,5$ Hz, 1 H, H⁷) ; 4,65 (m, 1 H, H⁶) ; 5,23 (d, $J = 5,2$ Hz, 1 H, H⁵) ; 5,74 (bs, 1 H, OH indan) ; (d, $J = 7,7$ Hz, 1 H, H arom) ; 6,49 (t, $J = 7,8$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,33 (m, 4 H, H arom ind) ; 7,71 (dd, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,9$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,08 (dd, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,9$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,38 (s, 1 H, H imine)

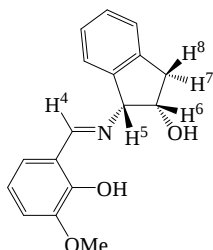
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 40,34 (CH₂) ; 68,80 (CH-OH ind) ; 73,18 (CH-N=CH ind) ; 111,11 (CH arom) ; 119,85 (C-CH=N) ; 125,53 (CH arom) ; 126,38 (CH arom) ; 127,88 (CH arom) ; 129,75 (CH arom) ; 133,73 (CH arom) ; 139,88 (C arom) ; 139,90 (C arom) ; 141,93 (CH arom) ; 142,15 (C arom) ; 167,69 (CH imine) ; 168,24 (C-OH)

M.S. (APCI) : 299,41 [M+H]⁺

IR : 2924 ; 2853 ; 1657 ; 1518 ; 1408 ; 1350 ; 1279 ; 1234 ; 1148 ; 1057 ; 947 ; 752

[α]²⁰_D : +124 ° (DMSO)

P.F. : 222 °C

Synthèse du ligand 130

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-hydroxy-3-méthoxybenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₇H₁₇NO₃

FW : 283,32

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 46 ml EtOH. Prise en masse si l'agitation n'est pas très vigoureuse dès le départ.

Rdt : 94 %

Aspect physique : poudre orange

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 3,08 (dd, *J*₁ = 16 Hz, *J*₂ = 5,3 Hz, 1 H, H⁸) ; 3,26 (dd, *J*₁ = 16 Hz, *J*₂ = 5,9 Hz, 1 H, H⁷) ; 3,88 (s, 3 H, CH₃) ; 4,71 (ddd→q, *J* = 5,5 Hz, 1 H, H⁶) ; 4,83 (d, *J* = 5,4 Hz, 1 H, H⁵) ; 6,83 (m, 1 H Harom) ; 6,95 (m, 2 H, Harom) ; 7,25 (m, 4 H, H arom) ; 8,56 (s, 1 H, H⁴)

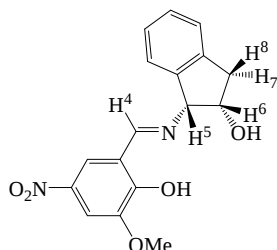
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,07 (CH₂) ; 55,75 (OMe) ; 73,08 (CH-OH ind) ; 73,77 (CH-N=CH ind) ; 114,72 (CH arom) ; 116,83 (CH arom) ; 118,10 (C-CH=N) ; 123,46 (CH arom) ; 124,61 (CH arom ind) ; 125,11 (CH arom ind) ; 126,62 (CH arom ind) ; 128,06 (CH arom ind) ; 141,09 (C ind) ; 141,74 (C ind) ; 148,50 (C-OH) ; 153,74 (C-OMe) ; 165,72 (CH imine)

M.S. (APCI) : 284,1 [M+H]⁺, 152,2

IR : 2934 ; 1628 ; 1462 ; 1250 ; 1229 ; 1169 ; 1098 ; 1080 ; 972 ; 737

[α]²⁰_D : +46,5 ° (acétone)

P.F. : 112 °C

Synthèse du ligand 131

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-hydroxy-3-méthoxy-5-nitrobenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₇H₁₆N₂O₅

FW : 328,32

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 16 ml EtOH.

Rdt : quantitatif

Aspect physique : flocons jaunes

RMN ¹H (300 MHz, DMSO D₆) : 2,92 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 2,6$ Hz, 1 H, H⁸) ; 3,19 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, 1 H, H⁷) ; 3,76 (s, 3 H, OMe) ; 4,65 (m, 1 H, H⁶) ; 5,22 (d, $J = 5,1$ Hz, 1 H, H⁵) ; 5,75 (bs, 1 H, OH ind) ; 7,31 (m, 5 H, H arom) ; 8,22 (s, 1 H, CNO₂-CH-CCH=N) ; 8,89 (s, 1 H, H imine) ; 14 ; 48 (bs, 1 H, OH arom)

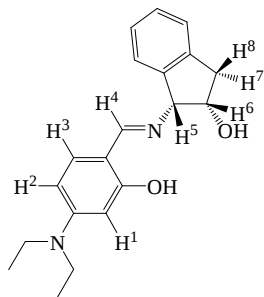
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,51 (CH₂ isochronie DMSO) ; 56,02 (O-Me) ; 67,64 (CH-OH ind) ; 72,07 (CH-N=CH ind) ; 105,49 (CH arom) ; 111,48 (C-CH=N) ; 124,52 (CH arom) ; 125,45 (CH arom) ; 125,83 (CH arom) ; 126,94 (CH arom) ; 128,80 (CH arom) ; 132,16 (C arom) 138,91 (C-NO₂) ; 141,21 (C arom) ; 151,98 (C-OMe) ; 166,71 (CH imine) ; 173,02 (C-OH)

M.S. (APCI) : 329,0 [M+H]⁺ ; 279

IR : 2924 ; 2851 ; 1655 ; 1528 ; 1327 ; 1254 ; 1211 ; 1111 ; 1040 ; 980 ; 885 ; 747

[α]²⁰_D : +66,3 ° (DMSO)

P.F. : 230 °C

Synthèse du ligand 132

Nom : (1R,2S,E)-1-(4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1H-indèn-2-ol

Formule brute : C₂₀H₂₄N₂O₂

FW : 324,42

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 16 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : solide brun foncé

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 1,19 (t, *J* = 5,1 Hz, 6H, CH₃) ; 3,06 (dd, *J*₁ = 16 Hz, *J*₂ = 4,2 Hz, 1 H, H⁷) ; 3,20 (dd, *J*₁ = 16 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, 1 H, H⁸) ; 3,37 (q, *J* = 7 Hz, 4 H, CH₂) ; 4,65 (ddd→q, *J* = 5,1 Hz, 1 H, H⁶) ; 4,74 (d, *J* = 5,2 Hz, 1 H, H⁵) ; 6,08 (d, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H¹) ; 6,18 (dd, *J*₁ = 8,7 Hz, *J*₂ = 2,5 Hz, 1 H, H²) ; 7,05 (d, *J* = 8,9 Hz, 1 H, H³) ; 7,24 (m, 4 H, H arom) ; 8,19 (s, 1 H, H⁴)

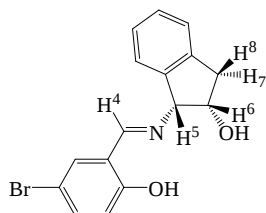
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 12,59 (2 x CH₃) ; 39,50 (CH₂ ind isochronie DMSO) ; 43,91 (CH₃-CH₂-N) ; 44,08 (CH₃-CH₂-N) ; 71,48 (CH-OH ind) ; 73,54 (CH-N=CH ind) ; 102,77 (CH arom) ; 104,42 (CH arom) ; 111,22 (C-CH=N) ; 124,36 (CH arom) ; 125,05 (CH arom) ; 126,54 (CH arom) ; 127,83 (CH arom) ; 133,52 (CH arom) ; 140,94 (C arom) ; 142,15 (C arom) ; 151,54 (C-NEt₂) ; 163,41 (CH imine) ; 167,97 (C-OH)

M.S. (APCI) : 325,2 [M+H]⁺ ; 194,2 ; 149,1 (amino-indanol)

IR : 2970 ; 2930 ; 2903 ; 1601 ; 1516 ; 1339 ; 1233 ; 1134 ; 1076 ; 1011 ; 826 ; 787 ; 748

[α]²⁰_D : -9,6 ° (acétone)

P.F. : 73 °C

Synthèse du ligand 133

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indén-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₄BrNO₂

FW : 332,19

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 16 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : solide jaune

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 2,67 (s, 1 H, OH) ; 4,32 (dd, *J*₁ = 23,8 Hz, *J*₂ = 7,8 Hz, 1 H, H⁷) ; 4,51 (dd, *J*₁ = 23,7 Hz, *J*₂ = 8,9 Hz, 1 H, H⁷) ; 5,95 (m, 1 H, H⁶) ; 6,08 (m, 1 H, H⁵) ; 8,09 (d, *J* = 12,3 Hz, 1 H, H arom), 8,51 (m, 6 H, H arom) ; 8,68 (s, 1 H, H imine) ; 9,74 (s, 1 H, OH)

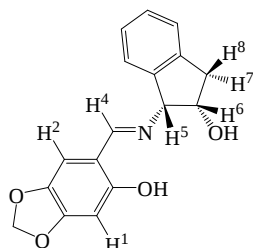
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 38,95 (CH₂) ; 73,54 (CH-OH ind) ; 73,86 (CH-N=CH ind) ; 108,36 (C-CH=N) ; 119,46 (CH arom) ; 120,21 (C-Br) ; 124,65 (CH arom) ; 125,12 (CH arom) ; 126,66 (CH arom) ; 128,11 (CH arom) ; 133,65 (CH arom) ; 134,89 (CH arom) ; 141,13 (C arom) ; 141,55 (C arom) ; 161,34 (C-OH) ; 164,61 (CH imine)

M.S. (APCI) : 334 [M+H]⁺ ; 284 ; 149 (amino-ind)

IR : 2918 ; 1713 ; 1630 ; 1476 ; 1366 ; 1094 ; 1049 ; 880 ; 824 ; 756

[α]²⁰_D : -35,4 ° (acétone)

P.F. : 145 °C

Synthèse du ligand 134

Nom : 4-((E)-((1*R*,2*S*)-2-hydroxy-2,3-dihydro-1H-indèn-1-ylimino)méthyl)benzo[d][1,3]dioxol-5-ol

Formule brute : C₁₇H₁₅NO₄

FW : 297,31

Particularités du mode opératoire : qté engagées 1,27 mmol ; solvant = 7 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre brune

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 3,04 (dd, $J_1 = 16$ Hz, $J_2 = 4,6$ Hz, 1 H, H⁸) ; 3,21 (dd, $J_1 = 16$ Hz, $J_2 = 4,6$ Hz, 1 H, H⁷) ; 4,68 (ddd→q, $J = 5,1$ Hz, 1 H, H⁶) ; 4,80 (d, $J = 5,2$ Hz, 1 H, H⁵) ; 5,91 (s, 2 H, CH₂) ; 6,29 (s, 1 H, H¹) ; 6,49 (s, 1 H, H²) ; 7,26 (m, 4 H, H arom indan) ; 8,08 (s, 1 H, H⁴)

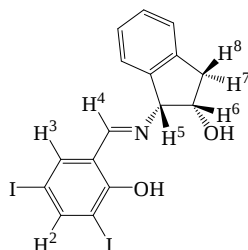
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 35,27 (CH₂) ; 65,10 (CH-OH ind) ; 68,90 (CH-N=CH ind) ; 95,50 (CH sésamol) ; 97,00 (C-CH=N) ; 103,45 (CH sésamol) ; 104,64 (O-CH₂-O) ; 120,32 (CH ind) ; 121,19 (CH ind) ; 122,69 (CH ind) ; 124,13 (CH ind) ; 133,72 (C ind) ; 136,93 (C-O-CH₂) ; 137,13 (C ind) ; 150,38 (C-O-CH₂) ; 157,74 (CH imine) ; 167,37 (C-OH)

M.S. (APCI) : 297,70 [M+H]⁺ ; 165,60 ; 132,64

IR : 2907 ; 1634 ; 1584 ; 1460 ; 1423 ; 1366 ; 1298 ; 1285 ; 1223 ; 1096 ; 1038 ; 939 ; 841 ; 748

[α]²⁰_D : -1,6 ° (acétone)

P.F. : 200 °C

Synthèse du ligand 135

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-hydroxy-3,5-diiodobenzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₃I₂NO₂

FW : 505,09

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 16 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre jaune canari

RMN ¹H (200 MHz, DMSO D₆) : 3,08 (dd, *J*₁ = 15,7 Hz, *J*₂ = 5,7 Hz, 1 H, H⁸) ; 3,28 (dd, *J*₁ = 15,9 Hz, *J*₂ = 6 Hz, 1 H, H⁷) ; 4,73 (ddd→q, *J* = 5,7 Hz, 1 H, H⁶) ; 4,89 (d, *J* = 5,1 Hz, 1 H, H⁵) ; 7,24 (m, 4 H, H arom indan) ; 8,08 (s, 1 H, H⁴) ; 7,56 (d, *J* = 2,1 Hz, 1 H, H²) ; 8,05 (d, *J* = 2,1 Hz, 1 H, H¹) ; 8,28 (s, 1 H, H⁴)

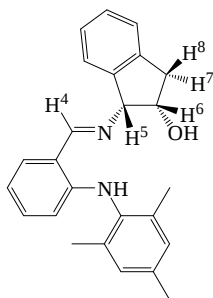
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,50 (CH₂ ind isochronie DMSO) ; 69,18 (CH-OH ind) ; 72,73 (CH-N=CH ind) ; 73,93 (C-I) ; 95,65 (C-I) ; 117,02 (C-CH=N) ; 124,61 (CH arom) ; 125,32 (CH arom) ; 126,85 (CH arom) ; 128,57 (CH arom) ; 139,81 (C arom) ; 141,13 (C arom) ; 141,43 (CI-CH-CI) ; 164,95 (CH imine) ; 168,19 (C-OH)

M.S. (APCI) : 505,9 [M+H]⁺ ; 374,0 ; 149,1 (amino-indanol)

IR : 2920 ; 1705 ; 1632 ; 1479 ; 1364 ; 1323 ; 1221 ; 1132 ; 1094 ; 1053 ; 864 ; 748

[α]_D²⁰ : +103,5 ° (acétone)

P.F. : 193 °C

Synthèse du ligand 136

Nom : (1*R*,2*S*,*E*)-1-(2-(mésitylamino)benzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₂₅H₂₆N₂O

FW : 370,49

Particularités du mode opératoire : qté engagées 1,28 mmol ; solvant = 7 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : solide jaune-brun

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,96 (s, 3 H, CH₃) ; 2,27 (s, 3 H, 2 x CH₃) ; 3,07 (dd, *J*₁ = 16,1 Hz, *J*₂ = 3,6 Hz, 1 H, H⁸) ; 3,22 (dd, *J*₁ = 16,2 Hz, *J*₂ = 5,3 Hz, 1 H, H⁷) ; 4,68 (m, 1 H, H⁶) ; 4,77 (d, *J* = 5,2 Hz, 1 H, H⁵) ; 6,24 (d, *J* = 8,4 Hz, 1 H, H arom) ; 6,71 (m, 1 H, H arom) ; 6,90 (d, *J* = 7,5 Hz, 2 H, H arom) ; 7,25 (m, 6 H, H arom) ; 8,73 (s, 1 H, H imine)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 17,69 (CH₃) ; 18,01 (CH₃) ; 20,46 (CH₃) ; 39,50 (CH₂ ind isochronie DMSO) ; 74,56 (CH-OH ind) ; 76,24 (CH-N=CH ind) ; 110,80 (CH arom) ; 115,13 (CH arom) ; 117,23 (C-CH=N) ; 124,65 (CH arom) ; 126,41 (CH arom) ; 127,59 (CH arom) ; 128,74 (CH arom) ; 128,81 (CH arom) ; 131,04 (CH arom) ; 133,86 (CH arom) ; 134,73 (C arom) ; 134,97 (C arom) ; 135,12 (C arom) ; 135,33 (C arom) ; 140,97 (C arom ind) ; 143,26 (C(sali)-NH-C(mésityl)) ; 147,41 (C arom ind) 164,75 (CH imine)

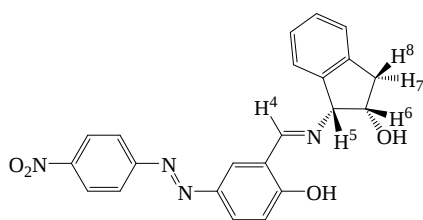
M.S. (APCI) : 371,2 [M+H]⁺ ; 239,2 (aldéhyde)

IR : 3020 ; 2916 ; 2855 ; 1713 ; 1622 ; 1574 ; 1504 ; 1456 ; 1381 ; 1321 ; 1200 ; 1040 ; 855 ; 747

[α]²⁰_D : +126,3 ° (acétone)

P.F. : 56 °C

Synthèse du ligand 137



Nom : (1*R*,2*S*)-1-((*E*)-2-hydroxy-5-((*E*)-(4-nitrophényl)diazényl)benzylidèneamino)-2,3-dihydro-1*H*-indèn-2-ol

Formule brute : C₂₂H₁₈N₄O₄

FW : 402,40

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 10 ml EtOH

Rdt : quantitatif

Aspect physique : poudre rouge sang

RMN ¹H (300 MHz, DMSO D₆) : 2,94 (dd, $J_1 = 16,2$ Hz, $J_2 = 2,9$ Hz, 1 H, H⁸) ; 3,19 (dd, $J_1 = 16,1$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, 1 H, H⁷) ; 4,65 (m, 1 H, H⁶) ; 5,16 (d, $J = 4,9$ Hz, 1 H, H⁵) ; 5,65 (bs, 1 H, OH ind) ; 6,70 (d, $J = 9,5$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,30 (m, 4 H, H arom) ; 7,95 (m, 3 H, H arom) ; 8,19 (d, $J = 2,3$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,38 (d, $J = 8,9$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,90 (s, 1 H, H imine)

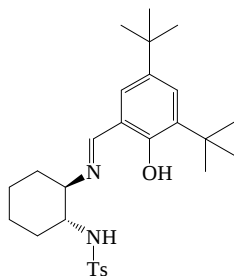
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,50 (CH₂ ind isochronie DMSO) ; 68,90 (CH-OH ind) ; 72,55 (CH-N=CH ind) ; 115,20 (C-CH=N) ; 122,55 (2 x CH arom) ; 123,67 (CH arom) ; 124,55 (CH arom) ; 125,00 (2 x CH arom) ; 125,38 (CH arom) ; 126,31 (CH arom) ; 126,89 (CH arom) ; 128,62 (CH arom) ; 136,95 (CH arom) ; 139,66 (C-N=N) ; 141,18 (2 x Cind) 147,10 (C-NO₂) ; 155,93 (C-N=N) ; 166,27 (CH imine) ; 177,43 (C-OH)

M.S. (APCI) : 403,1 [M+H]⁺ ; 271,2

IR : 2922 ; 2853 ; 1647 ; 1508 ; 1385 ; 1341 ; 1267 ; 1161 ; 1105 ; 856

[α]_D²⁰ : -162 ° (DMSO)

P.F. : 232 °C

Synthèse du ligand 175

Nom : N-((1*R*,2*R*)-2-((*E*)-3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidèneamino)cyclohexyl)-4-méthylbenzènesulfonamide

Formule brute : C₂₈H₄₀N₂O₃S

FW : 484,69

Particularités du mode opératoire : qté engagée : 1,42 mmol ; solvant = EtOH : 7 mL. Purification nécessaire par chromatographie sur colonne de silice. C₆H₁₂ / AcOEt / Et₃N : 80 / 20 / 1. R_f = 0,28

Rdt : 84 %

Aspect physique : poudre jaune canari

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 1,30 (m, 8 H, CH₂) ; 1,42 (s, 9 H, *t*Bu *ortho* OH) ; 1,45(s, 9 H, *t*Bu *para* OH) ; 2,28 (s, 3H, Me) ; 2,98 (m, 1 H, CHNHTs) ; 3,28 (m, 1 H, CHNHTs) ; 4,41 (d, *J* = 5,8 Hz, 1 H, CH-N=CH) ; 6,99 (d, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H arom) ; 7,12 (d, *J* = 8,2 Hz, 1 H, H arom Ts) ; 7,39 (d, *J* = 2,5 Hz, 1 H, H arom) ; 7,84 (d, *J* = 8,2 Hz, 1 H, H arom Ts) ; 8,25 (s, 1H, N=CH) ; 13,01 (s, 1 H, OH)

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) : 21,61 (CH₃ Ts) ; 23,89 (CH₂) ; 24,37 (CH₂) ; 29,60 (3 CH₃ *t*-Bu) ; 31,61 (3 CH₃ *t*-Bu) ; 32,79 (C(CH₃)₃) ; 33,78 (C(CH₃)₃) ; 34,24 (CH₂) ; 35,13 (CH₂) ; 57,74 (CH-NHTs) ; 71,99 (CH-N=CH) ; 117,71 (C-CH=N) ; 126,31 (CH arom) ; 126,99 (2 x CH aromTs) ; 127,36 (CH arom) ; 129,70 (2 x CH aromTs) ; 136,54 (C-SO₂) ; 137,32 (C-*t*-Bu) ; 140,27 (C-CH₃Ts) ; 143,12 (C-*t*-Bu) ; 157,89 (C-OH) ; 166,87 (CHO)

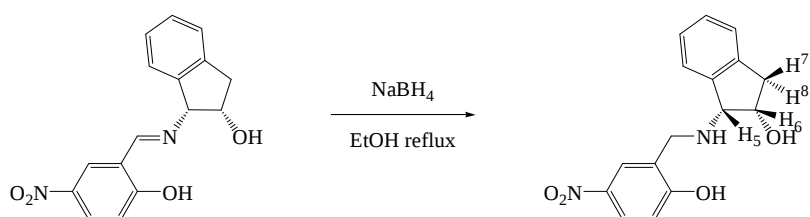
M.S. (APCI) : 485,3 [M+H]⁺

IR : 3276 ; 2951 ; 2862 ; 1737 ; 1714 ; 1627 ; 1599 ; 1438 ; 1361 ; 1319 ; 1155 ; 1091 ; 908 ; 810 ; 732 ; 663

[α]²⁰_D : -28,5 °C

P.F. : 156 °C

Synthèse du ligand 191



Nom : (1R,2S)-1-(2-hydroxy-5-nitrobenzylamino)-2,3-dihydro-1H-inden-2-ol

Formule brute : C₁₆H₁₆N₂O₄

FW : 300,31

Mode opératoire :

On place **125** (0,298 g ; 1 éq.) dans 3 mL d'EtOH, suivi du NaBH₄ (0,056 g, 1,5 éq.). Le milieu est porté à reflux pendant 2 heures. Le ballon est alors refroidi, et on ajoute goutte à goutte une solution de HCl 10 % jusqu'à obtenir un pH = 1. Le milieu est ensuite rendu basique par addition de NaOH 10 %. Le milieu est alors extrait au CH₂Cl₂ ; les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na₂SO₄ et évaporée.

Rdt : 93 %

Aspect physique : poudre jaune crème

RMN ¹H (300 MHz, DMSO D₆) : 2,86 (dd, $J_1 = 16,1$ Hz, $J_2 = 3,3$ Hz, 1 H, H⁷) ; 3,01 (dd, $J_1 = 16,1$ Hz, $J_2 = 5,4$ Hz, 1 H, H⁸) ; 4,00 (d, $J = 14,2$ Hz, 1 H, CH₂) ; 4,11 (bs, 1 H, H⁶) ; 4,14 (d, $J = 14,2$ Hz, 1 H, CH₂) ; 4,58 (m, 1 H, H⁵) ; 6,10 (bs, 3 H, NH + OH + OH) ; 6,63 (d, $J = 9,1$ Hz, 1 H, H arom) ; 7,24 (bs, 3 H, Harom) ; 7,40 (m, 1 H, H arom) ; 7,96 (dd, $J_1 = 9,1$ Hz, $J_2 = 3,0$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,14 (d, $J = 2,9$ Hz, 1 H, H arom)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,17 (CH₂ ind) ; 47,31 (CH₂-NH) ; 63,76 (CH-NH ind) ; 70,37 (CH-OH ind) ; 116,69 (CH arom) ; 124,01 (C-

CH₂-NH) ; 124,78 (CH arom) ; 125,04 (CH arom) ; 125,33 (CH arom) ; 125,37 (CH arom) ; 127,97 (CH arom) ; 135,54 (C-NO₂) ; 140,81 (C ind) ; 141,28 (C ind) ; 169,48 (C-OH)

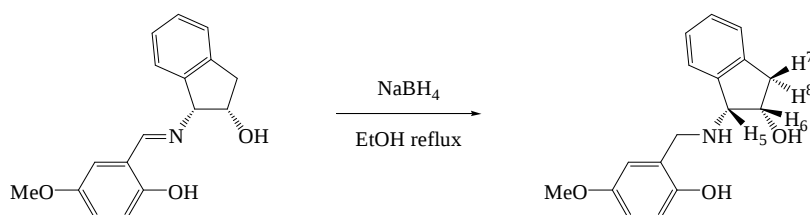
M.S. (APCI) : 301 [M+H]⁺ ; 169,23 ; 133,19

IR : 2924 ; 2853 ; 1707 ; 1597 ; 1479 ; 1439 ; 1269 ; 1163 ; 1092 ; 918 ; 833 ; 750

[α]_D²⁰ : -79,5 ° (DMSO)

P.F. : 181 °C

Synthèse du ligand 192



Nom : (1R,2S)-1-(2-hydroxy-5-méthoxybenzylamino)-2,3-dihydro-1H-indèn-2-ol

Formule brute : C₁₇H₁₉NO₃

FW : 285,34

Particularité du mode opératoire :

Idem avec **126** (0,283 g ; 1 éq.) dans 3 mL d'EtOH, suivi du NaBH₄ (0,056 g, 1,5 éq.). Purification nécessaire avec CH₂Cl₂ / AcOEt : 9 / 1 ; R_f = 0,07

Rdt : 72 %

Aspect physique : solide couleur crème

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,81 (dd, J₁ = 16,1 Hz, J₂ = 2,2 Hz, 1 H, H⁷) ; 2,95 (dd, J₁ = 16,1 Hz, J₂ = 5,0 Hz, 1 H, H⁸) ; 3,66 (s, 3 H, OMe) ; 3,85 (d, J = 14,2 Hz, 1 H, CH₂) ; 3,94 (d, J = 4,6 Hz, 1 H, H⁶) ; 4,02 (d, J = 14,2

Hz, 1 H, CH₂) ; 4,49 (m, 1 H, H⁵) ; 6,66 (m, 2 H, H arom) ; 6,82 (m, 1 H, H arom) ; 7,19 (m, 3 H, H arom) ; 7,30 (m, 1 H, H arom)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO D₆) : 39,47 (CH₂ ind) ; 48,02 (CH₂-NH) ; 55,36 (OMe) ; 64,36 (CH-NH ind) ; 70,84 (CH-OH ind) ; 112,76 (CH arom) ; 114,36 (CH arom) ; 115,68 (CH arom) ; 124,21 (CH arom ind) ; 124,90 (CH arom ind) ; 125,56 (C-CH₂-NH) ; 126,16 (CH arom ind) ; 127,25 (CH arom ind) ; 140,92 (C ind) ; 143,14 (C ind) ; 150,63 (C-OH) ; 151,92 (C-OMe)

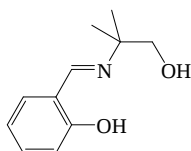
M.S. (ESI) : 286,02 [M+H]⁺ ; 149 (ind) ; 137 ; 133

IR : 2934 ; 2916 ; 2833 ; 1709 ; 1495 ; 1458 ; 1362 ; 1250 ; 1211 ; 1152 ; 1042 ; 862 ; 812 ; 754

[α]_D²⁰ : -162 ° (DMSO)

P.F. : 111 °C

Synthèse du ligand 193



Nom : (E)-2-((1-hydroxy-2-méthylpropan-2-ylimino)méthyl)phenol

Formule brute : C₁₁H₁₅NO₂

FW : 193,24

Particularités du mode opératoire : qté engagées 2 mmol ; solvant = 15 ml EtOH, MgSO₄

Rdt : quantitatif

Aspect physique : solide jaune

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,32 (s, 6 H, 2 x CH₃) ; 2,00 (bs, 2 H, 2 x OH) ; 3,60 (s, 2 H, CH₂) ; 6,90 (m, 2 H, H arom) ; 7,30 (m, 2 H, H arom) ; 8,39 (s, 1 H, CH imine)

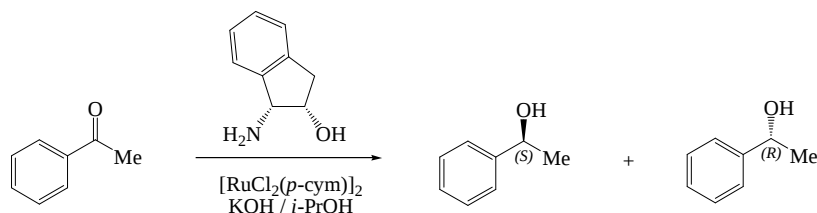
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : 23,69 (2 x CH_3) ; 61,10 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ; 71,27 (CH_2OH) ; 117,50 (CH arom) ; 118,45 (CH arom) ; 131,78 (CH arom) ; 132,62 (CH arom) ; 162,15 (C-OH) ; 162,47 (CH imine)

M.S. (APCI) : 418,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$

IR : 3350 ; 2970 ; 2929 ; 2869 ; 1627 (C=N) ; 1498 ; 1280 ; 1147 ; 1060 ; 921 ; 887 ; 756

P.F. : 67 °C

Réduction de l'acétophénone



Mode opératoire général :

Dans un Schlenk, on introduit le $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})]_2$ (0,0122 g ; 0,02 mmol ; 0,002 éq.) et le (1R,2S)-1-amino-2-indanol (0,0061 g ; 0,04 mmol ; 0,04 éq.). On réalise 3 cycles vide-Ar afin de placer le Schlenk sous atmosphère inerte. On procède alors à l'addition de 1,5 mL d'*i*-PrOH fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à t.a. pendant 30 minutes. L'acétophénone est alors introduite dans le milieu (122 μL , 1 mmol, 1 éq.) directement suivie par 0,5 mL de KOH (0,8 M dans l'isopropanol ; 0,4 éq.). La réaction est laissée sous agitation pendant 15 heures. L'état d'avancement est vérifié par GC.

Analyse GC : isotherme 140 °C, flux constant = 1,2 mL/minute.

acétophénone : 2,55 min ; (R)-phényléthanol : 3,90 min ; (S)-phényléthanol 4,07 min

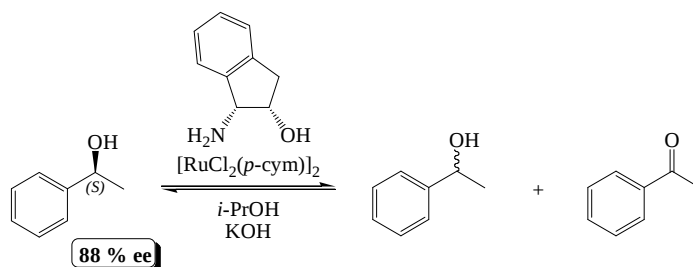
work-up : NH_4Cl sat., suivi de l'addition d' Et_2O ; filtration sur silice avant passage en GC

Variations : Le taux catalytique peut être sujet à changement, ainsi que le rapport ligand / métal et le rapport KOH / métal.

Le ligand chiral et le temps réactionnel sont variables.

La réaction peut être menée sous atmosphère d'Ar ou à l'air.

Expérience de racémisation



Mode opératoire général :

Dans un Schlenk, on introduit le $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})]_2$ (0,0122 g ; 0,02 mmol ; 0,002 éq.) et le (1R,2S)-1-amino-2-indanol (0,0061 g ; 0,04 mmol ; 0,04 éq.). On réalise 3 cycles vide-Ar afin de placer le Schlenk sous atmosphère inerte. On procède alors à l'addition de 1,5 mL d'*i*-PrOH fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à t.a. pendant 30 minutes. Le (S)-phényléthanol (88 % ee) est alors introduit dans le milieu (120 μL , 1 mmol, 1 éq.) directement suivi par 0,5 mL de KOH (0,8 M dans l'*isopropanol* ; 0,4 éq.). La réaction est laissée sous agitation pendant 15 heures. L'état d'avancement est vérifié par GC.

Analyse GC : isotherme 140 °C, flux constant = 1,2 mL/minute.

acétophénone : 2,55 min ; (R)-phényléthanol : 3,90 min ; (S)-phényléthanol 4,07 min

work-up : NH_4Cl sat., suivi de l'addition d' Et_2O ; filtration sur silice avant passage en GC

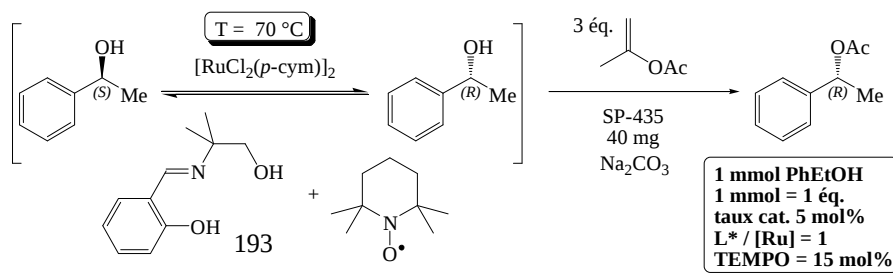
Variations : Le taux catalytique peut être sujet à changement, ainsi que le rapport ligand / métal et le rapport KOH / métal.

Le ligand chiral et le temps réactionnel sont variables.

La réaction peut être menée sous atmosphère d'Ar ou à l'air.

L'arrêt du phénomène de racémisation se produit si l'introduction de tous les réactifs (sauf le (*S*)-phényléthanol remplacé par le *rac*-phényléthanol) se déroule à l'air, et que le mélange est laissé sous agitation pendant deux heures. Une étape de bullage à l'Ar pendant 20 minutes peut cependant réactiver le phénomène de racémisation, la réaction sera alors poursuivie sous atmosphère d'Ar.

Expérience de dédoublement cinétique dynamique



Mode opératoire général :

Dans un Schlenk flambé, on introduit le $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})]_2$ (0,015 g ; 0,025 mmol ; 0,0025 éq.) et le ligand **193** (0,009 g ; 0,05 mmol ; 0,05 éq.), suivi de la lipase SP-435 (0,040 g ; soit environ 2 unités / mg) immobilisée sur résine acrylique. Le Na_2CO_3 (0,106 g ; 1 mmol, 1 éq.) et le TEMPO (0,023 g ; 0,15 mmol) sont finalement ajoutés. Trois cycles vide-Ar sont réalisés, et le Schlenk est laissé sous atmosphère inerte. 3 mL de toluène distillé sont ajoutés au milieu, et celui est placé à 70 °C. Le *rac*-phényléthanol (120 μL , 1 mmol, 1 éq.) dégazé est ajouté ; le milieu est laissé 15 minutes sous agitation avant addition de l'acétate d'isopropényle (330 μL , 3 mmol). L'état d'avancement est vérifié par GC.

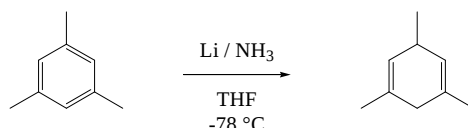
Analyse GC : isotherme 140 °C, flux constant = 1,2 mL/minute.

acétophénone : 2,55 min ; (S)-phényléthylacétate : 2,91 min ; (R)-phényléthylacétate 3,10 min (R)-phényléthanol : 3,90 min ; (S)-phényléthanol 4,07 min

work-up : NH_4Cl sat., suivi de l'addition d' Et_2O ; filtration sur silice avant passage en GC

Variations : Le ligand et le temps réactionnel sont variables.

Synthèse du 1,3,5-triméthylcyclohexa-1,4-diène



Mode opératoire :

Dans un ballon tricol sous Ar, on condense 220 mL d' NH_3 . Le lithium métallique (2,92 g ; 4 éq.) est alors ajouté doucement. A cette solution bleue est ajoutée un mélange de 2,4,6 triméthylbenzène (14.46 mL ; 100 mmol ; 1 éq.) et de *tert*-butanol (27,5 mL ; 2,8 éq.) dans 30 mL de THF fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h. On ajoute alors 25 mL de MeOH précautionneusement, suivis de 25 mL d'eau. On procède ensuite à une extraction par 3 X 50 mL d' Et_2O . Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4 . Le 1,3,5-triméthylcyclohexa-1,4-diène est récupéré à la suite d'une distillation (148-150 $^\circ\text{C}$ / P atm).

Formule brute : C_9H_{14}

FW : 122,21

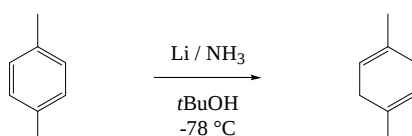
Rdt : 34 % (90 % pur)

Aspect physique : liquide incolore

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1,00 (d, $J = 7,2\text{ Hz}$, 3 H, CH_3) ; 1,68 (s, 6 H, CH_3 vinyl) ; 2,42 (d, $J = 7,2\text{ Hz}$, 2 H, CH_2) ; 2,73 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$) ; 5,31 (s, 2 H, CH vinyl)

RN : 4074-23-1

Synthèse du 1,4-triméthylcyclohexa-1,4-diène



Mode opératoire :

Idem 1,3,5-triméthylcyclohexa-1,4-diène, avec 150 mL d' NH_3 et le 1,4-diméthylbenzène (12,75 mL ; 100 mmol ; 1 éq.)

Formule brute : C_8H_{12}

FW : 108,18

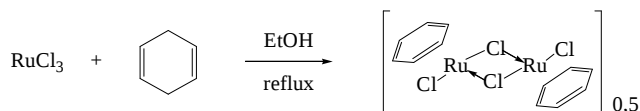
Rdt : 36 % (87 % pur)

Aspect physique : liquide incolore

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 1,67 (s, 6 H, CH_3) ; 2,56 (s, 4 H, CH_2) ; 5,40 (m, 2 H, CH vinyl)

RN : 4074-22-0

Synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (benzène)chlororuthénium II] M2



Mode opératoire :

Dans un ballon sous Ar, on place le RuCl_3 (40,53 % Ru) hydraté (0,25 g ; 1 mmol ; 1 éq.) suivi de 8 mL d'EtOH. On ajoute alors le 1,4 cyclohexadiène (0,975 mL, 10 éq.) et on porte le mélange à reflux pendant 4 h. Un précipité brun se forme, que l'on récupère par filtration. Le précipité est alors séché et le complexe de Ru(II) est récupéré.

Formule brute : $C_{12}H_{12}Cl_4Ru_2$

FW : 500,17

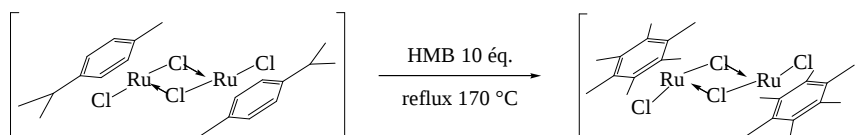
Rdt : 92 %

Aspect physique : poudre brune

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 5,96 (s, 6 H, CH arom)

RN : 676124-88-2

Synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (hexaméthylbenzène)chlororuthénium II] M3



Mode opératoire :

On place dans un ballon sous Ar le $[RuCl_2(p\text{-cym})]_2$ (0,80 g ; 1,3 mmol ; 1 éq.) et l'hexaméthylbenzène (8 g, 37 éq.) Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à fusion du l'hexaméthylbenzène ($mp = 167\text{-}168\text{ }^\circ C$) et laissé pendant deux heures sous agitation dans ces conditions. On laisse ensuite refroidir le mélange. Afin d'enlever l'excès d'hexaméthylbenzène on place le brut réactionnel sous agitation pendant 1 h dans 50 mL de *n*-hexane chaud, on procède alors à une filtration. On aura pris soin de chauffer antérieurement à cette opération la verrerie destinée à la filtration. L'opération de lavage à chaud dans le *n*-hexane est répétée trois fois. Le solide microcristallin rouge-ocre est séché sous vide pour donner le produit désiré.

Formule brute : $C_{24}H_{36}Cl_4Ru_2$

FW : 668,50

Rdt : 49 % (pureté 98 %)

Aspect physique : poudre rouge-ocre

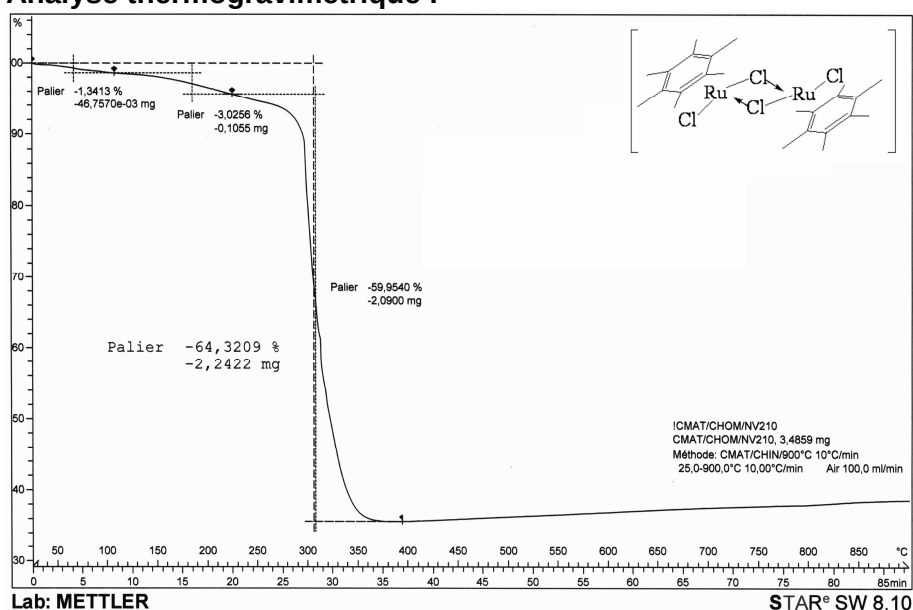
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.02 (s, 18 H, CH_3 arom)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 16,05 CH_3 ; 89.73 C arom

Analyse élémentaire : % calculés : C 43,12 H 5,42 Cl 21,21

% mesurés : C 42,33 H 5,22 Cl 21,54

Analyse thermogravimétrique :



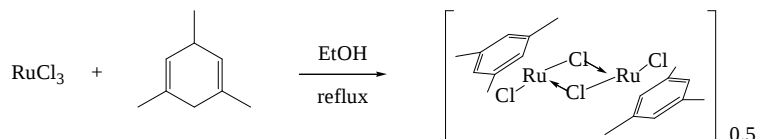
Palier 1 : -1,34 % ; perte d'eau

Palier Total : - 64,32 % ($\rightarrow$ correction de perte H_2O : -63,83 %) ; perte des ligands simultanée à l'oxydation de Ru(II) en Ru(III) sous forme de Ru_2O_3 majoritaire:

Ru_2O_3 : % massique résiduel théorique : 37,41 %

% massique résiduel calculé : 36,16 %

RN : 676124-80-4

Synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (mésitylène)chlororuthénium II]**Mode opératoire :**

Idem que pour la synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (benzène)chlororuthénium II] avec les modifications suivantes : RuCl_3 (40,53 % Ru) hydraté (0,55 g ; 2,2 mmol ; 1 éq.) suivi de 25 mL d'EtOH. Ajout du 1,3,5-triméthylcyclohexa-1,4-diène (10 éq.). Reflux pendant 16 h. Formation d'un précipité ocre.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$

FW : 584,34

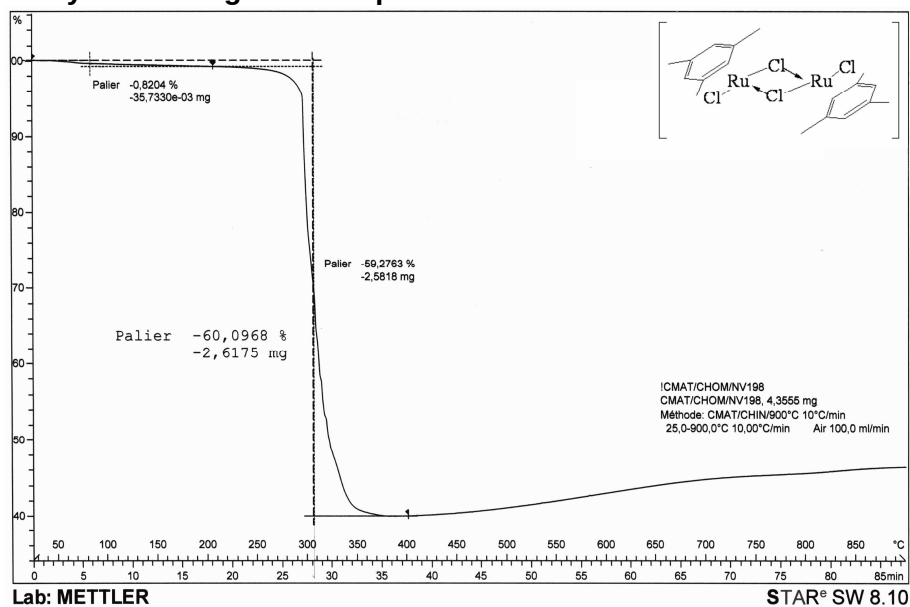
Rdt : 86 %

Aspect physique : poudre ocre

RMN ^1H (300 MHz, DMSO D_6): 2,13 (s, 9 H, CH_3) ; 5,45 (s, 3 H, CH arom)

Analyse élémentaire : % calculés : C 36,99 H 4,13 Cl 24,26

% mesurés : C 35,91 H 4,06 Cl 23,87

Analyse thermogravimétrique :

Palier 1 : -0,82 % ; perte d'eau

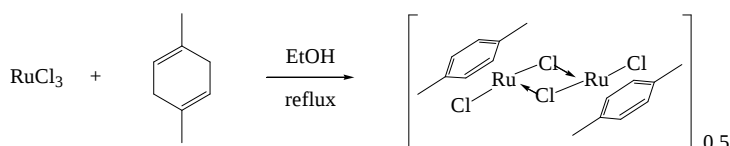
Palier Total : - 60,09 % (→ correction de perte H₂O : -59,76 %) ; perte des ligands simultanée à l'oxydation de Ru(II) en Ru(III) sous forme de Ru₂O₃ majoritaire:

Ru₂O₃ : % massique résiduel théorique : 42,80 %

% massique résiduel calculé : 40,23 %

RN : 52462-31-4

Synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (*para*-xylène)chlororuthénium II] M4



Mode opératoire :

Idem que pour la synthèse du di- μ -chloro-bis[η^6 (benzène)chlororuthénium II] avec les modifications suivantes : RuCl_3 (40,53 % Ru) hydraté (0,55 g ; 2,2 mmol ; 1 éq.) suivi de 25 mL d'EtOH. Ajout du 1,4-diméthylcyclohexa-1,4-diène (10 éq.). Reflux pendant 24 h. La solution est laissée au repos pendant 1 h à t.a. et filtrée. Le précipité noir est lavé (3 x 10 mL EtOH). Les eaux-mères sont récupérées et placées sous agitation à t.a. pendant 2 jours. Un précipité se forme, qui est filtré. Le solide ocre est récupéré.

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$

FW : 556,28

Rdt : 9 %

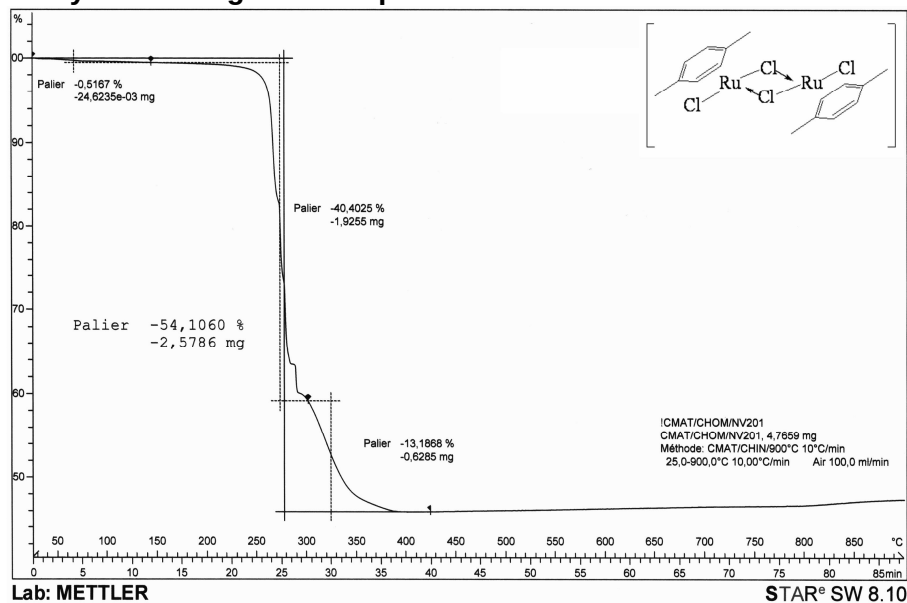
Aspect physique : poudre ocre

RMN ^1H (300 MHz, DMSO D_6): 2,08 (s, 6 H, CH_3) ; 5,75 (s, 3 H, CH arom)

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO D_6): 17,73 (CH_3) ; 87,21 (CH) ; 98,70 (C quater)

Analyse élémentaire : % calculés : C 33,54 H 3,62 Cl 25,49

% mesurés : C 33,84 H 3,55 Cl 26,92

Analyse thermogravimétrique :

Palier 1 : -0,5167 % ; perte d'eau

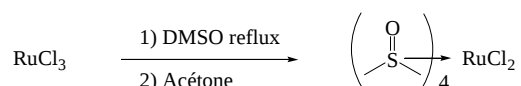
Palier Total : - 54,10 % ($\rightarrow$ correction de perte H_2O : -53,86 %) ; perte des ligands simultanée à l'oxydation de Ru(II) en Ru(III) sous forme de Ru_2O_3 majoritaire:

Ru_2O_3 : % massique résiduel théorique : 44,96 %

% massique résiduel calculé : 46,13 %

RN : 52462-28-9

Synthèse du dichlorotétrakis(diméthylsulfoxyde) chlororuthénium II] M5



Mode opératoire :

Dans un ballon, on dissout le RuCl_3 (40,53 % Ru) hydraté (0,34 g ; 1,4 mmol ; 1 éq.) dans le diméthylsulfoxyde (1 éq.). Le mélange est placé à reflux pendant 5 minutes et la solution vire de rouge à orange. On évapore les $\frac{3}{4}$ du volume de la solution. De l'acétone est ensuite ajoutée jusqu'à précipitation complète du produit de réaction. On filtre ensuite la solution pour récolter le précipité jaune formé, que l'on prend soin de laver à l'acétone et à l' Et_2O . Le précipité est finalement séché sous vide.

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ru}$

FW : 484,49

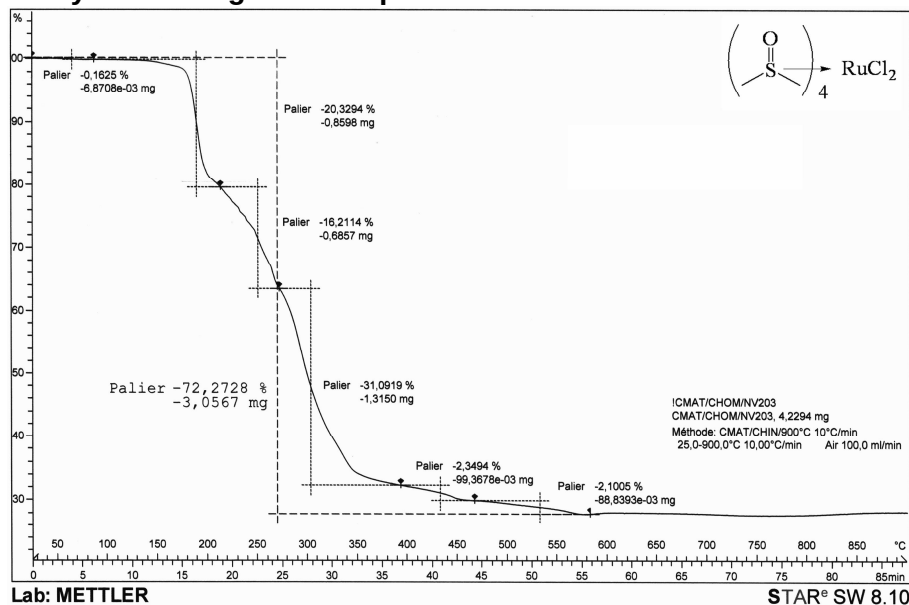
Rdt : 78 %

Aspect physique : poudre jaune

Analyse élémentaire : % calculés : C 19,83 H 4,99 Cl 14,63 S 26,46

% mesurés : C 19,93 H 5,07 Cl 15,12 S 25,90

Analyse thermogravimétrique :



Palier 1 : -0,1625 % ; perte d'eau

Palier Total : - 72,27 % (→ correction de perte H₂O : -72,23 %) ; perte des ligands simultanée à l'oxydation de Ru(II) en Ru(III) sous forme de Ru₂O₃ majoritaire:

Ru₂O₃ : % massique résiduel théorique : 25,81 %

% massique résiduel calculé : 27,76 %

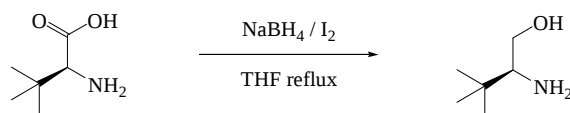
Perte de molécules de DMSO (- 16,12 %) simultanée à la perte de Cl⁻ (-7,31 %) et au début de l'oxydation :

Palier 2 : - 20,33 % → correction de perte H₂O : -20,20 % : - 1 DMSO

Palier 3 ; - 16,21 % → correction de perte H₂O : -16,07 % : - 1 DMSO

Palier 4 : - 31,09 % → correction de perte H₂O : -30,98 % : - 2 DMSO

Synthèse du (S)-2-amino-3,3-diméthylbutan-1-ol (L-*tert*-leucinol) A9



Mode opératoire :

Dans un ballon sous atmosphère inerte, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule d'addition à pression constante, on place le NaBH_4 (1,081 g ; 28,58 mmol, 2,5 éq.) et 30 mL de THF fraîchement distillé. On ajoute ensuite la L-*tert*-leucine (1,5 g ; 11,43 mmol ; 1 éq.) en une portion. Le ballon est alors refroidi à 0 °C. L'iode est placé directement dans l'ampoule d'addition (2,90 g ; 11,43 mmol, 1 éq.) et afin de solubiliser l'iode, on ajoute du THF dans cette ampoule (7,5 mL). On procède ensuite à l'addition de cette solution d'iode, goutte à goutte, ce qui entraîne un vigoureux dégagement d'hydrogène. Dès lors que l'addition est complète et le dégagement gazeux arrêté, le milieu réactionnel est mis sous reflux pendant 18 h. avant d'être refroidi à t.a. On ajoute alors du MeOH prudemment jusqu'à ce que la solution devienne claire. Après 30 minutes d'agitation, le solvant est évaporé, laissant une pâte blanche, laquelle est dissoute par 10 mL de KOH 20 %. La solution est à nouveau agitée pendant 4 h, et extraite par 3 X 10 mL de CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 et évaporées afin de donner un semi-solide qui sera distillé au four à boules.

Rdt : 80 %

Aspect physique : solide blanc

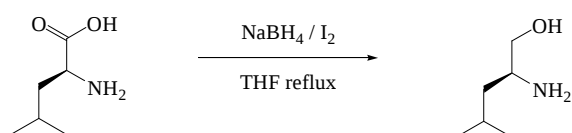
RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : 0,89 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 1,87 (bs, 3 H, NH_2 + OH) ; 2,50 (dd, $J_1 = 8,7$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,20 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, CHNH_2) ; 3,71 (dd, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 1 H, CH_2)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : 26,36 (3 x CH_3) ; 33,37 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 61,89 (CH-NH_2) ; 62,46 ($\text{CH}_2\text{-OH}$)

M.S. (APCI) : 118,09 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 82,68 (- NH_2 , - OH) ; 55,21 (-($\text{CH}_2\text{-CH}$))

RN : 112245-13-3

Synthèse du (S)-2-amino-4-méthylpentan-1-ol (L-leucinol) A2



Mode opératoire :

Idem synthèse du (S)-2-amino-3,3-diméthylbutan-1-ol (L-*tert*-leucinol) ;
quantité de l-leucine engagée = 19,0 mmol (1 éq.)

Rdt : 50 %

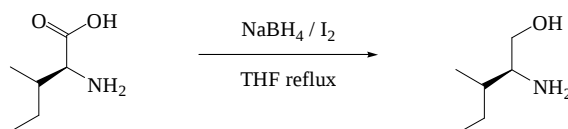
Aspect physique : solide blanc

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : 0,90 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,93 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,19 (ddd $\rightarrow$ dt, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 31,5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2$) ; 1,70 (hept, $J = 6,6$ Hz, 1 H, $\text{CH-(CH}_3)_2$) ; 1,89 (bs, 3 H, $\text{NH}_2 + \text{OH}$) ; 2,91 (m, 1 H, CH-NH_2) ; 3,22 (dd, $J_1 = 10,5$ Hz, $J_2 = 8$ Hz, 1 H, CH_2OH) ; 3,56 (dd, $J_1 = 10,5$ Hz, $J_2 = 3,8$ Hz, 1 H, CH_2OH)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : 22,18 (CH_3) ; 23,26 (CH_3) ; 24,63 ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$) ; 41,76 (CH_2) ; 45,77 (CH-NH_2) ; 63,65 ($\text{CH}_2\text{-OH}$)

M.S. (APCI) : 118,15 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 83,10 (- NH_2 , - OH) ; 55,29 (-($\text{CH}_2\text{-CH}$))

RN : 7533-40-6

Synthèse du (S)-2-amino-3-méthylpentan-1-ol (L-iso-leucinol) A4**Mode opératoire :**

Idem synthèse du (S)-2-amino-3,3-diméthylbutan-1-ol (L-*tert*-leucinol) ;
quantité engagée de l-isoleucine = 22,4 mmol (1 éq.)

Rdt : 81 %

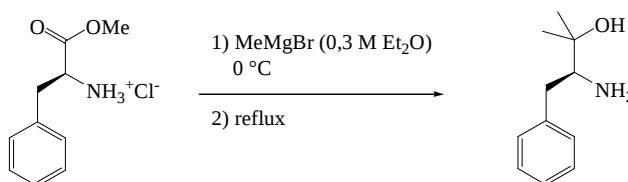
Aspect physique : cristaux blancs

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,89 (d, $J = 7,4$ Hz, 3 H, CH₃ en δ NH₂) ; 0,92 (d, $J = 7,4$ Hz, 3 H, CH₃ en γ NH₂) ; 1,33 (m, 1 H, CH₂ en γ NH₂) ; 1,52 (m, 1 H, CH-CH-NH₂) ; 1,65 (bs, 3 H, NH₂ + OH) ; 2,63 (m, 1 H, CH-NH₂) ; 3,27 (dd, $J_1 = 10,4$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, 1 H, CH₂OH) ; 3,64 (dd, $J_1 = 10,4$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1 H, CH₂OH)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) : 11,43 (CH₃) ; 15,23 (CH₃) ; 25,46 (CH₂-CH₃) ; 36,68 (CH-CH₃) ; 57,16 (CH-NH₂) ; 64,43 (CH₂-OH)

M.S. (APCI) : 118,129 [M+H]⁺ ; 83,41 (- NH₂, - OH) ; 55,54 (-(CH₂-CH))

RN : 248279-49-4

Synthèse du (S)-2-amino-3-méthyl-4-phénylbutan-2-ol**Mode opératoire :**

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'Ar, on place le MeMgBr (5 éq.), et le ballon est ensuite refroidi à 0 °C. Le chlorure de (S)-1-méthoxy-1-oxo-3-phénylpropan-2-ammonium (1 éq.) est ensuite ajouté par

petites portions, ainsi que 20 mL supplémentaires d'éther sec. Le mélange est placé sous agitation à reflux pendant une nuit, et ensuite hydrolysé par une solution de $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$. On procède alors à une extraction au CH_2Cl_2 (3 x 25 mL), les phases organiques sont rassemblées, séchées sur Na_2SO_4 , et évaporées. L'huile incolore est laissée à cristalliser.

Rdt : 82 %

Aspect physique : solide blanc

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,20 (s, 3 H, CH_3) ; 1,29 (s, 3 H, CH_3) ; 2,28 (dd, $J_1 = 13,8$ Hz, $J_2 = 11,2$ Hz, 1 H, CH_2) ; 2,82 (dd, $J_1 = 11,2$ Hz, $J_2 = 2,8$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,03 (dd, $J_1 = 13,5$ Hz, $J_2 = 2,6$ Hz, 1 H, CH-NH_2) ; 7,25 (m, 5 H, H arom)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : 23,95 (CH_3) ; 27,34 (CH_3) ; 39,27 (CH_2) ; 61,26 (CH-NH_2) ; 71,52 (C-OH) ; 126,50 (CH arom para) ; 128,75 (2 x CH arom) ; 129,22 (2 x CH arom) ; 139,97 (C arom)

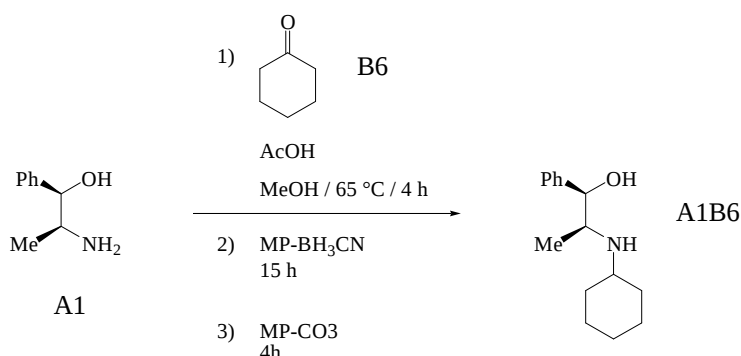
M.S. (APCI) : 179,94 $[\text{M}+\text{H}]^+$

P.F. : 121 °C

RN : 170918-41-9

Synthèse des ligands de type AxBy

Exemple de A1B6 :



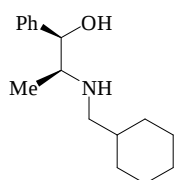
Mode opératoire général :

Dans un ballon de 10 mL, on place A1 (0,032 g ; 0,2 mmol ; 1 éq.) suivi de 2 mL de MeOH. On ajoute alors B6 (0,022 mL ; 0,2 mmol ; 1 éq.) ainsi que de l'AcOH glacial (0,012 mL ; 0,2 mmol ; 1 éq.). La réaction est portée à reflux pendant 4 h. On ajoute alors MP-BH₃CN (1,5 éq.), on continue le reflux pendant 15 h avec une agitation occasionnelle. On procède finalement à l'addition de MP-CO₃ (1,1 éq.), avant de poursuivre sous ces mêmes conditions pendant encore 4 h. Le mélange réactionnel est filtré, et les réactifs supportés sur résines sont lavés par 3 mL d'un mélange MeOH/CH₂Cl₂ : 50/50. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est analysé par RMN ¹H.

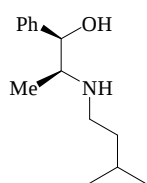
Formule brute : C₁₅H₂₃NO

FW : 233,35

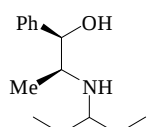
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,78 (d, *J* = 6,6 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,22 (m, 4 H, CH₂ cyclohex) ; 1,62 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 1,71 (m, 2 H, CH₂ cyclohex) ; 1,89 (m, 2 H, CH₂ cyclohex) ; 2,56 (m, 1 H, cyclohex-CH-NH) ; 3,08 (m, 1 H, H en α CH₃) ; 3,95 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,66 (d, *J* = 4 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,31 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B3**Formule brute :** $C_{15}H_{23}NO$ **FW :** 233,35**Pureté :** 92 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,81 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,91 (m, 2 H, CH_2 cyclohex) ; 1,20 (m, 3 H, CH_2 cyclohex) ; 1,44 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 1,74 (m, 5 H, CH_2 cyclohex) ; 2,50 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 6,8$ Hz, 1 H, CH_2-NH) ; 2,59 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz, 1 H, CH_2-NH) ; 2,89 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,11 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,77 (d, $J = 3,8$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,28 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B4**Formule brute :** $C_{14}H_{23}NO$ **FW :** 213,34**Pureté :** 61 %

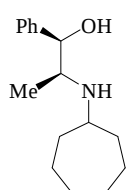
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (m, 9 H, 3 CH_3) ; 1,38 (m, 2 H, CH_2) ; 1,65 (hep, $J = 6,5$ Hz, 1 H, H en α des 2 CH_3) ; 2,73 (m, 2 H, CH_2-NH) ; 2,94 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,26 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,80 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,30 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B7**Formule brute :** $C_{14}H_{23}NO$ **FW :** 213,34**Pureté :** 61 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (m, 6H, 2 CH_3) ; 1,49 (m, 4 H, CH_2) ; 2,56 (pent, $J = 5,9$ Hz, 1 H, CH-NH) ; 3,04 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,30 (bs,

2 H, NH + OH) ; 4,74 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,32 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B8



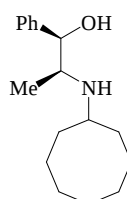
Formule brute : $C_{16}H_{25}NO$

FW : 247,38

Pureté : 79 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,86 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,54 (m, 8 H, CH_2) ; 1,67 (m, 2 H, CH_2) ; 1,92 (m, 2 H, CH_2) ; 2,89 (m, $J = 4,4$ Hz, 1 H, cyclohep-CH-NH) ; 3,12 (m, 1 H, H en α CH_3) ; 3,42 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,87 (d, $J = 3,5$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,32 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B9



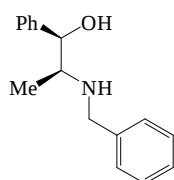
Formule brute : $C_{17}H_{27}NO$

FW : 261,40

Pureté : 69 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,62 (m, 14 H, CH_2) ; 2,95 (m, 1 H, cyclooct-CH-NH) ; 3,10 (m, 1 H, H en α CH_3) ; 3,79 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,89 (d, $J = 3,5$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,32 (m, 10 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B11



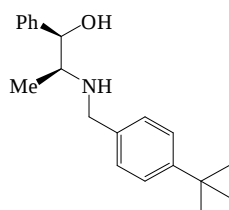
Formule brute : $C_{16}H_{19}NO$

FW : 241,33

Pureté : 78 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,87 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 3,01 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,48 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,89 (s, 2 H, CH_2) ; 4,83 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,29 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B12



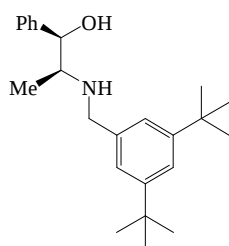
Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}$

FW : 297,43

Pureté : 76 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,87 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,31 (s, 9 H, 3 CH_3) ; 3,01 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,66 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,86 (s, 2 H, CH_2) ; 4,85 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,26 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B13



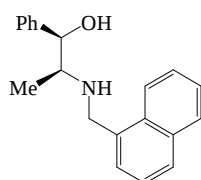
Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}$

FW : 353,54

Pureté : 76 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,88 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,30 (s, 9 H, 3 CH_3) ; 1,34 (s, 9 H, 3 CH_3) ; 3,02 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,26 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,89 (s, 2 H, CH_2) ; 4,86 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,23 (m, 8 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B14



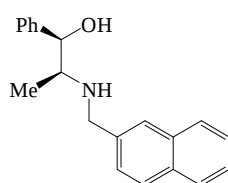
Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}$

FW : 291,35

Pureté : 96 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,90 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,98 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,10 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 4,30 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,35 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,86 (d, $J = 3,9$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,32 (m, 5 H, H arom) ; 7,49 (m, 4 H, H arom) ; 7,82 (dd, $J_1 = 24,2$ Hz, $J_2 = 9,5$ Hz, 2 H, CH_2) ; 8,09 (d, $J_1 = 9$ Hz, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B15



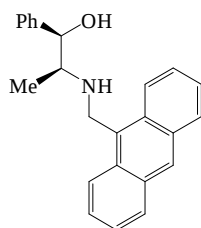
Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}$

FW : 291,35

Pureté : 75 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,90 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,94 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,05 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 4,05 (s, 2 H, CH_2) ; 4,85 (d, $J = 3,9$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,30 (m, 5 H, H arom) ; 7,46 (m, 3 H, H arom) ; 7,81 (m, 4 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B16

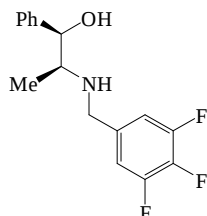


Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}$

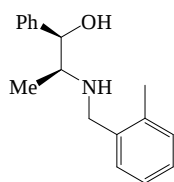
FW : 341,45

Pureté : 91 %

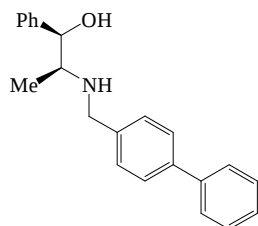
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,93 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 3,05 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,25 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 4,80 (s, 2 H, CH_2) ; 4,97 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,24 (m, 1 H, H arom) ; 7,31 (d, $J = 4,3$ Hz, 4 H, H arom) ; 7,51 (m, 4 H, H arom) ; 7,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 2 H, H arom) ; 8,27 (d, $J = 8,9$ Hz, 2 H, H arom) ; 8,40 (s, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B17**Formule brute :** $C_{16}H_{16}F_3NO$ **FW :** 295,3**Pureté :** 91 %

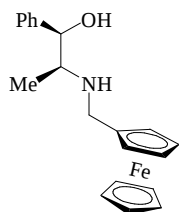
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,91 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,60 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,93 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,75 (d, $J = 14,1$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,83 (d, $J = 14,1$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,72 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 6,94 (m, 2 H, H arom) ; 7,29 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B18**Formule brute :** $C_{17}H_{21}NO$ **FW :** 255,35**Pureté :** 88 %

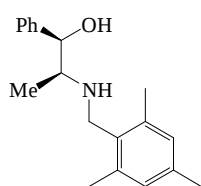
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,35 (s, 3 H, CH_3 arom) ; 2,98 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,02 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,86 (s, 2 H, CH_2) ; 4,82 (d, $J = 3,8$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,23 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B19**Formule brute :** $C_{22}H_{23}NO$ **FW :** 317,42**Pureté :** 78 %

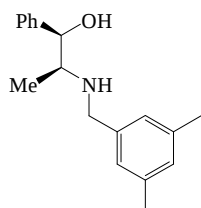
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,90 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 4,03 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,49 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,93 (s, 2 H, CH_2) ; 4,86 (d, $J = 3,8$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 7,41 (m, 13 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B20**Formule brute :** $C_{20}H_{23}FeNO$ **FW :** 349,25**Pureté :** 100 %

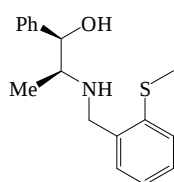
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (d, $J = 5,9$ Hz, 3 H, CH_3) ; 3,03 (bs, 2 H, NH) ; 3,29 (d, $J = 9,3$ Hz, 1 H, H en α CH_3) ; 3,64 (bs, 2 H, CH_2) ; 4,09 (s, 5 H, cp) ; 4,13 (m, 5 H, cp + H en α CH_3) ; 4,83 (bs, 1 H, H en α OH) ; 7,32 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B21**Formule brute :** $C_{19}H_{25}NO$ **FW :** 283,41**Pureté :** 100 %

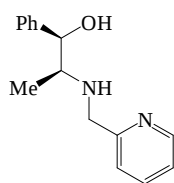
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,25 (s, 3 H, CH_3 arom) ; 2,35 (s, 6 H, CH_3 arom) ; 2,96 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,05 (m, 1 H, H en α CH_3) ; 3,85 (s, 2 H, CH_2) ; 4,85 (d, $J = 3,9$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 6,86 (s, 2 H, H arom) ; 7,28 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B22**Formule brute :** $C_{18}H_{23}NO$ **FW :** 269,38**Pureté :** 76 %

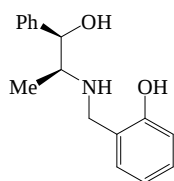
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,87 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,30 (s, 6 H, CH_3 arom) ; 2,99 (m, 1 H, H en α CH_3) ; 3,37 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,80 (s, 2 H, CH_2) ; 4,83 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 6,91 (s, 1 H, H arom) ; 6,93 (s, 2 H, H arom) ; 7,23 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B25**Formule brute :** C₁₇H₂₁NOS**FW :** 287,42**Pureté :** 90 %

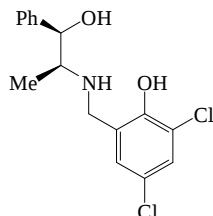
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,87 (d, *J* = 6,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 2,47 (s, 3 H, Ar-S-CH₃) ; 2,68 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,97 (m, 1 H, H en α CH₃) ; 3,95 (s, 2 H, CH₂) ; 4,84 (d, *J* = 3,7 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,21 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B26**Formule brute :** C₁₅H₁₈N₂O**FW :** 242,32**Pureté :** 87 %

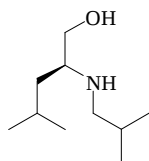
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,89 (d, *J* = 6,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 2,99 (m, 1 H, H en α CH₃) ; 3,45 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,01 (d, *J* = 14,7 Hz, 1 H, CH₂) ; 4,08 (d, *J* = 14,7 Hz, 1 H, CH₂) ; 4,93 (d, *J* = 3,7 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,23 (m, 7 H, H arom) ; 7,64 (m, 1 H, H arom) ; 8,53 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B27**Formule brute :** C₁₆H₁₉NO₂**FW :** 257,33**Pureté :** 89 %

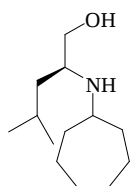
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,02 (d, *J* = 6,6 Hz, 3 H, CH₃) ; 3,04 (m, 1 H, H en α CH₃) ; 3,99 (d, *J* = 13,7 Hz, 1 H, CH₂) ; 4,12 (d, *J* = 13,7 Hz, 1 H, CH₂) ; 4,93 (d, *J* = 3,4 Hz, 1 H, H en α OH) ; 6,13 (bs, 3 H, NH + OH + OH arom) ; 7,03 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A1B29**Formule brute :** $C_{16}H_{17}Cl_2NO_2$ **FW :** 326,22**Pureté :** 76 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 1,03 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 3,01 (m, 1 H, H en αCH_3) ; 3,97 (d, $J = 14,3$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,07 (d, $J = 14,3$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,91 (d, $J = 3,7$ Hz, 1 H, H en αOH) ; 5,52 (bs, 3 H, NH + OH + OH arom) ; 7,36 (m, 7 H, H arom)

Synthèse du ligand A2B2**Formule brute :** $C_{10}H_{23}NO$ **FW :** 173,3**Pureté :** 66 %

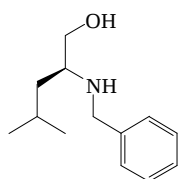
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,93 (m, 12 H, CH_3) ; 1,35 (m, $J = 6,3$ Hz, 2 H, $-CH_2-CH(CH_3)_2$) ; 1,66 (hept, $J = 6,5$ Hz, 1 H, $-CH(CH_3)_2$) ; 1,82 (hept, $J = 6,7$ Hz, 1 H, $-CH(CH_3)_2$) ; 2,45 (dd, $J_1 = 11,6$ Hz, $J_2 = 6,7$ Hz, 1 H, CH_2 en αNH) ; 2,59 (dd, $J_1 = 11,6$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, 1 H, CH_2 en αNH) ; 2,80 (m, 1 H, $-CH-NH$) ; 3,37 (dd, $J_1 = 11,1$ Hz, $J_2 = 6,9$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 3,69 (dd, $J_1 = 11,2$ Hz, $J_2 = 3,8$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 4,42 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A2B8**Formule brute :** $C_{17}H_{27}NO$ **FW :** 231,36**Pureté :** 85 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,90 (2d $\rightarrow$ t, $J = 6,2$ Hz, 6 H, $-CH(CH_3)_2$) ; 1,40 (m, 13 H, cyclohept + $-CH(CH_3)_2$) ; 1,89 (m, 3 H, CH en αNH + $-CH_2-CH(CH_3)_2$) ; 2,88 (m, $J = 4,14$ Hz, 1 H, $i-Bu-CH-NH$) ; 3,37 (dd, $J_1 = 11,4$

Hz, $J_2 = 6,8$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,68 (dd, $J_1 = 11,4$ Hz, $J_2 = 3,7$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,32 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A2B11



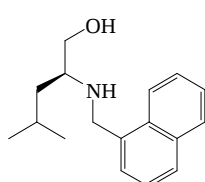
Formule brute : C₁₃H₂₁NO

FW : 207,31

Pureté : 71 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,89 (m, 6 H, -CH(CH₃)₂) ; 1,21 (m, 2 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,63 (m, $J = 6,6$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂) ; 2,78 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,20 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,32 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,68 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,79 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,85 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,28 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A2B14

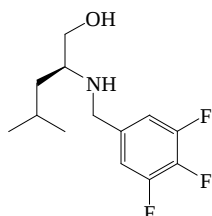


Formule brute : C₁₇H₂₃NO

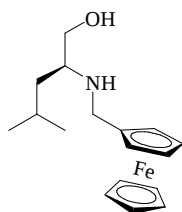
FW : 257,37

Pureté : 78 %

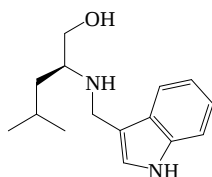
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,93 (m, (m, 6 H, -CH(CH₃)₂) ; 1,29 (m, 1 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,45 (m, 1 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,62 (hept, $J = 7$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂) ; 2,55 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,86 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,31 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 6,1$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,72 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,23 (s, 2 H, en α NH) ; 7,45 (m, 4 H, H arom) ; 7,81 (m, 2 H, H arom) ; 8,10 (d, $J = 8,3$ Hz, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A2B17**Formule brute :** $C_{13}H_{18}F_3NO$ **FW :** 261,28**Pureté :** 77 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,90 (dd, $J_1 = 6,6$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 6 H, -CH(CH₃)₂) ; 1,24 (m, 1 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,35 (m, 1 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,63 (hept, $J = 6,7$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂) ; 2,71 (m, 1 H, CH en α NH) ; 2,83 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,31 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 6,3$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,65 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,69 (d, $J = 13,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,79 (d, $J = 13,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 6,95 (m, 2 H, H arom)

Synthèse du ligand A2B20**Formule brute :** $C_{17}H_{25}FeNO$ **FW :** 315,23**Pureté :** 79 %

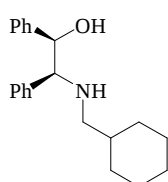
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,89 (m, 6 H, CH(CH₃)₂) ; 1,33 (m, 2 H, -CH₂-CH(CH₃)₂) ; 1,62 (hept, $J = 6,5$ Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂) ; 2,71 (bs, 1 H, CH en α NH) ; 3,28 (bs, 3 H, NH + OH + CH₂ en α OH) ; 3,54 (d, $J = 13,0$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,54 (d, $J = 13,0$ Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,61 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 3,5$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,13 (m, 4 H, Cp) ; 4,14 (s, 5 H, Cp)

Synthèse du ligand A2B23**Formule brute :** $C_{15}H_{22}N_2O$ **FW :** 246,35

Pureté : 75 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,88 (d, $J = 5,5$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 0,90 (d, $J = 5,6$ Hz, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,33 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,65 (hept, $J = 6,7$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,78 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,31 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,37 (dd, $J_1 = 11,1$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,66 (dd, $J_1 = 11,1$ Hz, $J_2 = 3,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,92 (d, $J = 14,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,00 (d, $J = 14,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,21 (m, 3 H, H arom) ; 7,49 (dt, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,54 (dm, $J = 5,6$ Hz, 1 H, H vinyl)

Synthèse du ligand A3B3



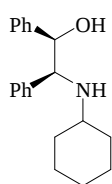
Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$

FW : 309,45

Pureté : 63 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,82 (m, 2 H, CH_2 cyclohex) ; 1,22 (m, 3 H, CH_2 cyclohex) ; 1,43 (m, 2 H, CH_2 cyclohex) ; 1,64 (bs, 4 H, CH_2 cyclohex) ; 2,35 (d, $J = 6,3$ Hz, 2 H, CH_2 en α NH) ; 3,17 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,88 (d, $J = 5,1$ Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,94 (d, $J = 5,1$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,15 (m, 10 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B6

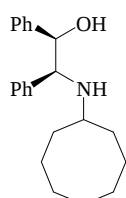


Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$

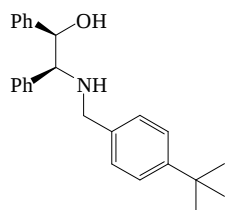
FW : 295,42

Pureté : 100 %

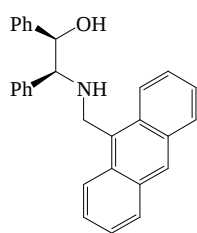
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,05 (m, 5 H, CH_2 cyclohex) ; 1,61 (m, 4 H, CH_2 cyclohex) ; 1,90 (m, 1 H, CH_2 cyclohex) ; 2,33 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 3,47 (s, 1 H, OH) ; 4,11 (d, $J = 5,4$ Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,78 (d, $J = 5,4$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,01 (m, 4 H, H arom) ; 7,20 (m, 6 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B9**Formule brute :** C₂₂H₂₉NO**FW :** 323,45**Pureté :** 100 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,44 (m, 15 H, CH₂ cyclooct + CH cyclooct) ; 2,53 (m, 1 H, NH) ; 3,54 (s, 1 H, OH) ; 4,05 (d, *J* = 5,3 Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,81 (d, *J* = 5,3 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,03 (m, 3 H, H arom) ; 7,19 (m, 7 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B12**Formule brute :** C₂₅H₂₉NO**FW :** 359,50**Pureté :** 91 %

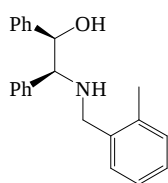
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,31 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 2,20 (bs, 1 H, NH) ; 3,47 (s, 1 H, OH) ; 3,53 (d, *J* = 13,2 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,67 (d, *J* = 13,2 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,96 (d, *J* = 5,9 Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,83 (d, *J* = 5,9 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,21 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B16**Formule brute :** C₂₉H₂₅NO**FW :** 403,51**Pureté :** 94 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,44 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,13 (d, *J* = 6,3 Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,48 (d, *J* = 12,4 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,59 (d, *J* =

12,4 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,80 (d, J = 6,3 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,24 (m, 16 H, H arom) ; 7,96 (m, 3 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B18



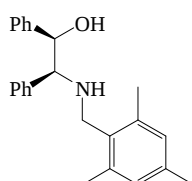
Formule brute : C₂₂H₂₃NO

FW : 317,42

Pureté : 90 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,12 (s, 3 H, CH₃) ; 2,23 (bs, 1 H, NH) ; 3,52 (d, J = 13,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,64 (d, J = 13,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,92 (d, J = 6,1 Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,72 (d, J = 6,2 Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,18 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B21



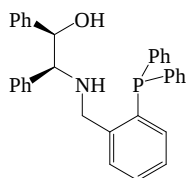
Formule brute : C₂₄H₂₇NO

FW : 345,48

Pureté : 100 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,09 (s, 6 H, CH₃ arom) ; 2,21 (s, 3 H, CH₃ arom) ; 2,30 (bs, 1 H, NH) ; 3,49 (d, J = 11,6 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,56 (d, J = 11,6 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,91 (d, J = 6,4 Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,73 (d, J = 6,5 Hz, 1 H, H en α OH) ; 6,77 (s, 2 H, Harom mésityl) ; 7,21 (m, 10 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B24



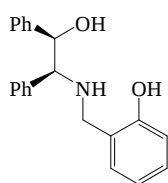
Formule brute : C₃₃H₃₀NOP

FW : 487,57

Pureté : 62 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 3,29 (bs, 1 H, NH) ; 3,86 (d, $J = 3,9$ Hz, 1 H, H en α NH) ; 3,81 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,06 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 5,02 (d, $J = 3,8$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 5,27 (s, 1 H, OH) ; 7,25 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B27



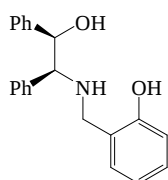
Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$

FW : 319,4

Pureté : 77 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 3,57 (d, $J = 13,7$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,83 (d, $J = 13,7$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,91 (d, $J = 6,4$ Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,93 (bs, 3 H, NH + OH + OH arom) ; 4,94 (d, $J = 6,4$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 6,75 (m, 4 H, H arom) ; 7,27 (m, 10 H, H arom)

Synthèse du ligand A3B30



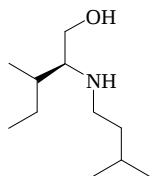
Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$

FW : 319,4

Pureté : 70 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 3,37 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,73 (d, $J = 14,3$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,87 (d, $J = 14,3$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,98 (d, $J = 5,8$ Hz, 1 H, H en α NH) ; 4,80 (d, $J = 5,8$ Hz, 1 H, H en α OH) ; 7,10 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A4B4



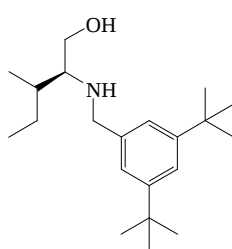
Formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NO}$

FW : 187,32

Pureté : 70 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,91 (m, 12 H, 4 CH_3) ; 1,45 (m, 6 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + -\text{CH}_2(\text{CH}_3) + -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Et}$) ; 2,64 (m, 1 H, H en αNH) ; 2,74 (d, $J = 7,7$ Hz, 1 H, CH_2) ; 2,81 (d, $J = 7,7$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,54 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 8,2$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 3,68 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 4,81 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A4B13



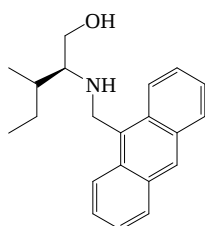
Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}$

FW : 319,52

Pureté : 70 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,89 (m, 6 H, 2 CH_3) ; 1,19 (m, 1 H, $-\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$) ; 1,29 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 1,32 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 1,45 (m, 1 H, $-\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$) ; 1,68 (m, 1 H, CHCH_3) ; 2,64 (m, 1 H, H en αNH) ; 2,93 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,40 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,7$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 3,64 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 3,76 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,86 (d, $J = 12,7$ Hz, 1 H, CH_2)

Synthèse du ligand A4B16



Formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}$

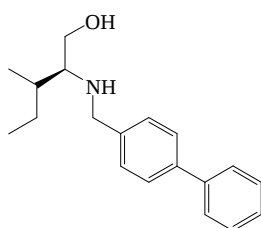
FW : 307,43

Pureté : 95 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,92 (m, 6 H, 2 CH_3) ; 1,22 (m, 1 H, $-\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$) ; 1,47 (m, 1 H, $-\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$) ; 1,81 (m, 1 H, CHCH_3) ; 2,85 (m, 1 H, H en αNH) ; 2,92 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,42 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 7,6$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 3,75 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, 1 H, CH_2 en αOH) ; 4,66 (d, $J = 12,2$ Hz, 1 H, CH_2) ; 4,79 (d, $J = 12,2$ Hz, 1 H, CH_2) ; 7,51

(m, 4 H, H arom) ; 7,98 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 H, H arom) ; 8,28 (d, $J = 8,7$ Hz, 2 H, H arom) ; 8,39 (s, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A4B19



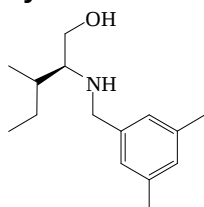
Formule brute : $C_{19}H_{25}NO$

FW : 283,41

Pureté : 69 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,91 (m, 6 H, 2 CH_3) ; 1,24 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,45 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,68 (m, 1 H, $CHCH_3$) ; 2,48 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,64 (m, 1 H, H en α NH) ; 3,39 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,39 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,65 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,78 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,90 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2) ; 7,44 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A4B22

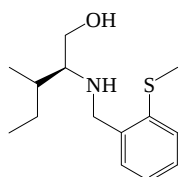


Formule brute : $C_{15}H_{25}NO$

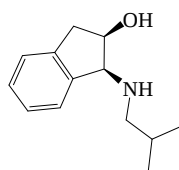
FW : 235,37

Pureté : 69 %

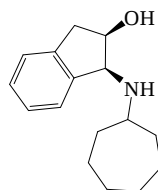
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (m, 6 H, 2 CH_3) ; 1,20 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,45 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,69 (m, 1 H, $CHCH_3$) ; 2,30 (s, 6 H, 2 CH_3 arom) ; 2,63 (m, 1 H, H en α NH) ; 3,21 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,40 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 7,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,63 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,68 (d, $J = 12,5$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,78 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2) ; 6,90 (s, 1 H, H arom) ; 6,94 (s, 2 H, H arom)

Synthèse du ligand A4B25**Formule brute :** $C_{14}H_{23}NO$ **FW :** 253,40**Pureté :** 85 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,88 (m, 6 H, 2 CH_3) ; 1,18 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,45 (m, 1 H, $-CHCH_2(CH_3)$) ; 1,67 (m, 1 H, $CHCH_3$) ; 2,47 (s, 3 H, $-S-CH_3$) ; 2,59 (m, 1 H, H en α NH) ; 2,93 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,37 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 7,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,63 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,81 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2) ; 3,93 (d, $J = 12,7$ Hz, 1 H, CH_2) ; 7,18 (m, 4 H, H arom)

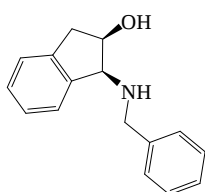
Synthèse du ligand A5B2**Formule brute :** $C_{13}H_{19}NO$ **FW :** 205,30**Pureté :** 85 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,97 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,99 (d, $J = 6,6$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,83 (hept, $J = 6,7$ Hz, 1 H, $-CH(CH_3)_2$) ; 2,77 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,53 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,77 (dd, $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,98 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 3,3$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,08 (dd, $J_1 = 16,5$ Hz, $J_2 = 5,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 4,08 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,10 (d, $J = 5,5$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,45 (m, 1 H, CH en α OH) ; 7,23 (m, 4 H, H arom)

Synthèse du ligand A5B8**Formule brute :** $C_{15}H_{23}NO$ **FW :** 245,36**Pureté :** 100 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,57 (m, 10 H, CH_2 cyclooct) ; 1,96 (m, 2 H, CH_2 cyclooct) ; 2,94 (m, 1 H, CH cyclooct) ; 2,98 (dd, $J_1 = 16,5$ Hz, $J_2 = 3,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,06 (dd, $J_1 = 16,5$ Hz, $J_2 = 5,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,34 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,16 (d, $J = 5,4$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,33 (m, 1 H, CH en α OH) ; 7,22 (m, 4 H, H arom)

Synthèse du ligand A5B11



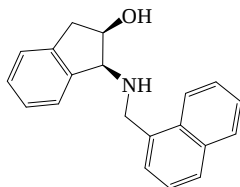
Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$

FW : 239,31

Pureté : 89 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 2,96 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 3,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,05 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 5,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,16 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,97 (d, $J = 13,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,03 (d, $J = 13,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,13 (d, $J = 5,2$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,40 (m, 1 H, CH en α OH) ; 7,28 (m, 9 H, H arom)

Synthèse du ligand A5B14

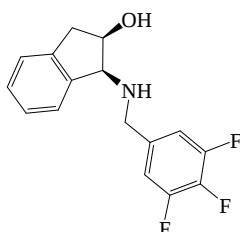


Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$

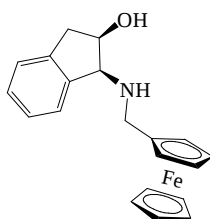
FW : 289,37

Pureté : 90 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 2,96 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 3,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,07 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,25 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,29 (m, 1 H, CH en α NH) ; 4,25 (d, $J = 5,2$ Hz, 1 H, CH en α OH) ; 4,42 (d, $J = 13,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,48 (d, $J = 13,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,21 (m, 4 H, H arom) ; 7,53 (m, 4 H, H arom) ; 7,83 (m, 2 H, H arom) ; 8,17 (d, $J = 6,5$ Hz, 1 H, H arom)

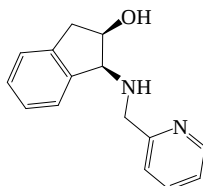
Synthèse du ligand A5B17**Formule brute :** $C_{16}H_{14}F_3NO$ **FW :** 293,28**Pureté :** 100 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,78 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,96 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 3,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,09 (dd, $J_1 = 16,4$ Hz, $J_2 = 5,3$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,96 (s, 2 H, CH_2 en α NH) ; 4,09 (d, $J = 5,2$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,25 (m, 1 H, CH en α OH) ; 7,14 (m, 6 H, H arom)

Synthèse du ligand A5B20**Formule brute :** $C_{20}H_{21}FeNO$ **FW :** 347,23**Pureté :** 100 %

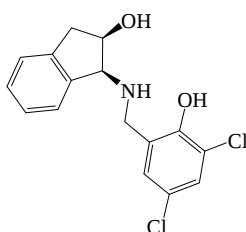
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 2,98 (dd, $J_1 = 16,6$ Hz, $J_2 = 2,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,08 (dd, $J_1 = 16,6$ Hz, $J_2 = 5,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,09 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,72 (s, 2 H, CH_2 en α NH) ; 4,03 (s, 1 H, CH en α NH) ; 4,14 (s, 5 H, Cp) ; 4,18 et 4,25 (s, 4 H, Cp) ; 4,42 (bs, 1 H, CH en α OH) ; 7,22 (m, 4 H, H arom)

M.S. (APCI) : 347,79 $[M+H]^+$; 199,13 $[(\text{ferrocène})-CH]^+$

Synthèse du ligand A5B26**Formule brute :** $C_{15}H_{26}N_2O$ **FW :** 240,30**Pureté :** 82 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 3,01 (m, 2 H, CH_2 en α OH) ; 3,65 (bs, 2 H, NH + OH) ; 4,10 (d, $J = 14,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,14 (d, $J = 0,9$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,18 (d, $J = 14,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,38 (m, 1 H, CH en α OH) ; 7,26 (m, 6 H, H arom) ; 7,67 (dt, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,57 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A5B29



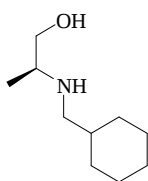
Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$

FW : 324,20

Pureté : 90 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 2,96 (dd, $J_1 = 16,6$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,13 (dd, $J_1 = 16,6$ Hz, $J_2 = 5,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 4,05 (d, $J = 14,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,12 (d, $J = 4,7$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 4,24 (d, $J = 14,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,69 (m, 1 H, CH en α OH) ; 5,63 (bs, 2 H, NH + OH) ; 6,95 (d, $J = 2,4$ Hz, 1 H, H arom), 7,25 (m, 4 H, H arom) ; 7,39 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A6B3



Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$

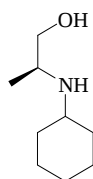
FW : 171,28

Pureté : 100 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,92 (m, 2 H, CH_2 cyclohex) ; 1,10 (d, $J = 6,4$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,92 (m, 3 H, CH_2 cyclohex) ; 1,50 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 1,75 (m, 5 H, CH_2 cyclohex) ; 2,43 (dd, $J_1 = 11,7$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,62 (dd, $J_1 = 11,7$ Hz, $J_2 = 6,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,86 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,36 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 7,4$ Hz, 1 H,

CH₂ en α OH) ; 3,63 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,92 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A6B6



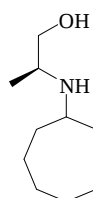
Formule brute : C₉H₁₉NO

FW : 157,25

Pureté : 100 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,09 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH₃) ; 1,22 (m, 5 H, CH₂ cyclohex) ; 1,60 (m, 1 H, CH₂ cyclohex) ; 1,73 (m, 2 H, CH₂ cyclohex) ; 1,91 (m, 2 H, CH₂ cyclohex) ; 2,66 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 3,02 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,33 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 7,5$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,61 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,09 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A6B9



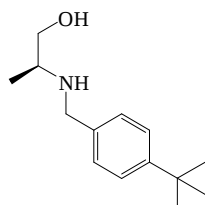
Formule brute : C₁₁H₂₃NO

FW : 185,31

Pureté : 91 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,13 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH₃) ; 1,61 (m, 14 H, CH₂ cyclooct) ; 3,04 (m, 2 H, CH cyclooct + CH en α NH) ; 3,41 (dd, $J_1 = 11,3$ Hz, $J_2 = 7,8$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,66 (dd, $J_1 = 11,3$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,20 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A6B12



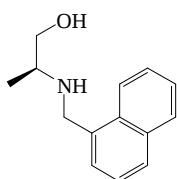
Formule brute : C₁₄H₂₃NO

FW : 221,34

Pureté : 72 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,10 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,31 (s, 9 H, $t\text{-Bu}$) ; 2,66 (bs, 2 H, $\text{NH} + \text{OH}$) ; 2,85 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,30 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,62 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,72 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,86 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH)

Synthèse du ligand A6B15



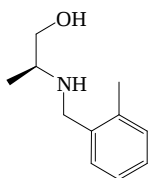
Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

FW : 215,29

Pureté : 67 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,12 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,90 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,30 (bs, 2 H, $\text{NH} + \text{OH}$) ; 3,34 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,63 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,91 (d, $J = 13,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,06 (d, $J = 13,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,44 (m, 3 H, H arom) ; 7,77 (m, 4 H, H arom)

Synthèse du ligand A6B18

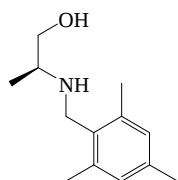


Formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$

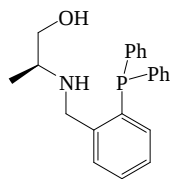
FW : 177,26

Pureté : 88 %

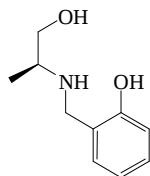
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,11 (d, $J = 6,4$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,35 (s, 3 H, CH_3 arom) ; 2,73 (bs, 2 H, $\text{NH} + \text{OH}$) ; 2,87 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,30 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,62 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,72 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,87 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,14 (m, 3 H, H arom) ; 7,27 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A6B21**Formule brute :** C₁₃H₂₁NO**FW :** 207,31**Pureté :** 100 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,13 (d, *J* = 6,4 Hz, 3 H, CH₃) ; 2,24 (s, 3 H, CH₃ arom) ; 2,34 (s, 6 H, 2 CH₃ arom) ; 2,55 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,86 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,25 (dd, *J*₁ = 10,6 Hz, *J*₂ = 7,3 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,62 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 4,2 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,65 (d, *J* = 11,5 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,86 (d, *J* = 11,5 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 6,68 (s, 2 H, H arom)

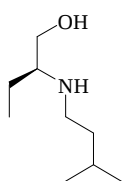
Synthèse du ligand A6B24**Formule brute :** C₂₂H₂₄NOP**FW :** 349,41**Pureté :** 67 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1,18 (d, *J* = 6,7 Hz, 3 H, CH₃) ; 2,86 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,41 (dd, *J*₁ = 12,0 Hz, *J*₂ = 6,1 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,53 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,68 (dd, *J*₁ = 12,0 Hz, *J*₂ = 3,1 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,78 (d, *J* = 11,9 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,00 (d, *J* = 11,9 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,30 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A6B27**Formule brute :** C₁₀H₁₅NO₂**FW :** 181,23**Pureté :** 73 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,15 (d, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,92 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,52 (dd, $J_1 = 11,1$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,71 (dd, $J_1 = 11,1$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,95 (d, $J = 13,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,14 (d, $J = 13,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,04 (m, 4 H, H arom)

Synthèse du ligand A7B4



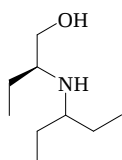
Formule brute : $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$

FW : 159,27

Pureté : 67 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,92 (m, 9 H, 3 CH_3) ; 1,58 (m, 5 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + -\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 2,78 (m, 3 H, CH_2 en α NH + CH en α NH) ; 3,52 (dd, $J_1 = 11,8$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,77 (dd, $J_1 = 11,8$ Hz, $J_2 = 3,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 5,17 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A7B7

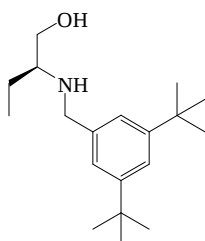


Formule brute : $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$

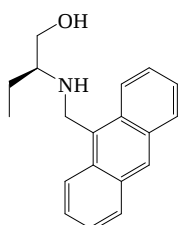
FW : 159,27

Pureté : 85 %

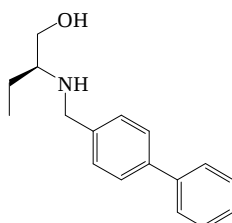
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,91 (m, 9 H, 3 CH_3) ; 1,46 (m, 6 H, 3 CH_2) ; 2,52 (pent, $J = 5,8$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 2,64 (m, 1 H, H en β OH) ; 3,30 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,41 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,63 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH)

Synthèse du ligand A7B13**Formule brute :** C₁₉H₃₃NO**FW :** 291,47**Pureté :** 71 %

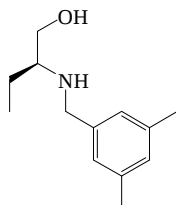
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,92 (t, *J* = 7,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,32 (s, 18 H, 2 *t*-Bu) ; 1,58 (m, 2 H, -CH₂CH₃) ; 2,71 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,45 (dd, *J*₁ = 11,3 Hz, *J*₂ = 6,5 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,72 (dd, *J*₁ = 11,3 Hz, *J*₂ = 3,7 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,83 (d, *J* = 12,9 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,92 (d, *J* = 12,8 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,40 (bs, 2 H, NH + OH) ; 7,23 (m, 3 H, H arom)

Synthèse du ligand A7B16**Formule brute :** C₁₉H₂₁NO**FW :** 279,38**Pureté :** 100 %

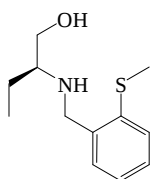
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,98 (t, *J* = 7,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,54 (hept, *J* = 7,3 Hz, 1 H, -CH₂CH₃) ; 1,68 (m, 1 H, -CH₂CH₃) ; 2,27 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,87 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,40 (dd, *J*₁ = 10,7 Hz, *J*₂ = 6,3 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,82 (dd, *J*₁ = 10,7 Hz, *J*₂ = 4,0 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,69 (d, *J* = 12,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,77 (d, *J* = 12,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,46 (m, 5 H, H arom) ; 8,00 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, H arom) ; 8,00 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, H arom) ; 8,30 (d, *J* = 8,7 Hz, 2 H, H arom) ; 8,40 (s, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A7B19**Formule brute :** C₁₇H₂₁NO**FW :** 255,35**Pureté :** 80 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,93 (t, *J* = 7,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,52 (m, 2 H, -CH₂CH₃) ; 2,58 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,64 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,37 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 6,4 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,68 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 4,0 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,80 (d, *J* = 13,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,88 (d, *J* = 13,1 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,40 (m, 4 H, H arom) ; 7,56 (m, 4 H, H arom) ;

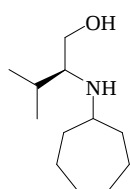
Synthèse du ligand A7B22**Formule brute :** C₁₃H₂₁NO**FW :** 207,31**Pureté :** 82 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,93 (t, *J* = 7,5 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,52 (m, 2 H, -CH₂CH₃) ; 2,30 (s, 6 H, 2 CH₃ arom) ; 2,62 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,35 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 6,3 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,66 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 3,9 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,69 (d, *J* = 12,6 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,71 (d, *J* = 12,6 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,78 (d, *J* = 12,6 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 6,93 (m, 3 H, H arom)

Synthèse du ligand A7B25**Formule brute :** C₁₂H₁₉NOS**FW :** 225,35**Pureté :** 100 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,92 (t, $J = 7,5$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,51 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 2,48 (s, 3 H, $-\text{S}-\text{CH}_3$) ; 2,61 (bs, 3 H, NH + OH + CH en α NH) ; 3,34 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,69 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 3,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,84 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,91 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,12 (m, 1 H, H arom) ; 7,25 (m, 3 H, H arom)

Synthèse du ligand A8B8



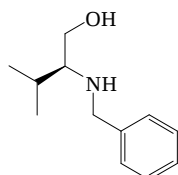
Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NO}$

FW : 199 ,33

Pureté : 100 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,91 (d, $J = 6,9$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,98 (d, $J = 6,9$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,66 (m, 13 H, 6 CH_2 cyclohep + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,57 (m, 1 H, CH en α NH) ; 2,83 (m, 1 H, CH cyclohep) ; 3,38 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 7,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,60 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 4,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,82 (bs, 2 H, NH + OH)

Synthèse du ligand A8B11

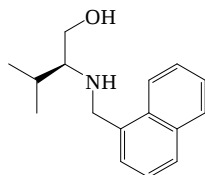


Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$

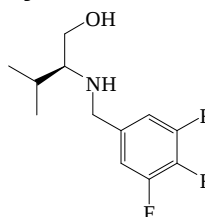
FW : 193 ,29

Pureté : 76 %

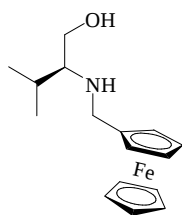
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,91 (d, $J = 6,8$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,97 (d, $J = 6,8$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,87 (oct, $J = 6,8$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,49 (m, 1 H, CH en α NH) ; 2,69 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,40 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,65 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,78 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,84 (d, $J = 12,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,28 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A8B14**Formule brute :** C₁₆H₂₁NO**FW :** 243,34**Pureté :** 75 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,92 (d, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH₃) ; 0,97 (d, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,93 (m, 1 H, CH(CH₃)₂) ; 2,45 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,59 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,42 (dd, *J*₁ = 10,7 Hz, *J*₂ = 7,1 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,70 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 4,0 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,23 (d, *J* = 12,7 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,28 (d, *J* = 12,8 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,48 (m, 3 H, H arom) ; 7,82 (m, 3 H, H arom) ; 8,11 (d, *J* = 8,2 Hz, 1 H, H arom)

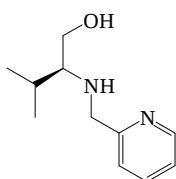
Synthèse du ligand A8B17**Formule brute :** C₁₂H₁₆F₃NO**FW :** 247,26**Pureté :** 85 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,92 (d, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH₃) ; 0,98 (d, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,85 (oct, *J* = 6,8 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂) ; 2,24 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,45 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,41 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 7,0 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,65 (dd, *J*₁ = 10,8 Hz, *J*₂ = 4,1 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,72 (d, *J* = 14,0 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 3,80 (d, *J* = 13,9 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 6,98 (dd, *J*₁ = 8,4 Hz, *J*₂ = 6,6 Hz, 2 H, H arom)

Synthèse du ligand A8B20**Formule brute :** C₁₆H₂₃FeNO**FW :** 301,20**Pureté :** 92 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,91 (d, $J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,97 (d, $J = 6,7$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,85 (oct $\rightarrow$ sex, $J = 6,6$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,50 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,13 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,43 (m, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,56 (dd $\rightarrow$ d, $J = 3,4$ Hz, 2 H, CH_2 en α NH) ; 3,63 (m, 1 H, CH_2 en α OH) ; 4,13 (bs, 7 H, Cp) ; 4,20 (bs, 2 H, Cp)

Synthèse du ligand A8B26



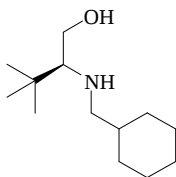
Formule brute : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$

FW : 194,27

Pureté : 75 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,93 (d, $J = 6,8$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,98 (d, $J = 6,8$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,84 (oct, $J = 6,8$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2,49 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,27 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,48 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 7,3$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,69 (dd, $J_1 = 11,0$ Hz, $J_2 = 3,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,94 (d, $J = 14,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,04 (d, $J = 14,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,22 (m, 2 H, H arom) ; 7,65 (dt, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 1 H, H arom) ; 8,54 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A9B3

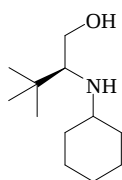


Formule brute : $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}$

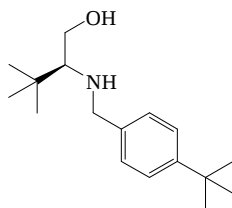
FW : 213,36

Pureté : 76 %

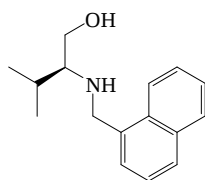
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,95 (s, 9 H, $t\text{-Bu}$) ; 1,22 (m, 4 H, CH_2 cyclohex) ; 1,46 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 1,22 (m, 6 H, CH_2 cyclohex) ; 2,33 (dd, $J_1 = 7,5$ Hz, $J_2 = 4,8$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 2,55 (dd, $J_1 = 11,6$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 2,66 (dd, $J_1 = 11,6$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,42 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,5$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,57 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,62 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH)

Synthèse du ligand A9B6**Formule brute :** $C_{12}H_{25}NO$ **FW :** 199,33**Pureté :** 74 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,94 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 1,57 (m, 10 H, CH_2 cyclohex) ; 2,52 (dd, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 5,0$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 2,59 (m, 1 H, CH cyclohex) ; 3,41 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 7,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,48 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,41 (dd, $J_1 = 10,6$ Hz, $J_2 = 5,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH)

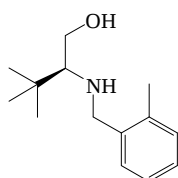
Synthèse du ligand A9B12**Formule brute :** $C_{17}H_{29}NO$ **FW :** 263,42**Pureté :** 82 %

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 0,95 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 1,31 (s, 9 H, *t*-Bu arom) ; 2,43 (dd, $J_1 = 6,7$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 2,85 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,44 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 6,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,67 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,84 (d, $J = 12,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 3,90 (d, $J = 12,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,28 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H, H arom) ; 7,37 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H, H arom)

Synthèse du ligand A9B15**Formule brute :** $C_{16}H_{21}NO$ **FW :** 243,34**Pureté :** 85 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,97 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 2,40 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,44 (dd, $J_1 = 6,5$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 3,44 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,69 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 4,00 (d, $J = 13,1$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,07 (d, $J = 13,0$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,46 (m, 3 H, H arom) ; 7,75 (s, 1 H, H arom) ; 7,80 (s, 2 H, H arom) ; 7,83 (s, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A9B18



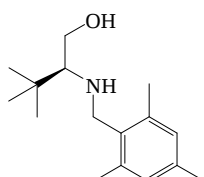
Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$

FW : 221,34

Pureté : 100 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,95 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 2,40 (s, 3 H, Me arom) ; 2,60 (dd, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 4,6$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 3,74 (m, 2 H, CH_2 en α OH) ; 4,04 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,10 (d, $J = 12,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 6,33 (bs, 2 H, NH + OH) ; 7,20 (m, 3 H, H arom) ; 7,32 (m, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A9B21

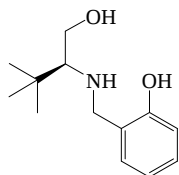


Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}$

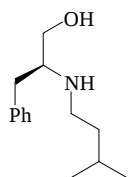
FW : 249,39

Pureté : 92 %

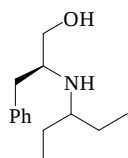
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,01 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 2,29 (s, 3 H, CH_3 arom) ; 2,42 (s, 6 H, 2 CH_3 arom) ; 2,44 (dd, $J_1 = 5,4$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 2,12 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,53 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 5,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,77 (dd, $J_1 = 10,7$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,86 (s, 2 H, CH_2 en α NH) ; 6,90 (s, 2 H, H arom)

Synthèse du ligand A9B27**Formule brute :** C₁₃H₂₁NO₂**FW :** 223,31**Pureté :** 92 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,98 (s, 9 H, *t*-Bu) ; 2,94 (dd, *J*₁ = 9,5 Hz, *J*₂ = 2,9 Hz, 1 H, CH en α NH) ; 3,72 (dd, *J*₁ = 11,1 Hz, *J*₂ = 9,5 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,94 (dd, *J*₁ = 11,1 Hz, *J*₂ = 2,9 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,02 (d, *J* = 13,4 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,22 (d, *J* = 13,4 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,00 (m, 4 H, H arom)

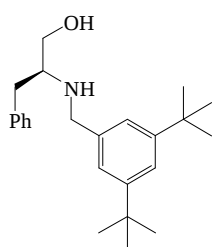
Synthèse du ligand A10B4**Formule brute :** C₁₄H₂₃NO**FW :** 221,34**Pureté :** 77 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,85 (d, *J* = 6,6 Hz, 3 H, CH₃) ; 0,86 (d, *J* = 6,6 Hz, 3 H, CH₃) ; 1,33 (m, 2 H, -CH₂CH(CH₃)₂) ; 1,57 (hep, *J* = 6,7 Hz, -CH(CH₃)₂) ; 2,63 (2d → t, *J* = 7,4 Hz, 2 H, CH₂ en α NH) ; 2,77 (m, 2 H, CH₂ benz) ; 3,11 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,35 (dd, *J*₁ = 10,9 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,63 (dd, *J*₁ = 10,9 Hz, *J*₂ = 3,8 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 7,23 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A10B7**Formule brute :** C₁₄H₂₃NO**FW :** 221,34**Pureté :** 66 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,71 (t, $J = 7,4$ Hz, 3 H, CH_3) ; 0,87 (t, $J = 7,4$ Hz, 3 H, CH_3) ; 1,40 (m, 2 H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$) ; 2,51 (pent, $J = 5,8$ Hz, 1 H, $-\text{CH}(\text{CH}_2(\text{CH}_3))_2$) ; 2,75 (dd, $J_1 = 13,5$ Hz, $J_2 = 7,7$ Hz, 1 H, CH_2 benz) ; 2,83 (dd, $J_1 = 13,6$ Hz, $J_2 = 6,7$ Hz, 1 H, CH_2 benz) ; 3,00 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,36 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 5,2$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,60 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 3,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,98 (bs, 2 H, NH + OH) ; 7,23 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A10B13



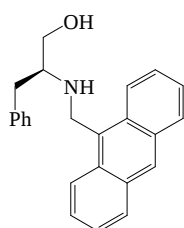
Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}$

FW : 353,54

Pureté : 50 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,30 (s, 9 H, $t\text{-Bu}$) ; 1,32 (s, 9 H, $t\text{-Bu}$) ; 2,78 (dd, $J_1 = 13,6$ Hz, $J_2 = 7,1$ Hz, 1 H, CH_2 benz) ; 2,86 (dd, $J_1 = 13,6$ Hz, $J_2 = 6,9$ Hz, 1 H, CH_2 benz) ; 2,97 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,05 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,38 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 5,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,67 (dd, $J_1 = 10,9$ Hz, $J_2 = 3,8$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,77 (s, 2 H, CH_2 en α NH) ; 7,18 (m, 8 H, Harom)

Synthèse du ligand A10B16



Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}$

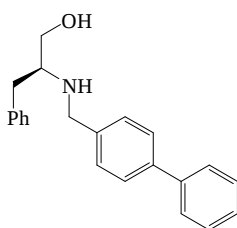
FW : 341,45

Pureté : 91 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 2,64 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,87 (dd, $J_1 = 7,2$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 1 H, CH_2 benz) ; 3 ; 23 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,52 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 5,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,88 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 3,9$

Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 4,60 (d, J = 12,3 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 4,74 (d, J = 12,3 Hz, 1 H, CH₂ en α NH) ; 7,17 (m, 2 H, Harom) ; 7,24 (m, 3 H, Harom) ; 7,42 (m, 3 H, Harom) ; 7,80 (dd, J_1 = 5,8 Hz, J_2 = 3,3 Hz, 1 H, H arom) ; 7,98 (m, 3 H, H arom) ; 8,32 (dd, J_1 = 5,8 Hz, J_2 = 3,3 Hz, 1 H, H arom) ; 8,37 (s, 1 H, H arom)

Synthèse du ligand A10B19



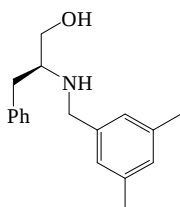
Formule brute : C₂₂H₂₃NO

FW : 317,42

Pureté : 72 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,80 (m, 2 H, CH₂ benz) ; 2,92 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,98 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,38 (dd, J_1 = 10,9 Hz, J_2 = 5,4 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,66 (dd, J_1 = 10,9 Hz, J_2 = 3,8 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,81 (s, 2 H, CH₂ en α NH) ; 7,34 (m, 14 H, H arom)

Synthèse du ligand A10B22

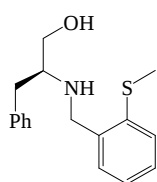


Formule brute : C₁₈H₂₃NO

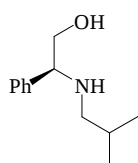
FW : 269,38

Pureté : 58 %

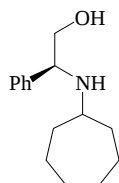
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,26 (s, 6 H, 2 CH₃) ; 2,80 (m, 2 H, CH₂ benz) ; 2,96 (m, 1 H, CH en α NH) ; 3,27 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,38 (dd, J_1 = 11,1 Hz, J_2 = 5,3 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,67 (dd, J_1 = 11,1 Hz, J_2 = 3,7 Hz, 1 H, CH₂ en α OH) ; 3,72 (s, 2 H, CH₂ en α NH) ; 6,78 (s, 1 H, H arom) ; 6,87 (s, 2 H, H arom) ; 7,20 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A10B25**Formule brute :** C₁₇H₂₁NOS**FW :** 287,42**Pureté :** 81 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 2,37 (bs, 2 H, NH + OH) ; 2,44 (s, 3 H, -S-CH₃) ; 2,78 (dd, *J*₁ = 13,6 Hz, *J*₂ = 7,1 Hz, 1 H, CH₂ benz) ; 2,85 (dd, *J*₁ = 13,6 Hz, *J*₂ = 6,9 Hz, 1 H, CH₂ benz) ; 2,96 (m, 1 H, CH en αNH) ; 3,37 (dd, *J*₁ = 10,9 Hz, *J*₂ = 5,5 Hz, 1 H, CH₂ en αOH) ; 3,71 (dd, *J*₁ = 10,9 Hz, *J*₂ = 3,8 Hz, 1 H, CH₂ en αOH) ; 3,84 (d, *J* = 13,0 Hz, 1 H, CH₂ en αNH) ; 3,89 (d, *J* = 13,0 Hz, 1 H, CH₂ en αNH) ; 7,21(m, 9 H, H arom)

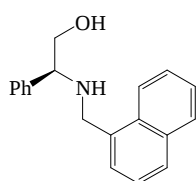
Synthèse du ligand A11B2**Formule brute :** C₁₂H₁₉NO**FW :** 193,29**Pureté :** 90 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0,90 (d, *J* = 6,6 Hz, 6 H, 2 CH₃) ; 1,73 (hep, *J* = 6,7 Hz, 1 H, -CH(CH₃)₂) ; 2,30 (dd, *J*₁ = 11,5 Hz, *J*₂ = 6,5 Hz, 1 H, CH₂ en αNH) ; 2,37 (dd, *J*₁ = 11,5 Hz, *J*₂ = 7,1 Hz, 1 H, CH₂ en αNH) ; 2,93 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,56 (dd, *J*₁ = 10,5 Hz, *J*₂ = 8,5 Hz, 1 H, CH₂ en αOH) ; 3,71 (dd, *J*₁ = 10,5 Hz, *J*₂ = 4,4 Hz, 1 H, CH₂ en αOH) ; 3,73 (m, 1 H, CH en αNH) ; 7,31 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A11B8**Formule brute :** C₁₅H₂₃NO**FW :** 233,35**Pureté :** 96 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 1,61 (m, 12 H, CH_2 cyclohep) ; 2,60 (hep, $J = 4,1$ Hz, 1 H, CH cyclohep) ; 2,83 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,47 (dd, $J_1 = 9,0$ Hz, $J_2 = 10,6$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 3,67 (dd, $J_1 = 10,6$ Hz, $J_2 = 4,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,88 (dd, $J_1 = 9,0$ Hz, $J_2 = 4,6$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 7,32 (m, 5 H, H arom)

Synthèse du ligand A11B14



Formule brute : $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$

FW : 277,36

Pureté : 70 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 2,47 (bs, 2 H, NH + OH) ; 3,53 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 8,9$ Hz, 1 H, CH en α NH) ; 3,69 (dd, $J_1 = 10,8$ Hz, $J_2 = 4,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 3,89 (dd, $J_1 = 8,9$ Hz, $J_2 = 4,4$ Hz, 1 H, CH_2 en α OH) ; 4,02 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 4,18 (d, $J = 12,9$ Hz, 1 H, CH_2 en α NH) ; 7,48 (m, 12 H, H arom)

9 ANNEXE

```

mysimul=
function(){
L0=sample(1:dim(Xvriam1)[1],48)
res1<<-
algogen(X=Xvriam1,y=Yvriam1,R=48,RT=10,RE=3,RM=2,RR=16,NI=
40,L0=L0,nosimul=1,fichier="cas1")
res2<<-
algogen(X=Xvriam1,y=Yvriam1,R=48,RT=10,RE=2,RM=4,RR=16,NI=
40,L0=L0,nosimul=2,fichier="cas2")
res3<<-
algogen(X=Xvriam1,y=Yvriam1,R=48,RT=10,RE=2,RM=4,RR=16,NI=
40,L0=L0,tprob="rank",nosimul=3,fichier="cas3")
res4<<-
algogen(X=Xvriam1,y=Yvriam1,R=48,RT=10,RE=2,RM=4,RR=16,NI=
40,L0=L0,nosimul=4,fichier="cas4")
}
algogen=function(X=Xvriam1,y=Yvriam1,R=48,RT=10,RE=2,RM=4,R
R=16,NI=20,L0=0,tprob="y",nosimul=1,fichier="test1")
{
#
# Algorithme génétique d'optimisation d'une librairie de molécules
#
# X=matrice nxm avec les molécules
# y=vecteur de fitness entre 0 et 1.
# 1=parfait, 0=mauvais
# R = Taille de sous-librairie de départ
# RE : nombres d'échanges à chaque étape
# RM : nombre de mutations à chaque étape
# NI : nombre d'étapes de transformation
# LO : sous-librairie de départ
# RT : le nombre de top molécules à garder
# RR : Nombre de molécules dans la lib n0i
# qu'on permet d'échanger avec des nouvelles molécules.
# nosimul : no de la simulation
#
# Recommandations
# 1. La librairie doit absolument être
# complète, comporter des no de réagent de 1 à ni

```

```

#
comme suit
#
#
#
#
#
#
#
#
#
# Initialisations
#
n=dim(X)[1]
id=1:n
m=dim(X)[2]
vecfitm=rep(0,NI+1)
vecfitmtop=rep(0,NI+1)
vecfitmbot=rep(0,NI+1)
matrank=matrix(nrow=NI+1,ncol=R)
matL0=matrix(nrow=NI+1,ncol=R)
ranky=rank(y)
nombeval=rep(0,NI+1)
nombeval[1]=R
nbtopRT=rep(0,NI+1)
LtopRT=order(y,decreasing=T)[1:RT]
vmax=apply(X,2,max)
cprod=c(cumprod(vmax[m:1]))[(m-1):1],1)
#
# Choix de la sous-librairie de départ
#
if(L0[1]==0) L0=sample(id,R)
ALLL0=L0
#
# Redirection des résultats dans un fichier si un nom de fichier est donné
#

```

```

if(fichier!=0) sink(paste(fichier,".txt",sep=""))
#
#
cat("\n\n=====
=====")
cat("\n          No de la Simulation = ",nosimul)
cat("\n=====
=====\\n")
#
# Boucle sur les itérations
#
for (i in 1:NI)
{
cat("\n Etape ",i," de la recherche")
cat("\n=====\\n")
# calcul des poids
y0=y[L0]
L0T=order(y0,decreasing=T)[1:RT]
L0B=order(y0)[1:(R-RT)]
if(tprob=="y") prob0=y0/sum(y0)
if(tprob=="rank") prob0=rank(y0)/sum(rank(y0))
vecfitm[i]=mean(y0)
vecfitmtop[i]=mean(y0[L0T])
vecfitmbot[i]=mean(y0[L0B])
nbtopRT[i]=sum(is.element(L0,LtopRT))
matL0[i,]=L0
matrank[i,]=sort(ranky[L0])
cat("\n Liste des molécules dans la sous-librairie de départ\\n",L0)
cat("\n Fitness moyenne =",mean(y0))
# Choix des molécules pour les échanges, réalisation des échanges et
# recherche des indices de ces échanges dans la liste complète
# si certaines molécules ont déjà été explorées on recommence
LE1A=c()
LE0A=c()
repeat{
LE0=sample(L0,2*RE,prob=prob0)
LE0A=c(LE0A,LE0)

```

```

XE=X[LE0,]
for(j in 1:RE)
{CE=sample(1:m,1)
XE[2*(j-1)+(1:2),CE]=XE[2*(j-1)+c(2:1),CE]}
LE1=findid(XE,cprod)
LE1=LE1[!is.element(LE1,c(LE1A,L0,ALLL0))]
LE1A=c(LE1A,LE1)
if(length(LE1A)>=(2*RE)) break()
}
LE1A=LE1A[1:(2*RE)]
cat("\n Molécules qu'on a essayé d'échanger\n",LE0A,"\n")
print(cbind(X[LE0A,],y[LE0A]))
cat("\n Nouvelles molécules après échange\n",LE1A,"\n")
print(cbind(X[LE1A,],y[LE1A]))
#
# réalisation des mutations et recherche des indices de ces mutations
dans
# la liste complète. Si une mutation a déjà été faite, on ne la fait pas.
LM1A=c()
LM0A=c()
repeat{
LM0=sample(L0,RM)
LM0A=c(LM0A,LM0)
XM=X[LM0,]
for(j in 1:RM)
{CM=sample(1:m,1)
XM[j,CM]=sample(X[,CM],1)}
LM1=findid(XM,cprod)
LM1=LM1[!is.element(LM1,c(LM1A,L0,ALLL0,LE1A))]
LM1A=c(LM1A,LM1)
if(length(LM1A)>=RM) break()
}
LM1A=LM1A[1:RM]

cat("\n Molécules testée pour les mutations\n",LM0A,"\n")
print(cbind(X[LM0A,],y[LM0A]))

```

```
cat("\n Molécules après mutation\n",LM1A,"\n")
print(cbind(X[LM1A,],y[LM1A]))
#
# Creation de la sous-librairie suivante
# on ne remplace que les RR moins bons par les nouveaux
#
LEM1=c(LE1A,LM1A)
ALLL0=c(ALLL0,LEM1)
REM=length(LEM1)
nombeval[i+1]=nombeval[i]+REM
cat("\n\n Liste des molécules nouvelles à remettre dans la
librairie\n",LEM1,"\n")
prob0[order(prob0,decreasing=T)[1:(R-RR)]] = 1
prob1=1-prob0
prob1=prob1/sum(prob1)
idEM=sample(1:R,REM,prob=prob1)
L0[idEM]=LEM1
}
#
# Impressions finales
#
cat("\n Resultats de l'algorithme")
cat("\n===== \n")
cat("\n Fitness moyenne =",mean(y[L0]))
cat("\n Liste des molécules dans la sous-librairie finale\n")
print(cbind(X,y)[L0[order(y[L0])],])
L0T=order(y0,decreasing=T)[1:RT]
L0B=order(y0)[1:(R-RT)]
vecfitm[NI+1]=mean(y0)
vecfitmtop[NI+1]=mean(y0[L0T])
vecfitmbot[NI+1]=mean(y0[L0B])
matrank[NI+1,]=sort(ranky[L0])
nbtopRT[NI+1]=sum(is.element(L0,LtopRT))
matL0[NI+1,]=L0
#
# Plot des fitness
```

```

#
if(fichier!=0) jpeg(paste(fichier,"A.jpeg",sep=""))
if(fichier==0)windows()
plot(nombeval,vecfitm,type="l",ylim=c(0,max(y)),main=paste("Simul",
nosimul,"- Fitness moyenne de la sous-librairie"))
points(nombeval,vecfitm)
points(nombeval,vecfitmtop,col=2)
lines(nombeval,vecfitmtop,col=2)
points(nombeval,vecfitmbot,col=3)
lines(nombeval,vecfitmbot,col=3)
abline(h=c(mean(y),max(y)))
abline(h=mean(sort(y,decreasing=T)[1:R]),lty=2)
abline(h=mean(sort(y,decreasing=T)[1:RT]),col=2,lty=2)
abline(h=mean(sort(y,decreasing=T)[RT+(1:(R-RT))]),col=3,lty=2)
legend(max(nombeval)/2,0.3,c("All",paste("Top",RT),"Bottom"),col=1:
3)
if(fichier!=0) dev.off()

# Plot de l'évolution du nombre de TOP
if(fichier!=0) jpeg(paste(fichier,"B.jpeg",sep=""))
if(fichier==0)windows()
plot(nombeval,nbtopRT,type="l",ylim=c(0,RT),main=paste("Simul",nos
imul,"- Nombre de molécules dans le top ",RT))
points(nombeval,nbtopRT)
if(fichier!=0) dev.off()
# Plot de l'évolution des rangs des molécules de la sous-librairie
if(fichier!=0) jpeg(paste(fichier,"C.jpeg",sep=""))
if(fichier==0)windows()
plot(0,0,xlim=c(1,NI+1),ylim=c(1,n),type="n",main=paste("Simul",nosi
mul,"- Évolution des rangs"))
xx=1:(NI+1)
for(i in 1:(R-RT))
{lines(xx,matrank[,i],lty=2)}
for(i in (R-RT)+(1:RT))
{lines(xx,matrank[,i],lty=1,col=2)}
abline(h=n-RT,col=3)
if(fichier!=0) dev.off()
# Plot de l'évolution des rangs des molécules de la sous-librairie

```

```

# idem mais uniquement les rangs du haut
if(fichier!=0) jpeg(paste(fichier,"D.jpeg",sep=""))
if(fichier==0)windows()
plot(0,0,xlim=c(1,NI+1),ylim=c(n*0.9,n),type="n",main=paste("Simul",
nosimul,"- Evolution des rangs (Zoom)"))
xx=1:(NI+1)
for(i in 1:(R-RT))
{lines(xx,matrank[,i],lty=2)}
for(i in (R-RT)+(1:RT))
{lines(xx,matrank[,i],lty=1,col=2)}
abline(h=n-RT,col=3)
if(fichier!=0) dev.off()
#
# FIN
#
if(fichier!=0)sink()
return(list(nosimul=nosimul,R=R,RT=RT,RE=RE,RM=RM,RR=RR,ma
tL0=matL0,
nombeval=nombeval,nbtopRT=nbtopRT))
}
findid=function(Z,cprod)
{
#
# Retrouve à quelles lignes de X correspondent les lignes de Z
#
L=c()
RZ=dim(Z)[1]
dif=c(rep(-1,length(cprod)-1),0)
for(i in 1:RZ)
{
L=c(L,sum((Z[i,]+dif)*cprod))
}
#cat("\n nouveaux indices ",L)
L
}
gendata=function(N1,N2,N3)
{

```

```
X=rep(1:N1,N2*N3)
X=cbind(sort(X),rep(1:N2,N1*N3))
Xtest<-cbind(X,rep(rep(1:N3,rep(N2,N3)),N1))
y=apply(Xtest,1,sum)+rnorm(N1*N2*N3,5)
y=y-min(y)
ytest<-y/max(y)
}
```

Attention : varier la valeur de « set.seed(x) » à chaque simulation