

ORSAY

N° d'Ordre

827

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean-François PEYRONEL

Sujet de la Thèse :

**Hydrosilylations asymétriques des cétones catalysées
par des complexes solubles chiraux du rhodium**

SOUTENUE LE 27 JUIN 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. H. KAGAN

: Président

R. CORRIU

Y. CHAUVIN

{ Examineurs

ORSAY

N° d'Ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE

**A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean-François PEYRONEL

ST 4/4109

—————*—————

Sujet de la Thèse :

**Hydrosilylations asymétriques des cétones catalysées
par des complexes solubles chiraux du rhodium**



SOUTENUE LE 27 JUIN 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. H. KAGAN

R. CORRIU

Y. CHAUVIN

: Président

} Examineurs

A MES PARENTS,

A ANNIE,

Pour CHRISTOPHE,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Asymétrique, sous la direction de Monsieur le Professeur KAGAN.

Je suis heureux d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur KAGAN qui m'a accueilli dans son laboratoire et a assuré ma formation de chercheur. J'ai vivement apprécié la façon dont il a assuré et guidé ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur CORRIU, Professeur à l'Université de Montpellier, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également vivement Monsieur CHAUVIN de l'Institut Français du Pétrole, d'avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi vers mes camarades du laboratoire et vont particulièrement à J.C.FIAUD pour ses conseils et l'intérêt porté à mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur YAMAGISHI pour la réalisation d'une grande partie des expériences sur les catalyseurs insolubilisés. Je suis également reconnaissant à Monsieur MAILLARD pour l'enregistrement des spectres de R.P.E.

Je dois exprimer ma profonde gratitude à ma femme Annie dont l'aide efficace a permis la réalisation matérielle de cette thèse dans les délais impartis et je n'oublierai pas de remercier également Madame MICHAUD et Madame PIERROT pour leur participation.

I N T R O D U C T I O N

L'étude des molécules asymétriques et de leurs réactions est l'un des moyens les plus puissants mis à la disposition du chimiste qui souhaite mieux connaître le déroulement stérique et le mécanisme d'une réaction (1).

Parmi les substances naturelles, se trouvent de nombreuses structures chirales et leurs propriétés, biologiques en particulier, sont généralement fortement dépendantes de cette chiralité (2).

Pour ces deux raisons au moins, il est important pour le chimiste de savoir préparer des molécules asymétriques. Les nombreuses voies d'accès à ces substances optiquement actives font nécessairement appel à un agent chiral (3). Ce dernier peut être l'expérimentateur lui-même triant des cristaux d'antipodes à la pince comme le faisait Louis PASTEUR ; il peut être de nature physique comme, par exemple, la lumière polarisée circulairement (4). Mais, le plus souvent, il s'agit d'un réactif chimique auxiliaire chiral permettant, soit une séparation des énantiomères comme dans un dédoublement, soit la formation préférentielle de l'un des deux dans le cas d'une synthèse asymétrique. Si ces deux derniers procédés sont d'un intérêt synthétique indéniable, ils présentent l'inconvénient de nécessiter des quantités importantes, stoechiométriques au moins, du réactif chiral qui ne peut pas toujours être récupéré. C'est donc un avantage primordial de

la catalyse asymétrique que d'intégrer l'agent chiral au système catalytique puisque cet auxiliaire peut ainsi être utilisé dans des proportions très faibles. Un cas exemplaire de catalyse asymétrique est constitué par les systèmes enzymatiques dont l'étonnante stéréospécificité a toujours émerveillé les chimistes ; on conçoit qu'ils cherchent à créer des systèmes atteignant le même degré de perfection et l'on est tenté de dire qu'ils sont sur la bonne voie lorsque l'on considère les remarquables résultats acquis récemment grâce à l'utilisation de complexes solubles des métaux de transition comportant des ligands chiraux.

Ces catalyseurs solubles chiraux ont démontré leur efficacité dans des réactions asymétriques variées : hydrogénations d'oléfines simples, ou fonctionnalisées telles que des précurseurs d'acides aminés (5), hydroformylations (6), hydrogénations de cétones (7), hydrosilylations d'oléfines (8) ou de composés carbonylés (9) (10) (11), dimérisations d'oléfines (20), cyclopropanations (121), oxydations (122) et alkylations (123). Ces systèmes présentent, en outre, l'avantage de pouvoir être adaptés au substrat et aux conditions de la réaction par une modification de l'environnement stérique et électronique du site catalytique, ce qui permet d'optimiser à la fois le rendement chimique et le rendement optique de la synthèse. C'est ainsi, par exemple, que l'on a pu préparer des acides aminés de pureté optique supérieure à 90 % par hydrogénation de précurseurs oléfiniques à l'aide de complexes du rhodium (12) (13).

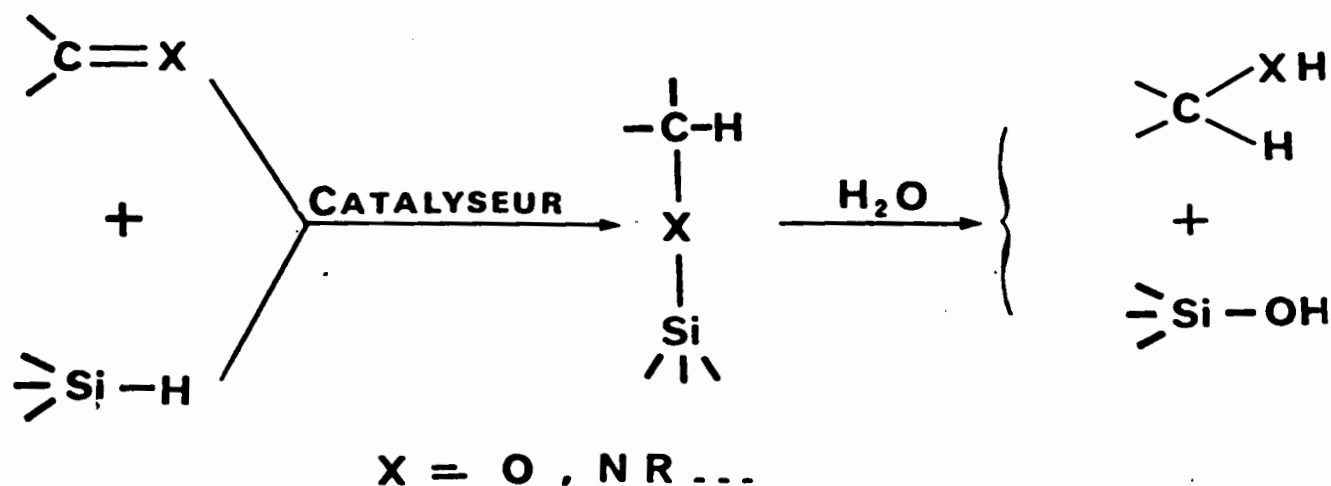
Contrairement à l'hydrogénation asymétrique des doubles liaisons carbone-carbone catalysée par des complexes solubles des métaux de transition, celle des doubles liaisons carbone-hétéroatome et, en particulier, carbone-oxygène, n'a guère été étudiée. Ceci tient en partie au fait que les complexes du type complexes de WILKINSON $(P\phi_3)_3RhCl$, très employés pour la réduction d'oléfines, sont peu actifs en hydrogénation des composés carbonylés (14). Par contre, l'utilisation de complexes cationiques du type $[H_2(PR_3)_2RhL_2]^+ Y^-$ ($Y = ClO_4^-, PF_6^-$) permet de réduire des cétones en alcools avec de bons rendements chimiques

dans des conditions relativement douces (15) ; les rendements optiques obtenus à l'aide de catalyseurs chiraux sont cependant faibles (16) (17). Ce n'est que récemment que KUMADA a atteint un rendement optique de 83 % dans l'hydrogénation de l'acide pyruvique en acide lactique à l'aide d'un complexe du rhodium avec une diphosphine ferrocénique (7). En utilisant un complexe du cobalt avec une amine chirale, OHGO observe un excès énantiomérique important (78 %) dans le seul cas de la réduction du benzile en benzoïne (18). L'utilisation d'un complexe du ruthénium comportant des ligands carbonylés et une diphosphine chirale conduit également à des alcools de puretés optiques faibles (19).

Bien que l'hydrogénation asymétrique des cétones catalysées par les complexes des métaux de transition ne semble pas actuellement être une méthode très efficace pour l'obtention d'alcools de pureté optique élevée, on est en droit d'espérer une amélioration progressive, comme celle qui a été observée dans le cas de l'hydrogénation des oléfines, grâce à la découverte de ligands appropriés. Des résultats prometteurs ont d'ailleurs été obtenus (7).

S'il est vrai que l'hydrogénation des liaisons multiples carbone-hétéroatome reste actuellement difficile à réaliser à l'aide des catalyseurs homogènes, cette difficulté peut être tournée par l'utilisation de la réaction d'hydrosilylation. Compte tenu de la facilité de la solvolysé des dérivés silylés intermédiaires, la réaction équivaut, en effet, à une réduction (Schéma 1).

Schéma 1 : Principe de la réduction par hydrosilylation



Parmi les premiers à s'intéresser à cette réaction, CALAS et ses collaborateurs l'avaient mise à profit pour réduire des cétones (22) et aldéhydes (23) ainsi que des nitriles (24) ou des imines (25), en utilisant des catalyseurs hétérogènes. L'emploi des catalyseurs solubles a permis de réaliser des hydrosilylations variées dans des conditions beaucoup plus douces et plus sélectives que celles de la catalyse hétérogène (26) (27) (28). Les hydrosilylations catalytiques en phase homogène ont également pu être étendues à d'autres doubles liaisons carbone-hétéroatome : citons le cas des bases de Schiff qui sont réduites en amines secondaires via des silylamines (29), celui des isocyanates qui conduisent de façon analogue à des formamides ou à leurs dérivés N-silylés ou N-acylés (30), et celui des carbodiimides dont l'hydrosilylation permet d'accéder aux N-silylformamidines et aux formamidines (31).

Un intérêt supplémentaire de la réaction d'hydrosilylation catalytique est la possibilité qu'elle offre de réaliser des réductions asymétriques par l'emploi de ligands chiraux.

Plusieurs équipes ont suivi cette voie, s'appuyant sur le fait que le mécanisme de la réaction était supposé être très semblable à celui des hydrogenations catalysées par les mêmes complexes et que l'on pouvait donc raisonnablement attendre des résultats similaires des deux réactions (32). Effectivement, des réductions asymétriques de cétones (9) (27) (33) (34) ou d'imines (35) ont été réalisées permettant de synthétiser des alcools ou des amines de puretés optiques assez élevées dans certains cas. Cette approche s'est également révélée efficace pour la préparation de dérivés organosiliciés fonctionnels à chiralité centrée sur l'atome de silicium (36) (37) (40).

Des hydrosilylations asymétriques d'oléfinés ont été signalées (38) mais, l'intérêt synthétique est moindre dans ce cas puisque les liaisons carbone-silicium sont moins aisément clivées que les liaisons silicium-hétéroatome.

Les rendements optiques observés dans ces synthèses sont très variables mais ils atteignent souvent des valeurs assez élevées parfois supérieures à 50 % (36)

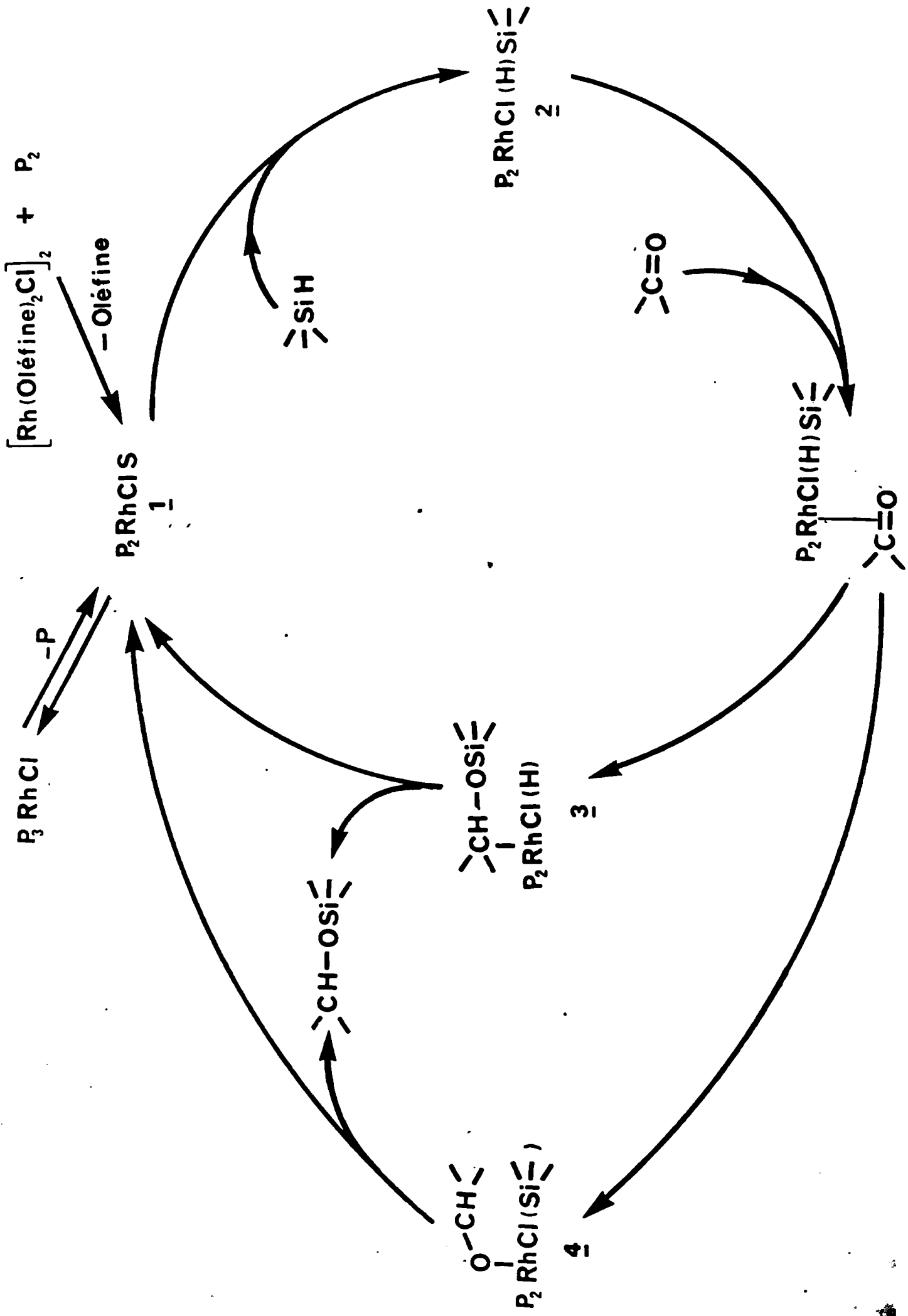
donc pour le moins encourageantes. Les facteurs importants entrant en jeu sont évidemment liés à la nature du substrat et à la structure des ligands chiraux. On doit noter à ce propos que les rendements optiques observés sont au moins aussi bons lorsque l'on fait appel à des phosphines à chaîne chirale que lorsque l'on utilise des phosphines asymétriques au phosphore, c'est-à-dire des catalyseurs dans lesquels les centres asymétriques sont plus proches du site réactionnel. Ce fait est d'autant plus intéressant que les phosphines du premier type sont généralement aisément accessibles à partir de produits naturels alors que les phosphines chirales au phosphore sont difficiles à obtenir optiquement pures (39).

Mais, un autre facteur semble jouer un rôle déterminant dans les hydrosilylations asymétriques. Les rendements optiques mesurés varient, en effet, considérablement en fonction de la structure du silane. Ainsi, les monohydrosilanes R_3SiH donnent de façon générale des alcools de pureté optique plus faible que celle des alcools obtenus par réduction à l'aide de dihydrosilanes (9). La nature des autres substituants du silicium est également déterminante ; l'interprétation en termes d'encombrements stériques quoique généralement invoquée (11) (44) ne peut rendre compte de tous les faits expérimentaux. Nous montrerons dans notre travail que d'autres facteurs doivent être également considérés.

Cette dépendance de la stéréosélectivité de la réaction vis à vis de la structure du silane offre une possibilité d'adapter le système réducteur à la nature du substrat. C'est probablement dans l'existence de ce paramètre supplémentaire mis à la disposition du chimiste que réside l'intérêt de l'hydrosilylation comme méthode de réduction des composés carbonylés par comparaison avec d'autres réactions comme l'hydrogénation asymétrique ou les réductions par des hydrures complexes.

Par analogie avec ce que l'on sait du mécanisme de l'hydrogénation catalysée par les complexes solubles du rhodium du type $(PR_3)_3RhCl$, le mécanisme couram-

Schéma 2



ment invoqué pour la réaction d'hydrosilylation catalytique est le suivant : la première étape est une addition oxydante du silane sur le complexe du rhodium (I) (1) pour donner un complexe pentacoordiné du rhodium (III) (2) ; des complexes de ce type ayant été synthétisés (41) (42) et également isolés dans des réactions d'hydrosilylations (26), cette première étape n'est en effet pas douteuse.

Après complexation de la cétone, une réaction entre ligands permet le transfert soit d'un hydrogène pour donner le complexe silylé 3, soit, plus probablement, de l'atome de silicium conduisant au complexe hydrido 4, l'un ou l'autre de ces deux complexes régénérant le complexe de départ par une élimination réductrice libérant l'éther silylique. Dans le cas de l'utilisation de complexes cationiques (68), le schéma reste certainement valable du moins dans son principe (Schéma 2).

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce travail avec comme objectifs :

- L'élargissement du champ d'application de la réaction d'hydrosilylation asymétrique à des substrats divers, en particulier, à des cétones diversement fonctionnalisées. Cet aspect a permis de mieux connaître la sélectivité de la réaction vis à vis de différentes fonctions réductibles.
- L'amélioration du rendement optique, d'une part par l'utilisation de nouveaux catalyseurs, c'est-à-dire essentiellement en recherchant de nouveaux ligands chiraux et d'autre part, en jouant sur la structure des silanes employés. Nous avons également cherché à recueillir des informations sur le mécanisme exact de la réaction afin de guider notre recherche.

Pour la présentation de notre travail, nous avons adopté le plan suivant

CHAPITRE I : Etude de modifications du système catalytique et du milieu réactionnel.

CHAPITRE II : Influence de la structure du silane sur l'hydrosilylation des cétones.

CHAPITRE III : Hydrosilylations asymétriques de cétones aromatiques.

CHAPITRE IV : Hydrosilylations asymétriques de cétones fonctionnelles.

CHAPITRE V : Discussion du mécanisme de l'hydrosilylation des cétones.

CHAPITRE I

C H A P I T R E I

ETUDE DE MODIFICATIONS DU SYSTEME CATALYTIQUE ET DU MILIEU REACTIONNEL

I. RECHERCHE DE NOUVEAUX LIGANDS CHIRAUX

Pour qui cherche à améliorer le rendement optique d'une synthèse asymétrique réalisée à l'aide d'un catalyseur chiral, l'approche la plus immédiate est assurément la recherche de ligands chiraux adaptés au problème posé. Une telle recherche, pour être conduite de façon rationnelle, nécessite une bonne connaissance du mécanisme de la réaction et, en particulier, du rôle exact du catalyseur. C'est, en effet, l'agencement des divers réactifs dans les complexes catalytiques intermédiaires successifs qui conditionne la stéréochimie de la réaction ; l'examen des interactions existant à ce niveau doit permettre l'élaboration des ligands convenables pour une réaction donnée.

Malheureusement, dans le cas de l'hydrosilylation des composés carbonylés une telle approche reste difficile dans la mesure où les données mécanistiques sont encore très incomplètes.

Il est probable qu'il existe certaines analogies entre les hydrosilylations catalysées par les complexes du rhodium et les hydrogénations d'oléfines réalisées à l'aide des mêmes catalyseurs.

Mais, d'une part, il convient de rester prudent dans les extrapolations entre

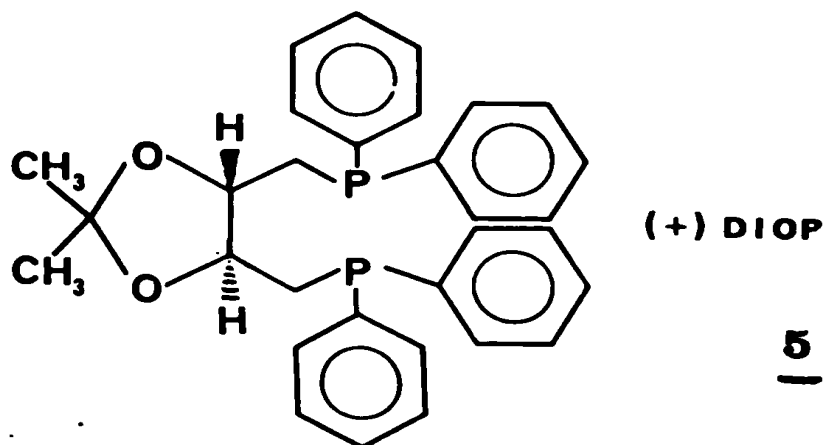
ces deux réactions, d'autre part, l'hydrogénation catalytique, bien que beaucoup plus étudiée (143), n'est pas encore suffisamment documentée pour que l'on puisse dès à présent prévoir de façon rationnelle les changements structuraux des ligands qui permettront d'atteindre des rendements optiques quantitatifs. Le choix des ligands chiraux nécessaires à la construction du catalyseur asymétrique reste donc essentiellement empirique.

Les ligands chiraux utilisés à ce jour par les différents auteurs ayant réalisés des hydrosilylations asymétriques sont peu nombreux. Il s'agit toujours de ligands phosphines tertiaires qui peuvent être de trois types :

a) Monophosphines dont l'atome de phosphore est chiral ; les deux phosphines de ce type utilisées sont la R (+) benzylméthylphénylphosphine (BMPP) et la R (méthylphényl n-propylphosphine (27) (38) (11).

b) Monophosphines portant un substituant chiral ; la menthyldiphénylphosphine et la néomenthyldiphénylphosphine ont été utilisées uniquement en hydrosilylation d'oléfines comme ligands dans des complexes du palladium (38).

c) Diphosphines chélatantes à chaîne chirale : le premier exemple d'utilisation de ligands de ce type en hydrosilylation est celui des (+) et (-) DIOP 5 dans ce laboratoire (9). KUMADA et son équipe (189) se sont attachés à créer de nouveaux types de diphosphines chirales : des phosphines dont la chaîne chirale est constituée par un groupe ferrocénique (chiralité planaire) ont donné de meilleurs résultats (45) qu'une phosphine à chiralité axiale (189).



Il apparaissait donc nécessaire d'essayer d'autres ligands dans le but de créer des catalyseurs plus stéréosélectifs. Nous nous sommes intéressés à des ligands phosphines tertiaires puis avons tenté d'utiliser des ligands chiraux de nature différente tels que phosphinites ou dicétones.

1. Utilisation de diphosphines chirales analogues à la DIOP

Nous avons rappelé ci-dessus trois types possibles de ligands comportant des phosphines tertiaires asymétriques.

Les monophosphines comportant un substituant chiral menthyle ou néomenthyle ne semblent pas d'une grande efficacité du moins pour l'hydrosilylation asymétrique des oléfines catalysées par les complexes du palladium (38). Nous n'avons pas retenu non plus les monophosphines à chiralité centrée sur l'atome de phosphore. En effet, ces phosphines sont d'une préparation délicate et, en particulier, il est difficile de les obtenir optiquement pures (malgré une étape de dédoublement) (39).

Nous avons donc préféré nous intéresser aux diphosphines à chaîne chirale du type de la DIOP. La DIOP elle-même est obtenue aisément (sans dédoublement) à partir de l'acide tartrique, les deux antipodes de ce dernier étant disponibles on peut utiliser à volonté la (+) ou (-) DIOP. L'utilisation d'une diphosphine présente l'avantage d'une bonne complexation par le ligand chiral qui ne peut que difficilement être éliminé.

De plus, du fait des exigences géométriques imposées par le cycle de chélation, le nombre de complexes isomères est restreint (les deux phosphores sont obligatoirement en position cis l'un par rapport à l'autre) et le système peut être mieux défini. Les résultats observés dans le cas de l'hydrogénation des oléfines montrent que de forts rendements optiques sont atteints en utilisant de tels ligands (5) bien que les centres de chiralité soient bien plus éloignés du site réactionnel que dans le cas des phosphines à atome de phosphore chiral.

Il est probable que le cycle de chélation adopte une conformation chirale qui est en fait à l'origine de l'induction asymétrique.

En ce qui concerne l'hydrosilylation, on observe des résultats analogues. Dans tous les cas où une comparaison directe est possible (substrat et réactifs identiques), on observe une induction asymétrique supérieure avec la DIOP qu'avec la BMPP (Tableau I).

Tableau I : Hydrosilylations de la méthyl-2 phényl-1 propanone-1 catalysées par des complexes "RhClL₂".

Ligand	Silane	Rendement (a) optique %	Configuration absolue	Référence
L = R(+) BMPP	Ph ₂ Si H ₂	16	S	(11)
L ₂ = (+) DIOP	Ph ₂ Si H ₂	35	S	(9)
L = R(+) BMPP	Ph CH ₃ Si H ₂	12	S	(11)
L ₂ = (+) DIOP	Ph CH ₃ Si H ₂	20	S	(9)

(a) Dans le cas de la BMPP, le rendement optique est calibré en fonction de la pureté optique de la phosphine utilisée (77 %).

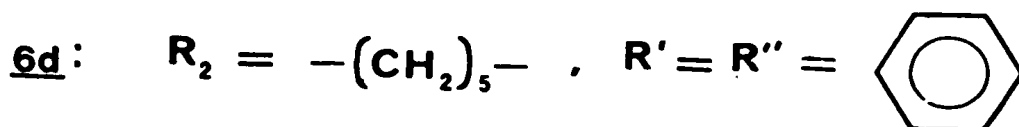
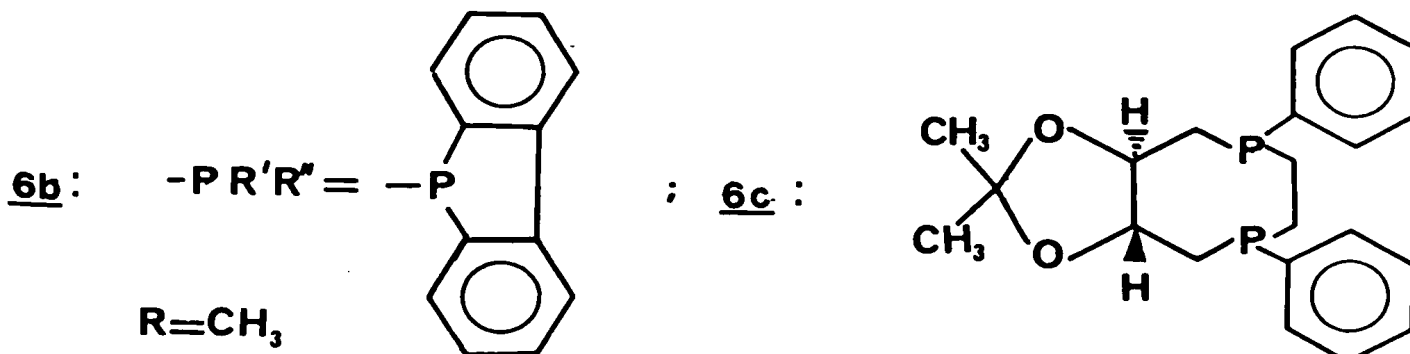
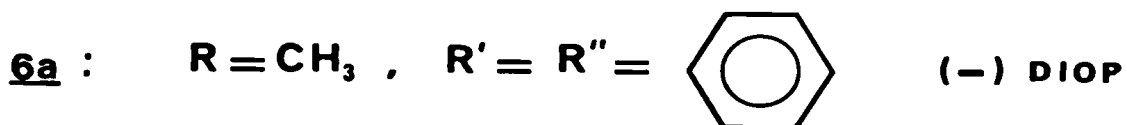
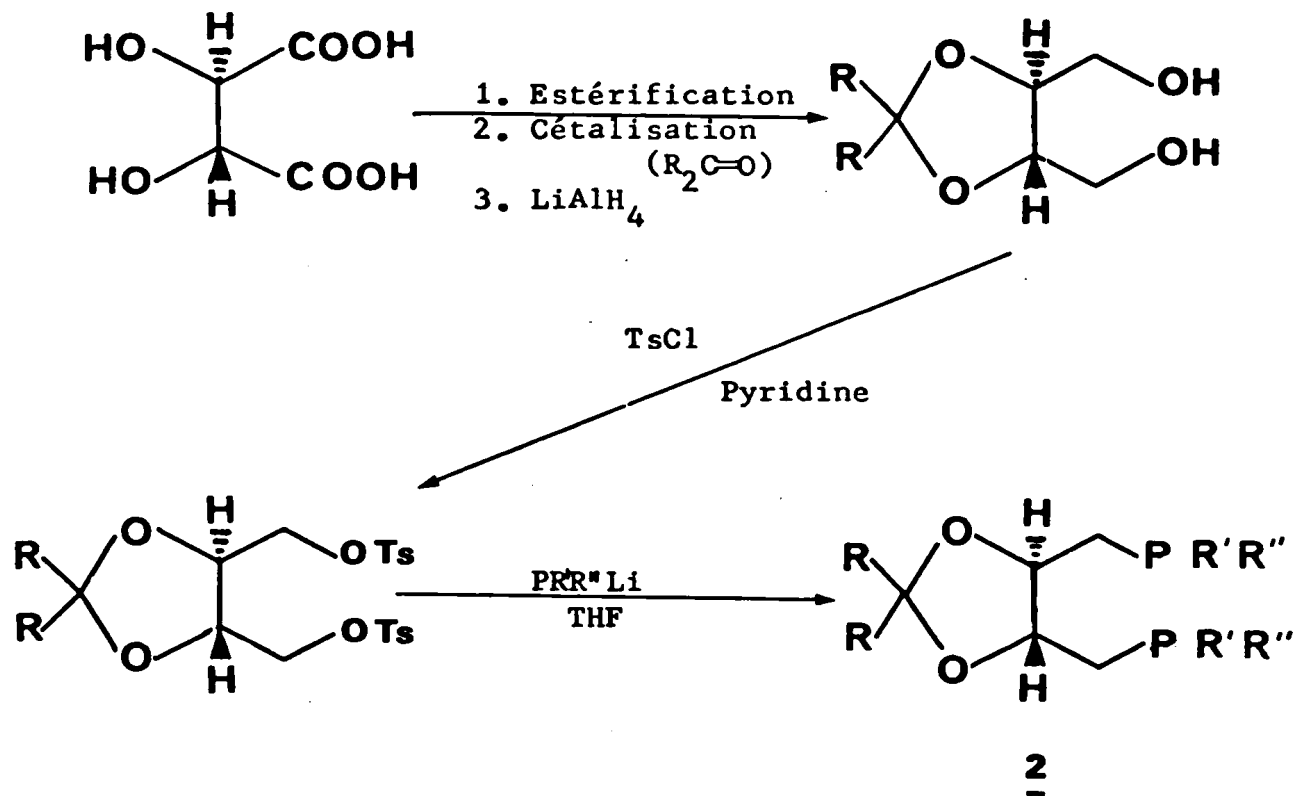
D'une façon générale, il semble que de meilleurs résultats soient observés lorsque l'on utilise la DIOP comme ligand chirale par comparaison à la BMPP.

Nous avons donc utilisé des diphosphines ayant la structure de base de la DIOP mais comportant des modifications sur l'un des points suivants ;

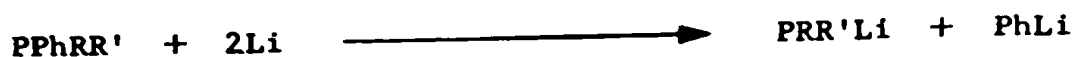
- nature des substituants liés aux atomes de phosphore ;
- nature et taille du cycle.

Ces phosphines ont été synthétisées au laboratoire par DANG et POULIN dans le cadre d'une étude sur les catalyseurs d'hydrogénation (13) (47). Nous en rappellerons le schéma de synthèse (Schéma 3).

Schéma 3 : Synthèse de diphosphines chirales analogues à la DIOP.
(Références (13) (47))



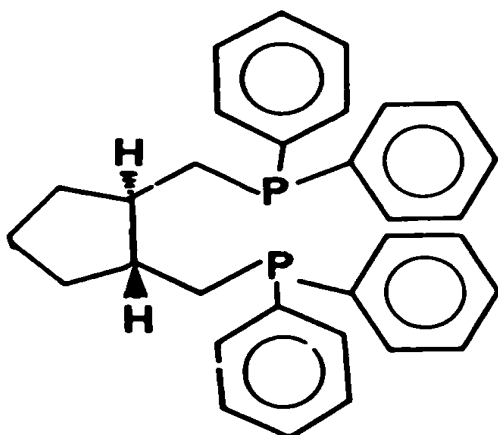
$\text{P}(\text{R})\text{R}'\text{Li}$ est obtenu par clivage de la phosphine tertiaire $\text{P}(\text{Ph})\text{R}\text{R}'$ par le lithium.



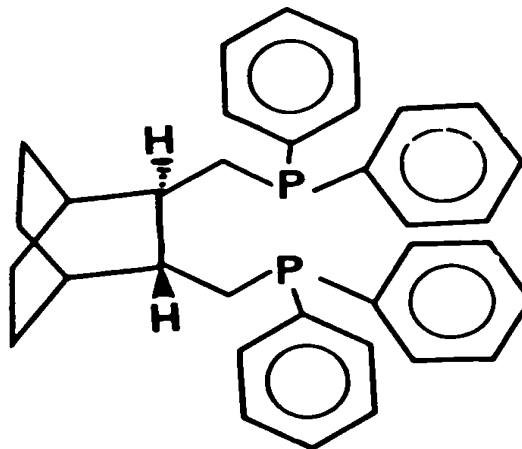
Le phényllithium formé est éliminé par réaction sélective avec le chlorure de t-butyle (48).

Nous avons tenté de préparer de la même manière le O-isopropylidène dihydroxy-2,3 bis(diparanisylphosphino)-1,4 butane (6 $\text{R}' = \text{R}'' = \text{pCH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$) mais le clivage de la trisanisylphosphine par le lithium s'accompagne probablement d'une coupure au niveau du substituant méthoxy de sorte que nous n'avons pu isoler cette diphosphine.

Les diphosphines 3 et 4 dans lequel le cycle dioxolane a été remplacé par un cycle carboné sont préparées selon les schémas décrits (13). Ces synthèses impliquent un dédoublement.



7



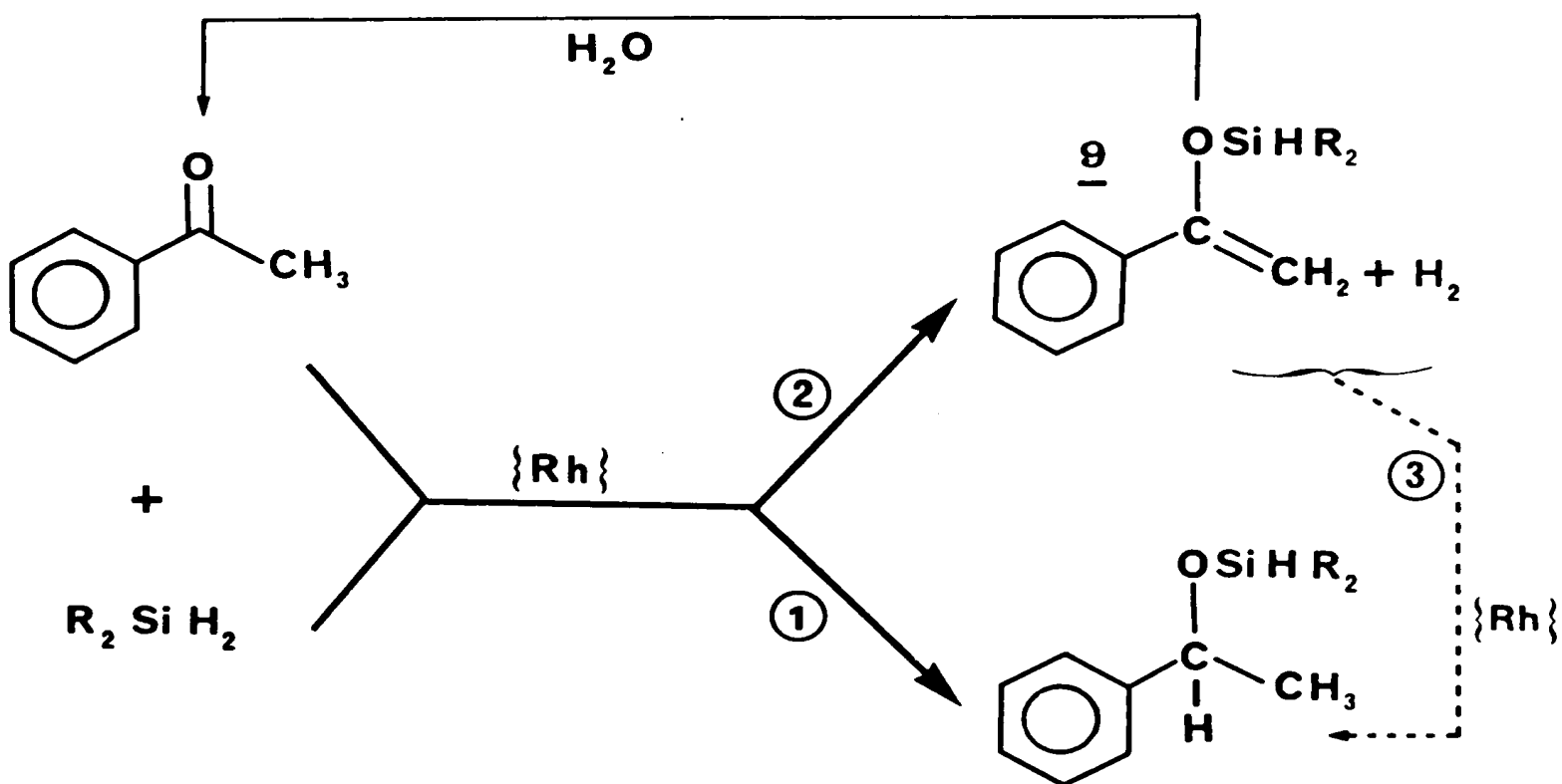
8

Nous avons employé ces phosphines dans l'hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane ; pour cela, nous avons choisi d'utiliser comme catalyseur les complexes neutres du type " P_2RhCl " où P_2 = diphosphine (qu'il conviendrait de faire d'écrire, soit sous forme dimère, soit sous forme stabilisée avec coordination d'une molécule de solvant : P_2RhClS).

Ces catalyseurs présentent, en effet, l'avantage sur les complexes cationiques (49) (50) de pouvoir être préparés très simplement, et in situ, à partir d'un complexe précurseur unique du type $[\text{Rh}(\text{oléfine})_2\text{Cl}]_2$ par simple dissolution dans le benzène en atmosphère inerte en présence d'un équivalent ($\text{Rh}/\text{P} = 1/2$) de diphosphine.

Dans tous les cas, nous avons constaté (par un spectre infra-rouge) la disparition totale de la cétone ; néanmoins, après hydrolyse, on retrouve des proportions parfois importantes d'acétophénone. Ce phénomène est attribué à la réaction concurrente de formation de l'éther d'énol silylique 9 avec libération d'hydrogène. L'hydrolyse de ce composé redonne la cétone de départ (Schéma 4).

Schéma 4 : Compétition entre l'hydrosilylation et la formation de l'éther d'énol silylique de l'acétophénone.



Cette réaction a été signalée par CORRIU et MOREAU au cours de l'hydrosilylation de l'acétophénone par le phényl α -naphtylsilane catalysée par le complexe $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (28). Ces auteurs observent, en effet, 20 % de l'éther d'énol silylique

à côté de l'éther saturé normalement attendu.

La formation de l'éther d'énol silylique est catalysée par les complexes de rhodium puisqu'elle n'est pas observée lorsque l'on mélange dans les mêmes conditions le silane et la cétone en l'absence de rhodium.

Nous avons, par ailleurs, observé que la formation de l'éther d'énol devenait nettement prépondérante dans le cas où l'on utilisait comme catalyseur le complexe précurseur $(\text{RhCODCl})_2$ en l'absence de phosphines. Dans les mêmes conditions que les expériences précédentes, on observe, en effet, jusqu'à 75 % d'énolisation contre 25 % seulement de réduction. Ce fait expérimental a d'ailleurs été signalé indépendamment par d'autres auteurs (51). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II : Hydrosilylation de l'acétophénone par le diphenylsilane par des complexes neutres du rhodium avec des diphosphines dérivées de la (-) DIOP (a).

Diphosphine	Enolisation %	Réduction %	Pureté optique % (b)	Configuration absolue
<u>6a</u> (-) DIOP	2	98,5	24	R
<u>6b</u> "	8	92	3,5	S
<u>6c</u> "	32	68	3,1	R
<u>7</u> "	15	85	21,5	R
<u>8</u> "	8	93	7,5	R
Sans phosphine	75	25	-	-

(a) Rhodium/Cétone = 0,2 % ; Cétone/Silane = 1 ; Rh/P = 1/2 ; $[\text{Rh}] = 25 \cdot 10^{-3} \text{ M/Benzène}$: 6h à 0°C puis 40h à 20°C.

(b) Calculée à partir de la valeur $[\alpha]_D^{23} = -52,5^\circ$ (c = 2,27 ; CH_2Cl_2) pour le phényl-1 éthanol optiquement pur (52).

Nous avons observé, et ce d'une façon très générale, un parallèle entre le taux de réduction et le rendement optique. En effet, lorsque l'hydrosilylation

s'accompagne d'une "énolisation" importante, la pureté optique de l'alcool obtenu est généralement faible. Ceci confirme donc l'hypothèse d'une participation d'un complexe non stabilisé par des phosphines donc non chiral qui fait chuter le taux de synthèse asymétrique tout en favorisant la réaction compétitive d'"énolisation"

Il est possible d'envisager une autre explication, à savoir la compétition avec un mécanisme de réduction passant par l'hydrogénation de l'éther d'énol silylique catalysée par les complexes du rhodium (réactions ② puis ③ du schéma 4) ; si cette réaction est moins sélective ou conduit au produit de réduction de configuration opposée, on doit observer aussi une chute de rendement optique. Ceci nous paraît, cependant, peu probable. Nous avons, en effet, effectué des hydrogénations d'éthers d'énols silyliques (voir page 134). Nous avons obtenu des produits de même configuration qu'après hydrosilylation ; cependant, cette réaction est lente et requiert des pressions d'hydrogène élevées : elle ne peut donc entrer en compétition avec la réduction via l'hydrosilylation.

Si l'on admet que la formation de l'éther d'énol est catalysée par les complexes ne comportant pas de ligands phosphines, le taux d'"énolisation" traduit dans une certaine mesure le pouvoir complexant des phosphines mises en jeu. Il apparaît alors que les phosphines aromatiques 6a, 6b, 7 et 8 sont de meilleurs ligands que la diphosphine 6c. Le pontage établi entre les deux atomes de phosphore peut imposer une géométrie défavorable ou créer un encombrement plus important gênant dans une certaine mesure la complexation. Un autre facteur peut être invoqué : chaque phosphore ne porte qu'un seul noyau aromatique. HASZELDINE et collaborateurs ont montré que dans l'hydrosilylation de l'hexène-1 par le triéthylsilane, l'activité des complexes PR_3RhCl augmentait généralement quand le nombre de noyaux aromatiques portés par la phosphine est augmentée. On observe, en particulier, la séquence $Cy_3P \ll PhCy_2P < Ph_2CyP$ (où Cy = cyclohexyle) (42b). La phosphine 6c conduit donc à un catalyseur moins actif (le même phénomène est observé en hydrogénation des oléfines (53)) et une participation plus importante des

complexes non chiraux, qui se traduit également par une diminution de la sélectivité, peut expliquer la chute du rendement optique.

Néanmoins, l'intervention des complexes ne comportant pas de ligands phosphorés n'est probablement pas seule en cause : l'existence de tels complexes semble peu plausible dans le cas du catalyseur de WILKINSON $(PPh_3)_3RhCl$. Les facteurs stériques jouent également un rôle non négligeable. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point lorsque nous discuterons les mécanismes possibles pour cette réaction. Il serait assurément intéressant de pouvoir la contrôler et la réaliser de façon sélective : elle offre, en effet, une nouvelle voie d'accès à des éthers d'énols silyliques comportant des groupements silylés variés. Ces composés sont des intermédiaires de synthèse extrêmement précieux ainsi que nous le montrerons dans le chapitre IV.

Le rendement optique de l'hydrosilylation est déterminé par mesure du pouvoir rotatoire de l'alcool formé par hydrolyse de l'éther silylique qui n'est pas isolé.

Les puretés optiques observées sont faibles sauf dans le cas de la DIOP ou de son homologue carboné 7. Nous avons proposé une explication dans le cas de la phosphine 6c, il peut y en avoir d'autres : cette phosphine comporte deux phosphores asymétriques et elle est probablement obtenue sous forme d'un mélange d'isomères. On peut penser que l'induction est due en grande partie aux centres de chiralité les plus proches du site catalytique c'est-à-dire aux atomes de phosphore. Il peut également y avoir compétition entre les inductions dues aux divers centres de chiralité du ligand. Si, de plus, certains de ces centres (phosphores) ne sont pas optiquement purs, on comprend la chute du rendement optique.

Le cas de la phosphine 6b relève d'une analyse différente : le blocage de la DIOP dans une conformation où les phényles sont coplanaires diminue l'induction asymétrique mais surtout entraîne une inversion de la configuration du phényl-1 éthanol formé probablement en raison d'une modification importante de la géométrie

du complexe. Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui observé dans le cas de l'hydrogénation de précurseurs d'acides aminés (46) ou dans celui de l'hydroformylation des oléfines (6) avec cette même diphosphine. Il constitue, en effet, un nouvel exemple dans lequel une même chaîne chirale peut conduire à des produits de configuration opposée.

Le remplacement du cycle dioxolane de la DIOP par un cycle carboné à cinq chaînons ne modifie pas sensiblement l'induction asymétrique. Par contre, celle-ci chute lorsque l'on utilise la diphosphine 8 probablement en raison d'un changement important dans la conformation du cycle de chélation.

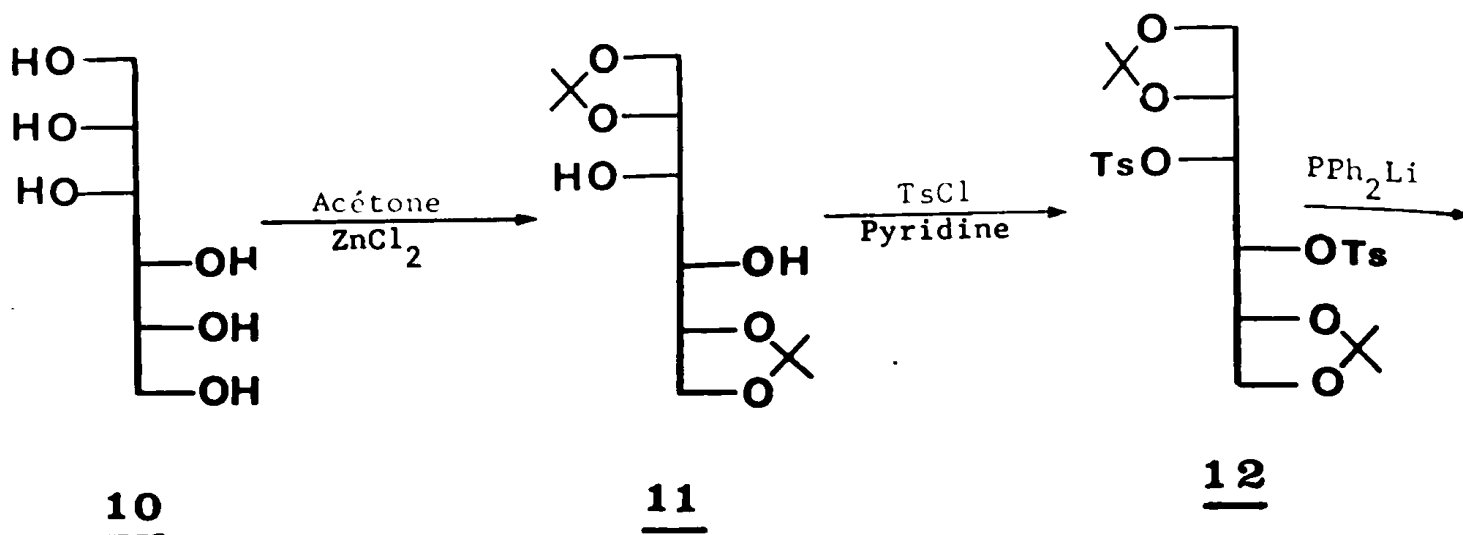
2. Utilisation de diphosphines-1,2

Des ligands diphosphines-1,2 présentent l'avantage d'un bon pouvoir chélatant et permettent de rapprocher les centres asymétriques de la chaîne chirale du centre métallique. Aussi avons-nous cherché à préparer des diphosphines chirales de ce type. Nous envisageons la synthèse de ces composés par une voie analogue à celle utilisée dans la préparation de la DIOP c'est-à-dire par substitution d'un ditosylate de diol-1,2 par le diphenylphosphure de lithium.

Les sucres et leurs dérivés fournissent une entrée intéressante vers des diols chiraux sans nécessiter de dédoublement. Nous avons choisi d'utiliser le mannitol qui nous permet d'accéder à un diol qui conserve un axe de symétrie C_2 comme celui de la DIOP. Le D-mannitol 10 est converti en diisopropylidène-1,2-5,6 D-mannitol 11 selon BAER et FISHER (54) puis en ditosylate 12 selon BRIGL et GRUNER (55) (Schéma 5).

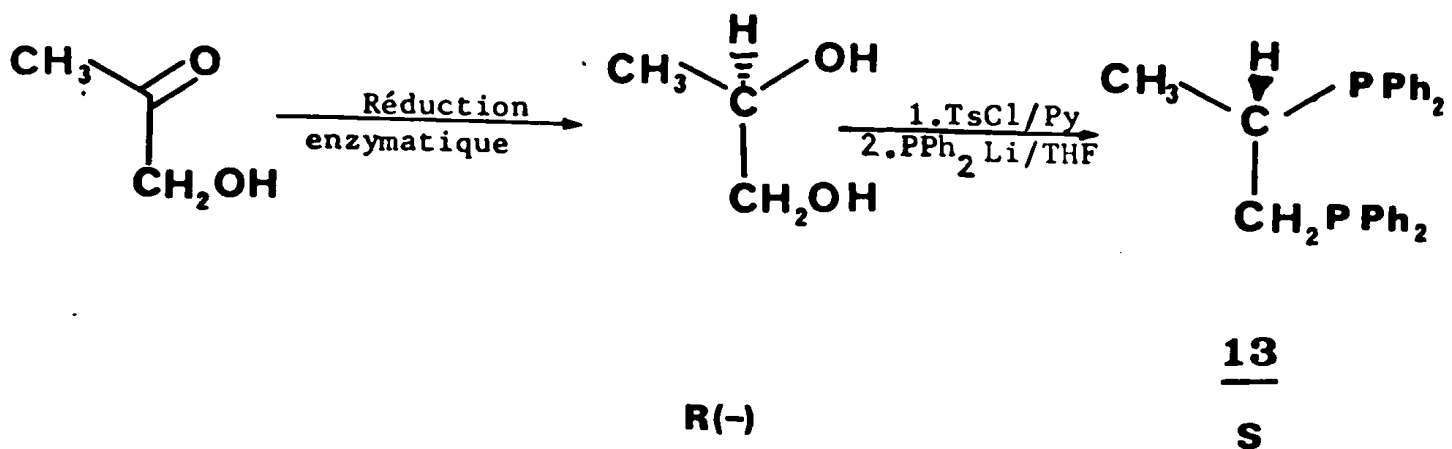
Il n'a pas été possible d'effectuer la substitution des fonctions tosylates. Nous n'avons pu isoler la diphosphine attendue. Des échecs analogues ont été signalés (56), attribués à la formation d'un époxyde puis ouverture de celui-ci par l'anion phosphoré, ce qui conduit à une hydroxy phosphine (46).

Schéma 5



Par cette voie, POULIN a néanmoins pu isoler un peu de (S) bis(diphénylphosphino)-1,2 propane 13 (53) (Schéma 6).

Schéma 6 : Préparation du (S) bis(diphénylphosphino)-1,2 propane. (Référence (53))



Nous avons utilisé cette diphosphine dans une hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane. Le phényl-1 éthanol obtenu à la configuration S et une pureté optique de 3 %. Cette valeur peu élevée n'exclut pas, cependant, la possibilité de réaliser des synthèses asymétriques importantes avec des ligands de ce type mais leur utilisation nécessite au préalable la mise au point d'une méthode efficace de synthèse. Cette étude est en cours au laboratoire (53).

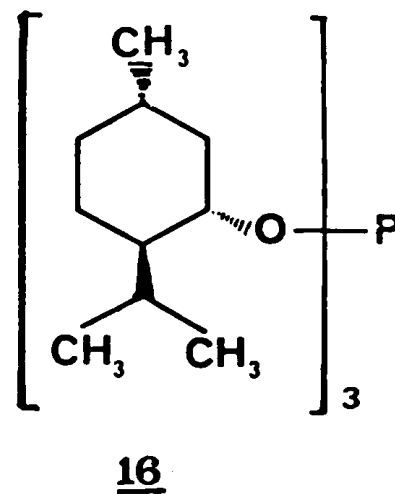
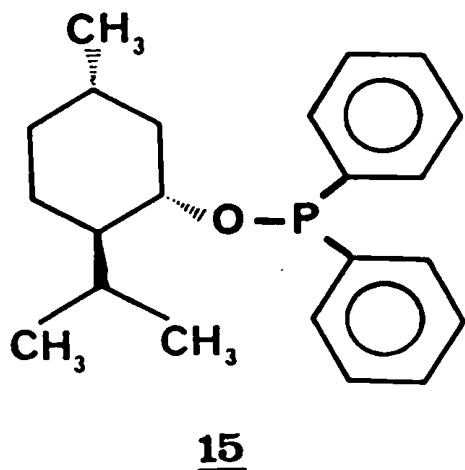
3. Utilisation de ligands phosphites et phosphinites

Les phosphites $P(OR)_3$ et phosphinites $RR'P(OR'')$ sont connus pour pouvoir jouer le rôle de ligands dans des complexes des métaux de transition et de tels complexes ont été utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation (56) (57) (58). Ces composés sont aisément accessibles à partir d'alcools chiraux aussi avons-nous cherché à les utiliser comme ligands dans des catalyseurs d'hydrosilylation.

a. Préparation des ligands

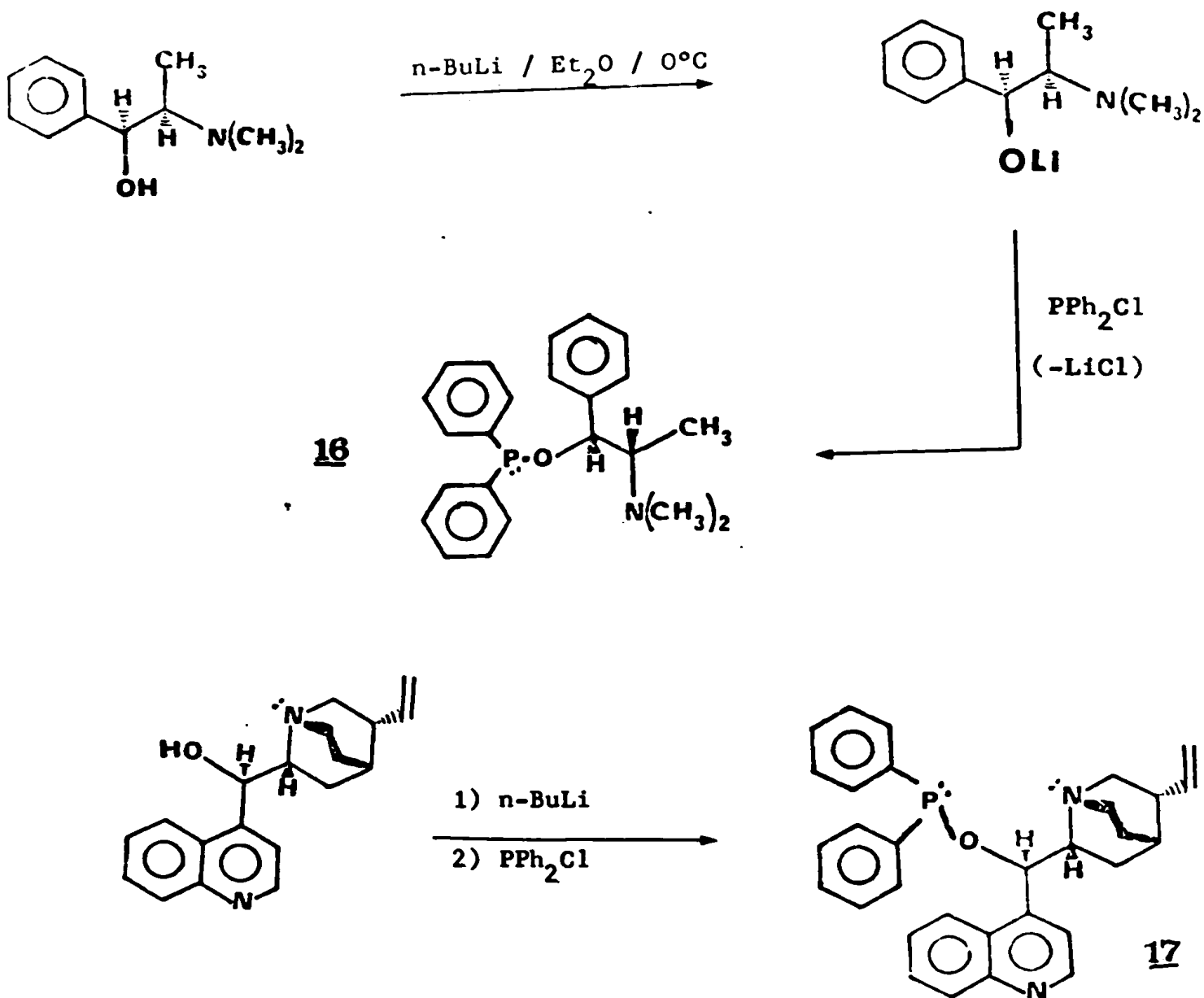
Le phosphite de trimenthyle 14 est obtenu par action du (-) menthol en excès sur le trichlorure de phosphore en présence de tributylamine (59).

Par réaction entre le (-) menthol et la chlorodiphénylphosphine en présence d'une base, nous obtenons le diphénylphosphinite de menthyle 15.



Dans le cas des phosphinites dérivant des aminoalcools (N-méthyléphédrine et cinchonidine) la même méthode n'est guère applicable, aussi avons-nous, au préalable, transformé l'alcool en son alcoolate lithien par action d'un équivalent de butyllithium avant d'ajouter la chlorodiphénylphosphine (Schéma 7). On prépare ainsi aisément la O-diphénylphosphino N-méthyléphédrine 16 et la O-diphénylphosphinocinchonidine 17.

Schéma 7

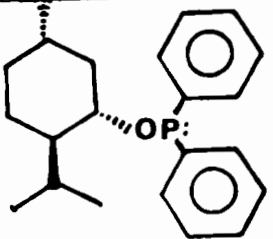
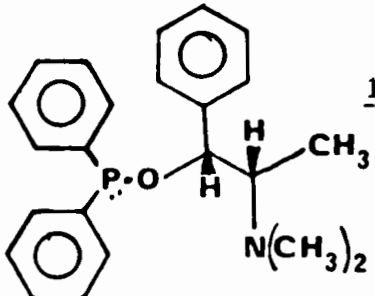
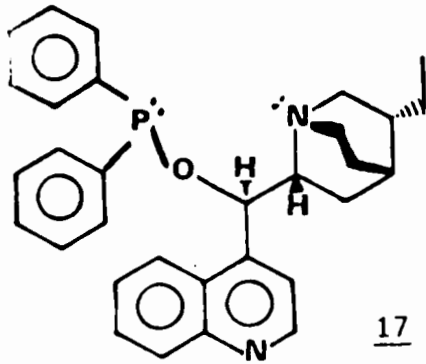
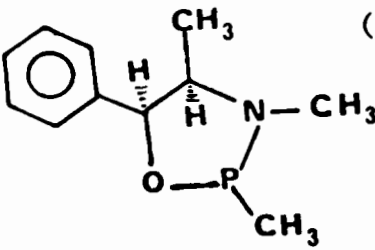
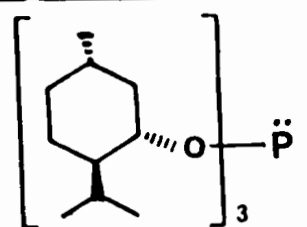


b. Hydrosilylations

Les ligands phosphites et phosphinites sont mis en présence du complexe pré-curseur $(\text{RhCODCl})_2$ dans le benzène puis ces solutions catalytiques sont injectées au mélange de cétone et de silane. Dans le cas des aminophosphinites, nous avons fait varier le rapport Rh/P afin de vérifier si de tels composés pouvaient jouer le rôle de ligands chélatants. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III

Si l'on s'en tient aux rendements chimiques, on s'aperçoit que des ligands du type phosphinite ou phosphite peuvent fort bien permettre l'élaboration de catalyseurs d'hydrosilylation puisque les rendements en alcool de réduction peuvent

Tableau III . Hydrosilylations de l'acétophénone catalysées par des complexes du type "RhClL₂" (a).

Ligand L	Rh/P	Temps	Avancement %	Sélectivité % (b)	P.O.	C.A.
 $\underline{15}$	1/2	40h	100	92	0	
 $\underline{16}$	1/1 1/2	24h 17h	95 95	91 63	15,5 12	R R
 $\underline{17}$	1/1 1/2	24h 24h	100 100	61 51	0 0	
 (c)	1/2	24h	90	57	4,3	S
 $\underline{14}$	1/2	72h	100	89	0,4	S

(a) Rh/Cétone = 0,2% ; Silane/Cétone = 1,1 ; Solvant = Benzène ;
Température = 20°C.

(b) Sélectivité réduction contre "énolisation" : sélectivité % = pourcentage de réduction = $100 \times \frac{\text{Rendement alcool}}{\text{Avancement}}$; le rendement en alcool

est mesuré par RMN avec étalon interne

être de l'ordre de 90 % après quelques heures de réaction à température ambiante. Par contre, les inductions asymétriques produites par ces ligands sont faibles ou même nulles. Le groupement menthoxy, en particulier, est un mauvais inducteur. Plus étonnant est le contraste entre les inductions produites par le dérivé de la N-méthyléphédrine (15,5 %) et celui de la cinchonidine (0 %). Ce résultat est inattendu en raison des structures voisines de ces composés.

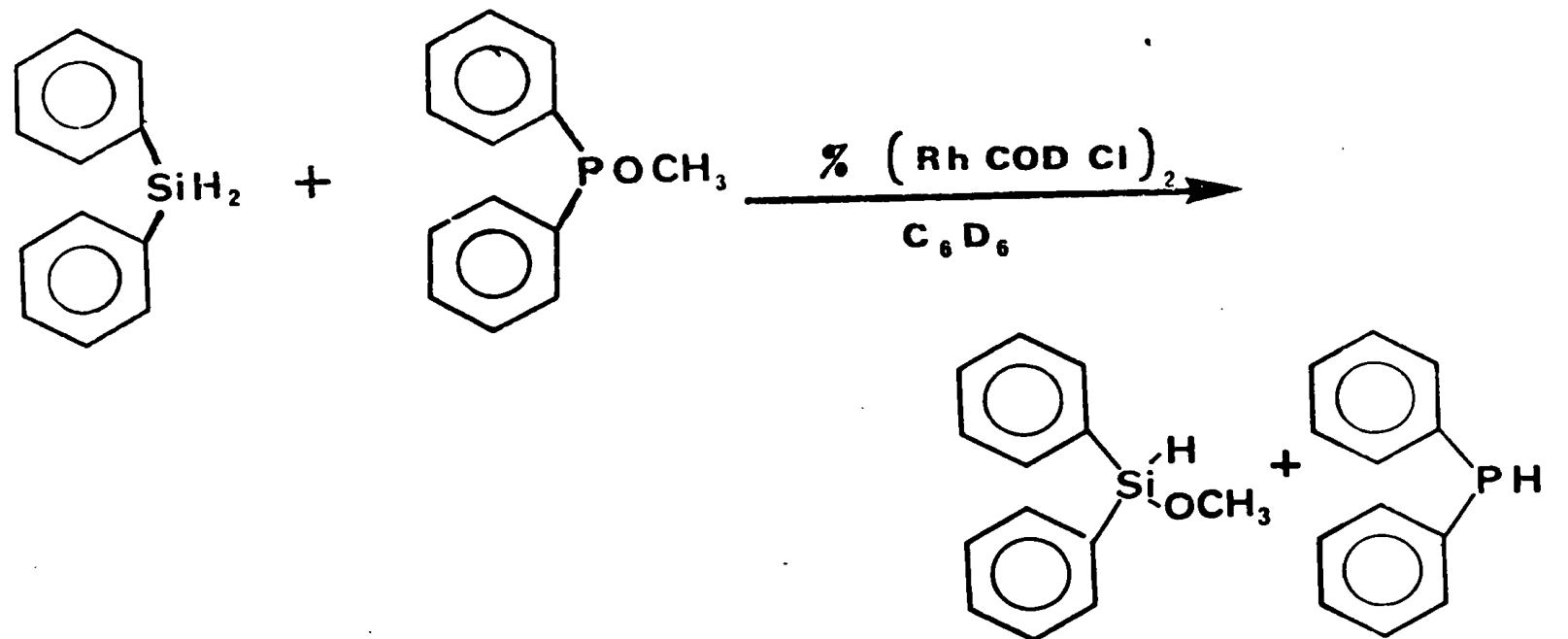
Considérant le taux non négligeable dans plusieurs cas de la réaction d'"éno-lisation", nous pensons qu'une participation de complexes non chiraux ne peut être exclue mais cette explication n'est probablement pas la seule justifiant ces faibles inductions asymétriques.

Les silanes ont la propriété de réduire les liaisons phosphore-oxygène et phosphore-halogène dans différentes conditions expérimentales (60). Aussi avons-nous voulu vérifier si une réaction de ce type, en détruisant le ligand chiral, n'était pas à l'origine des mauvais rendements optiques.

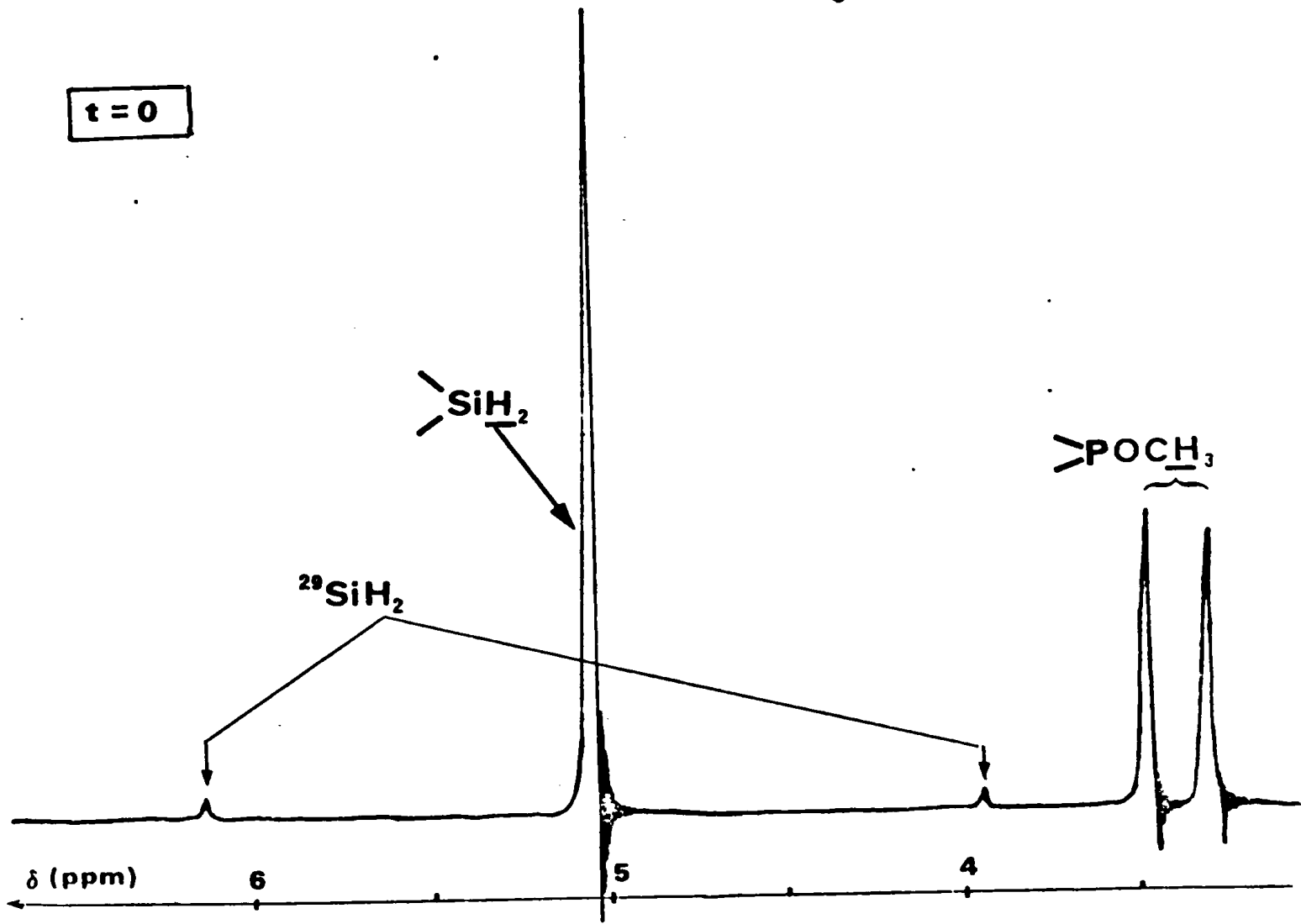
Pour cela, nous avons mis en présence du diphénylsilane et du diphénylphosphinite de méthyle (silane/phosphinite = 2) en solution dans du benzène- d_6 . En l'absence de rhodium, aucune évolution du mélange n'est visible en RMN après trois semaines à 35°C. L'addition de $(\text{RhCODCl})_2$ (Rh/Si = 1 %) entraîne une lente évolution : disparition du silane et du phosphinite accompagnée d'un léger dégagement gazeux. Après trois semaines à 35°C, l'examen des spectres RMN (figure 1) nous permet d'envisager la séquence de réactions indiquée dans le schéma 8.

Ce schéma explique que la concentration de la diphénylphosphine reste toujours faible (état stationnaire). La première réaction est possible en l'absence de catalyseur mais requiert alors des températures élevées : elle ne se fait pas en l'absence de rhodium à température ambiante. La réaction de couplage déshydrogénant conduisant aux silylphosphines n'est pas sans rappeler la réaction de formation des silylamines par couplage entre des amines secondaires et des hydrosilanes qui sont catalysées par le complexe $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (61). Par hydrolyse, ces silylphos-

Fig. 1 : Etude RMN (^1H) de la réduction du diphénylphosphinite de méthyle par le diphénylsilane catalysée par "RhCOD Cl S"



t = 0



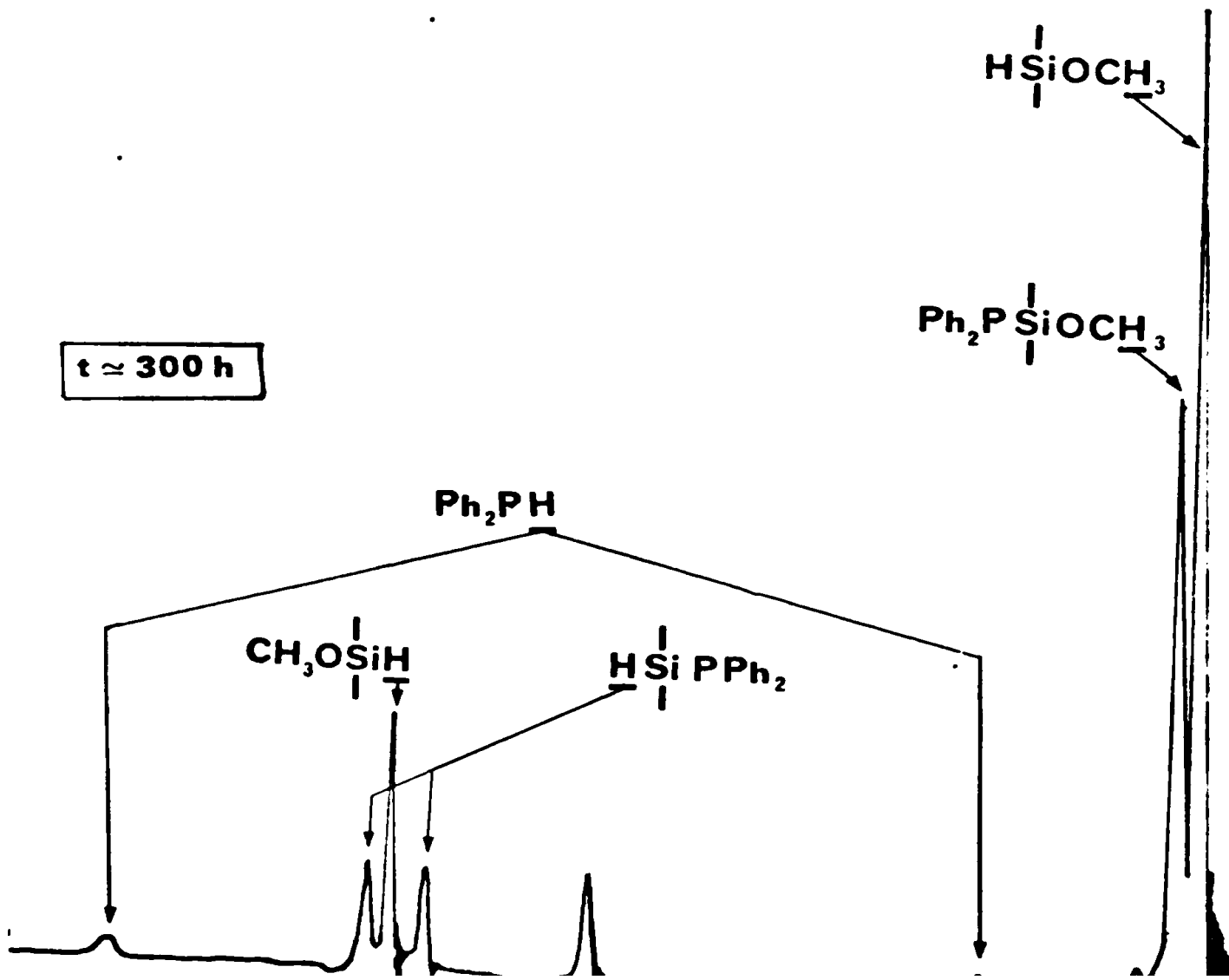
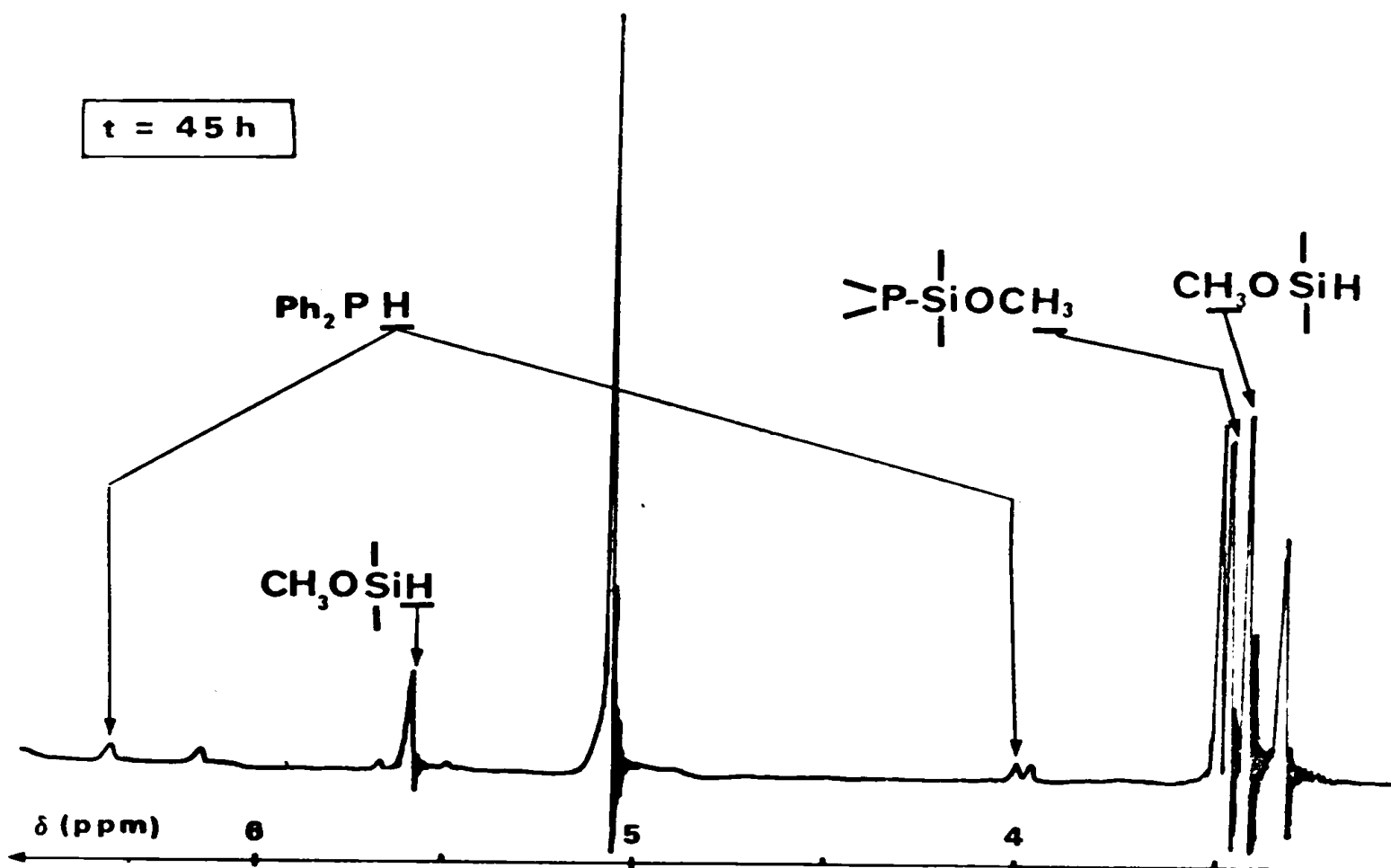
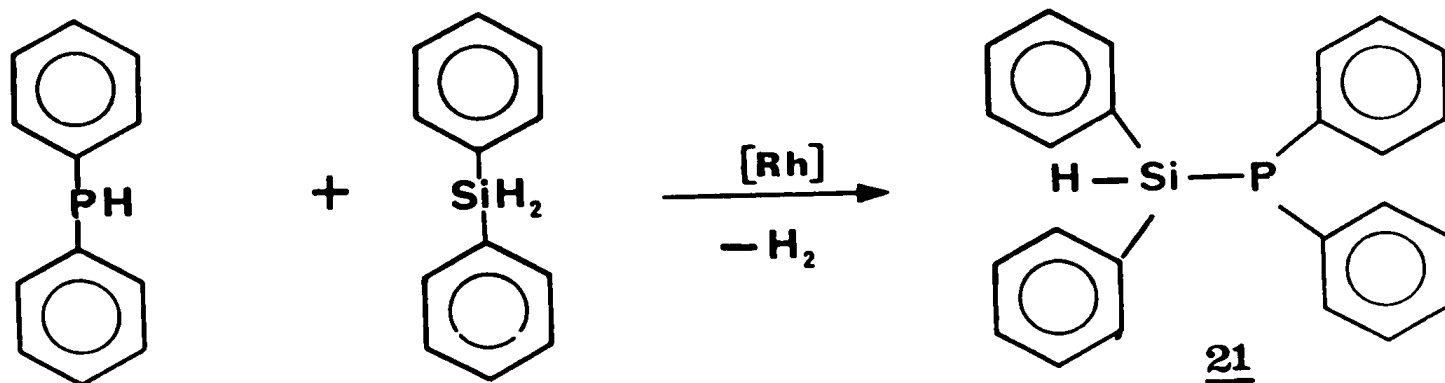
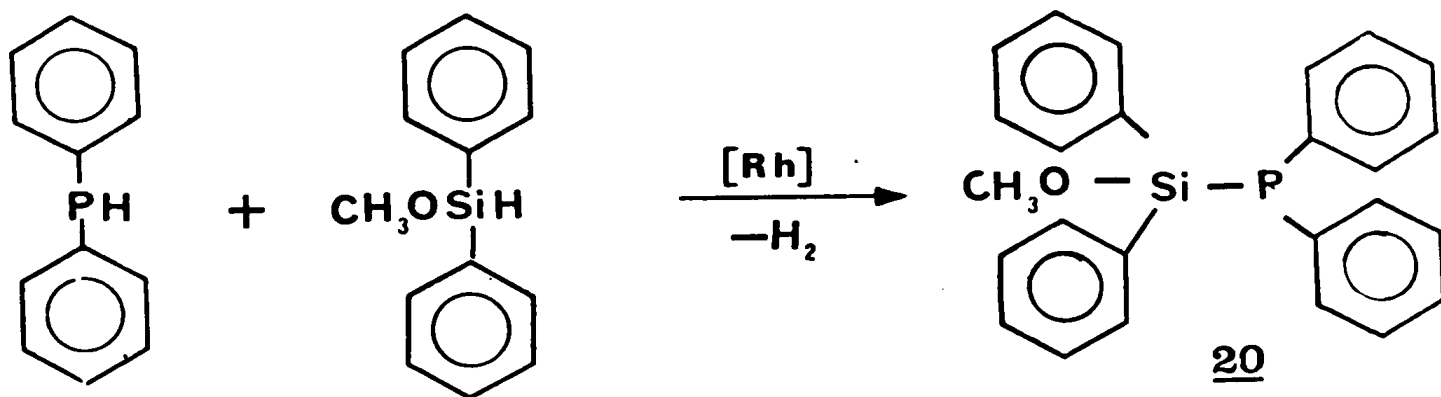
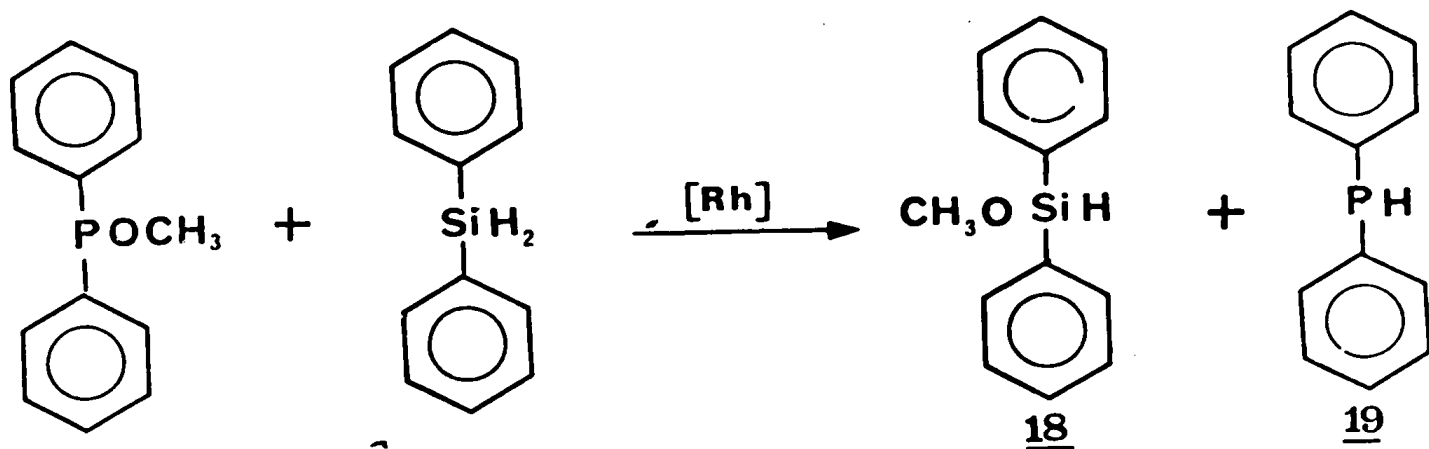
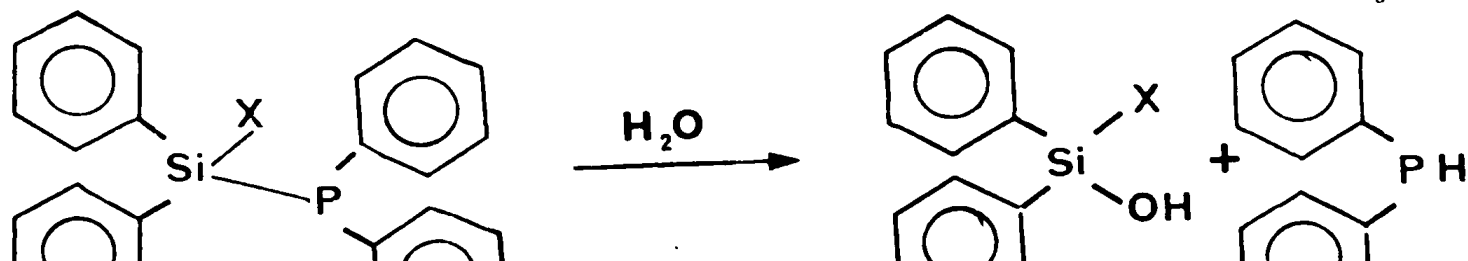


Schéma 8



X = H, OCH₃



phines redonnent la diphénylphosphine et un silanol ainsi que nous l'avons observé par RMN.

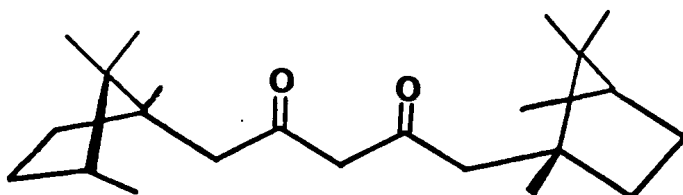
Bien que ces réactions soient lentes, elles peuvent, cependant, se produire au cours des hydrosilylations que nous avons effectuées en présence de ligands comportant des liaisons phosphore-oxygène ; nous devons, en effet, considérer que le silane se trouve en très gros excès par rapport au ligand (Si/P = 500), ce qui peut compenser la lenteur intrinsèque de la réaction. Dans ces conditions, le ligand chiral est plus ou moins rapidement remplacé par une phosphine non chirale, diphénylphosphine ou silylphosphine, et le rendement optique est fortement diminué voire annulé.

De ce fait, nous n'avons pas poursuivi l'étude des ligands comportant des liaisons réductibles phosphore-azote ou phosphore-oxygène. Notons, cependant, que les réactions que nous avons mises en évidence peuvent constituer une voie d'accès à des silylphosphines variées.

4. Utilisation de ligands β -dicétoniques

Les β -dicétones donnent lieu à la formation de complexes stables avec la plupart des métaux dont le rhodium (62). En outre, de nombreuses β -dicétones chirales ont été créées dans le but de réaliser des réactifs de déplacement chimique chiraux pour le dosage de pureté optique par RMN (63) (64). Il y a donc là une famille de ligands chiraux importante, qui n'a pourtant guère été utilisée pour l'élaboration de complexes catalytiques. Aussi avons-nous choisi d'utiliser des complexes dicétoniques du rhodium comme catalyseurs d'hydrosilylation.

Nous avons préparé le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{DCM})]$ (où COD = cyclooctadiène-1,5 et DCM = dicampholylméthane 22) par analogie avec la préparation classique du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Acac})]$ (65). Nous avons également utilisé le complexe $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{FC})]$ (avec FC = formyl-2 camphre) disponible au laboratoire.



22

Ces complexes nous ont permis de catalyser l'hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane. Dans le premier cas, on observe 70 % de réduction contre 30 % d'énolisation tandis que le deuxième complexe donne 100 % d'alcool de réduction. Malheureusement, dans les deux cas, le phényl-1 éthanol obtenu est inactif. Deux explications sont possibles à ces faibles rendements optiques (qui ont également été observé dans l'hydrogénation d'oléfines). Ces ligands peuvent être de mauvais inducteurs ou bien ils sont facilement éliminés (en particulier, par réduction).

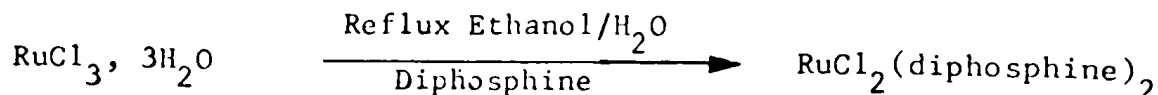
II. AUTRES MODIFICATIONS APPORTEES AU SYSTEME CATALYTIQUE

Nos résultats montrent que la DIOP reste le meilleur ligand chiral pour la préparation de catalyseurs d'hydrosilylation asymétrique de cétones. Aussi la suite de notre travail a-t-elle été effectuée avec des catalyseurs comportant ce ligand.

1. Catalyseurs solubles divers

CORRIU et MOREAU ont montré que le complexe $[(PPh_3)_3RuCl_2]$ pouvait être utilisé comme catalyseur d'hydrosilylation bien qu'il soit moins actif que le complexe du rhodium $[(PPh_3)_3RhCl]$ (28). Nous avons préparé un complexe du ruthénium compor-

tant le ligand (+) DIOP : $[\text{RuCl}_2 (+) \text{DIOP}]_2$ selon la réaction



décrite par CHATT et HAYTER (66).

Des complexes cationiques du rhodium contenant comme ligand chiral la benzyl-méthylphénylphosphine ont été utilisés avec succès comme catalyseurs d'hydrosilylation asymétriques (34).

Nous avons, quant à nous, montré que des complexes cationiques du rhodium et de la DIOP étaient actifs. La préparation de ces complexes a été publiée récemment (50).

Les résultats des hydrosilylations de l'acétophénone par le diphenylsilane que nous avons effectuées en présence de ces complexes figurent dans le tableau IV

Tableau IV. Hydrosilylations de l'acétophénone par le diphenylsilane catalysées par divers complexes solubles (a).

Complexe	Température	Temps	Rendement (CPV) en alcool (%)	P.O. (%)	C.A. (d)
$[\text{RhCOD} (+)\text{DIOP}]^+ \text{ClO}_4^-$	0°C	6h	70 (b)	21,1	S
$[\text{Rh}((+)\text{DIOP})_2]^+ \text{PF}_6^-$	20°C	100h	- (c)	24,5	S
"Rh Cl (+)DIOP"	0°C	6h	98	24	S
$\text{Ru Cl}_2 [(+)\text{DIOP}]_2$	80°C	120h	98	17,8	S

- (a) Catalyseur/Cétone = 0,2% ; Silane/Cétone = 1 ; Solvant : benzène.
 (b) Il se forme en outre 30% d'éther d'énol $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiHPh}_2)\text{Ph}$.
 (c) Non mesuré : réaction très incomplète.
 (d) P.O.% = pureté optique % ; C.A. configuration absolue

La configuration du phényl-1 éthanol est indépendante de la nature du catalyseur pour autant que l'on utilise le même antipode de la DIOP. Les rendements optiques sont tous du même ordre de grandeur dans le cas des complexes du rhodium. Doit-on conclure à une géométrie similaire des complexes cationique ou neutre ou encore à l'intervention d'un complexe cationique généré à partir du système $(\text{RhCODCl}) + \text{DIOP}$? Nous pensons que non, En ce qui concerne l'hydrogénation, le complexe cationique $[\text{RhH}_2\text{DIOPS}_2]^+ \text{Cl}^-$ ne semble se former qu'en présence d'un solvant polaire (mélange benzène-éthanol) et non dans le milieu benzénique non polaire qui est utilisé en hydrosilylation. En effet, dans le cas de l'hydrogénation de l' α -acétamidostyrène, l'utilisation de l'éthanol pur comme solvant entraîne une complète inversion de la configuration du produit par rapport à celui provenant de la réduction effectuée dans le benzène pur. Dans ce solvant, le complexe catalytique est supposé être du type neutre (RhClDIOP H_2) , tandis que dans l'éthanol celui-ci serait transformé en complexe cationique $[\text{Rh DIOP H}_2]^+ \text{Cl}^-$.

Cette hypothèse est confirmée par les résultats d'hydrogénation du même substrat catalysées par le complexe cationique $[\text{Rh DIOP H}_2]^+ \text{ClO}_4^-$ (généré à partir de $[\text{Rh COD DIOP}]^+ \text{ClO}_4^-$ en atmosphère d'hydrogène) : le catalyseur cationique conduit, quelque soit le solvant, au même antipode que le complexe Rh Cl DIOP dans l'éthanol (50). Notons que l'énamide est susceptible de jouer le rôle de ligand bidenté, stabilisant de ce fait le complexe cationique (67) (5) ; en l'absence de tels ligands, la transformation en complexe cationique est moins probable, quoique l'on puisse envisager la possibilité d'une stabilisation par des ligands silylés.

Nous observons une légère diminution du rendement optique lorsque l'on remplace le système $(\text{RhCODCl})_2 + 2 \text{DIOP}$ par les complexes cationiques. Dans le cas de $[\text{Rh}(\text{DIOP})_2]^+ \text{PF}_6^-$, cette diminution est probablement masquée par une légère augmentation due à l'accroissement du rapport P/Rh (voir page 46).

La même observation est possible si l'on compare les résultats publiés par KUMADA qui utilise le complexe cationique $[\text{RhH}_2(\text{BMPP})_2\text{S}_2]^+ \text{ClO}_4^-$ (68) et ceux d'OJIMA qui emploie la même monophosphine (BMPP = benzylméthylphénylphosphine) dans le système $(\text{Rh COD Cl})_2 + 4 \text{ BMPP}$ (11). Cette comparaison montre que dans la plupart des cas, les inductions asymétriques sont plus faibles avec le complexe cationique qu'avec le complexe neutre. L'ordre de grandeur reste le même avec les monohydrosilane mais les écarts peuvent devenir considérables avec les dihydrosilanes (11). OJIMA en conclut que les catalyseurs réels sont très proches dans les deux cas mais ne sont pas identiques. Nous pensons, en particulier, que la présence du contre-ion dans la première sphère de coordination du métal (cas de Cl) peut créer des contraintes stériques beaucoup plus importantes que lorsque ce contre-ion est plus éloigné (complexes cationiques).

Les différences d'activité observées entre les complexes comportant un ligand diphosphine et ceux qui en possèdent deux s'interprètent en considérant que les complexes du second type ne peuvent conduire à des entités catalytiques qu'après libération de sites actifs par élimination d'une molécule de diphosphine. La concentration en espèces actives est donc de ce fait beaucoup moindre.

L'utilisation de complexes cationiques préformés ne semble donc pas avantageuse : pas de gain en stéréosélectivité ni en vitesse de réaction. De plus, ces catalyseurs semblent sujets à un phénomène de vieillissement entraînant une diminution de rendement optique (50).

2. Etude des catalyseurs insolubilisés

Les catalyseurs solubles que nous avons utilisés présentent un certain nombre d'avantages mais ils posent toujours le problème d'une pollution éventuelle des produits si la séparation du catalyseur est difficile.

De plus, pour des raisons économiques, il est intéressant de pouvoir récupérer un catalyseur coûteux et élaboré afin de le réutiliser.

c'est pourquoi de nombreux auteurs ont réalisé des catalyseurs hétérogènes par insolubilisation des catalyseurs homogènes sur des supports variés, en particulier, par greffage sur des polymères (69). C'est ainsi qu'une résine polystyrène porteuse de fonctions phosphines a pu être utilisée comme ligand de complexes du rhodium catalyseurs d'hydrosilylations d'oléfines (70). Dans ce laboratoire, a été réalisée la synthèse d'une DIOP insolubilisée sur support polystyrène 23 qui a permis la préparation d'un catalyseur hétérogène efficace pour l'hydrosilylation asymétrique de cétones (9). La vitesse de réaction est diminuée, mais les inductions asymétriques sont identiques à celles obtenus à l'aide du catalyseur soluble analogue. Le catalyseur est aisément récupéré et réutilisé en donnant des résultats comparables.

L'utilisation de catalyseurs insolubilisés soulève, toutefois, le problème de la présence d'espèces solubles. Ce point est particulièrement important dans le cas de catalyseurs insolubilisés chiraux. Les espèces solubles sont, en effet, dépourvues de ligand chiral et si elles conservent une bonne activité catalytique elles sont alors responsables d'une diminution du rendement optique. Il est donc, utile d'évaluer leur importance afin, si possible, de limiter leur intervention et augmenter ainsi l'efficacité du catalyseur asymétrique.

L'étude des espèces solubles coexistant, éventuellement, avec des complexes insolubilisés sur des ligands phosphiniques polymériques, est également une façon de mettre en évidence la présence des complexes non phosphinés dont nous avons parlé précédemment et auxquels sont attribués, dans certains cas, la diminution de rendement optique et la perte de sélectivité (hydrosilylation par rapport à la formation de l'éther d'énol silylique).

DIETZMANN, TOMANOVA et HETFLEJS (189) ont observé, dans le cadre d'hydrosilylations d'oléfines par le trichlorosilane et le triéthoxysilane, une augmentation de l'activité d'un catalyseur insolubilisé avec la réticulation du polymère support : les polymères les plus macroporeux sont les plus actifs. Les auteurs proposent deux interprétations :

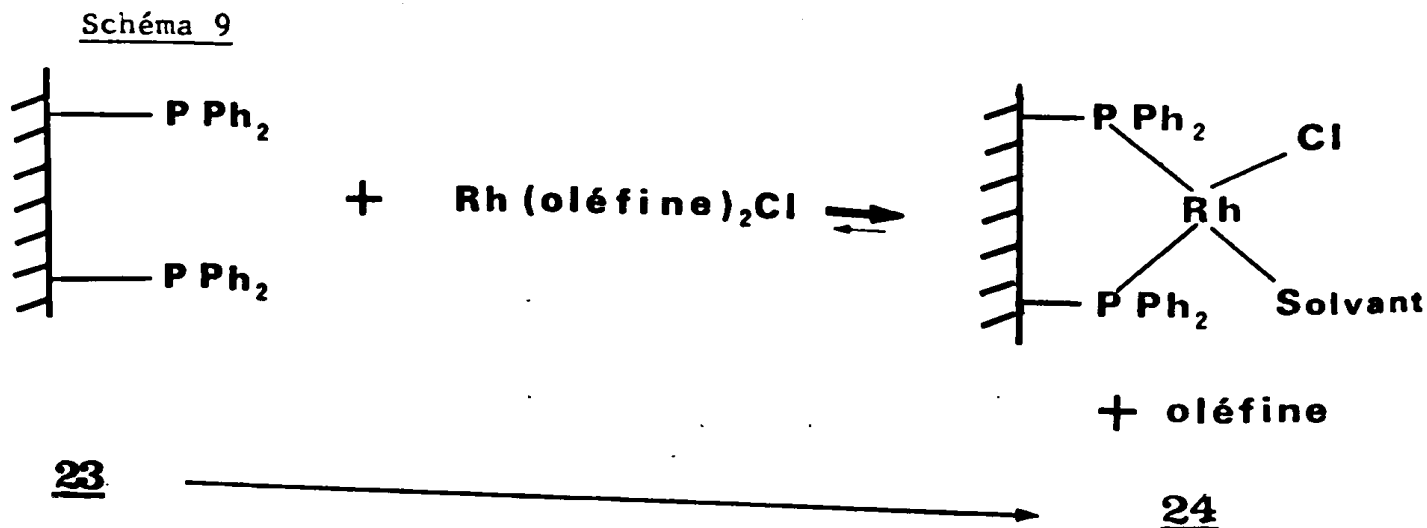
- La réaction se fait dans les pores du polymère, auquel cas, l'activité est régie par les facteurs de diffusion.

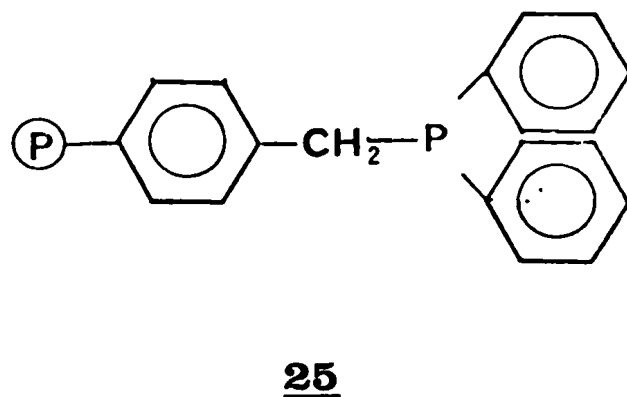
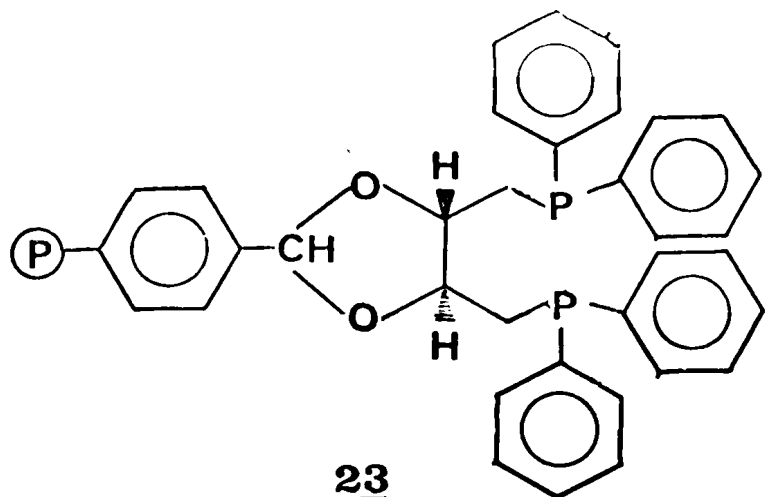
- Le complexe supporté n'est que le précurseur de l'espèce catalytique active soluble ; l'activité dépend alors de la facilité avec laquelle l'espèce soluble est extraite du support polymérique.

Les auteurs ont observé jusqu'à 40 % de rhodium transféré dans la solution. Signalons, cependant, que le cas étudié réunit plusieurs facteurs favorables à la "solubilisation" du métal : l'utilisation d'un ligand polymérique faible et monodenté (résine de MERRIFIELD porteuse de groupements diméthylamino), la présence de silanes (Cl_3SiH ou $(\text{EtO})_3\text{SiH}$) réputés donner des complexes stables avec le rhodium (41) (42) et de ligands carbonyle qui peuvent également contribuer à la stabilisation d'espèces solubles.

La technique que nous avons utilisé dans cette étude s'apparente à celle du "test à trois phases" proposée par REBEK pour la détection des intermédiaires réactifs (71).

Nous préparons une résine rhodiée 24 (ou 26), selon le schéma 9, par mise en contact dans le benzène d'une résine phosphine 23 (ou 25) et d'un complexe précurseur oléfinique du rhodium $[\text{Rh}(\text{oléfine})_2\text{Cl}]_2$. La résine rhodiée est lavée à plusieurs reprises pour éliminer les complexes solubles ou adsorbés à la surface du polymère.



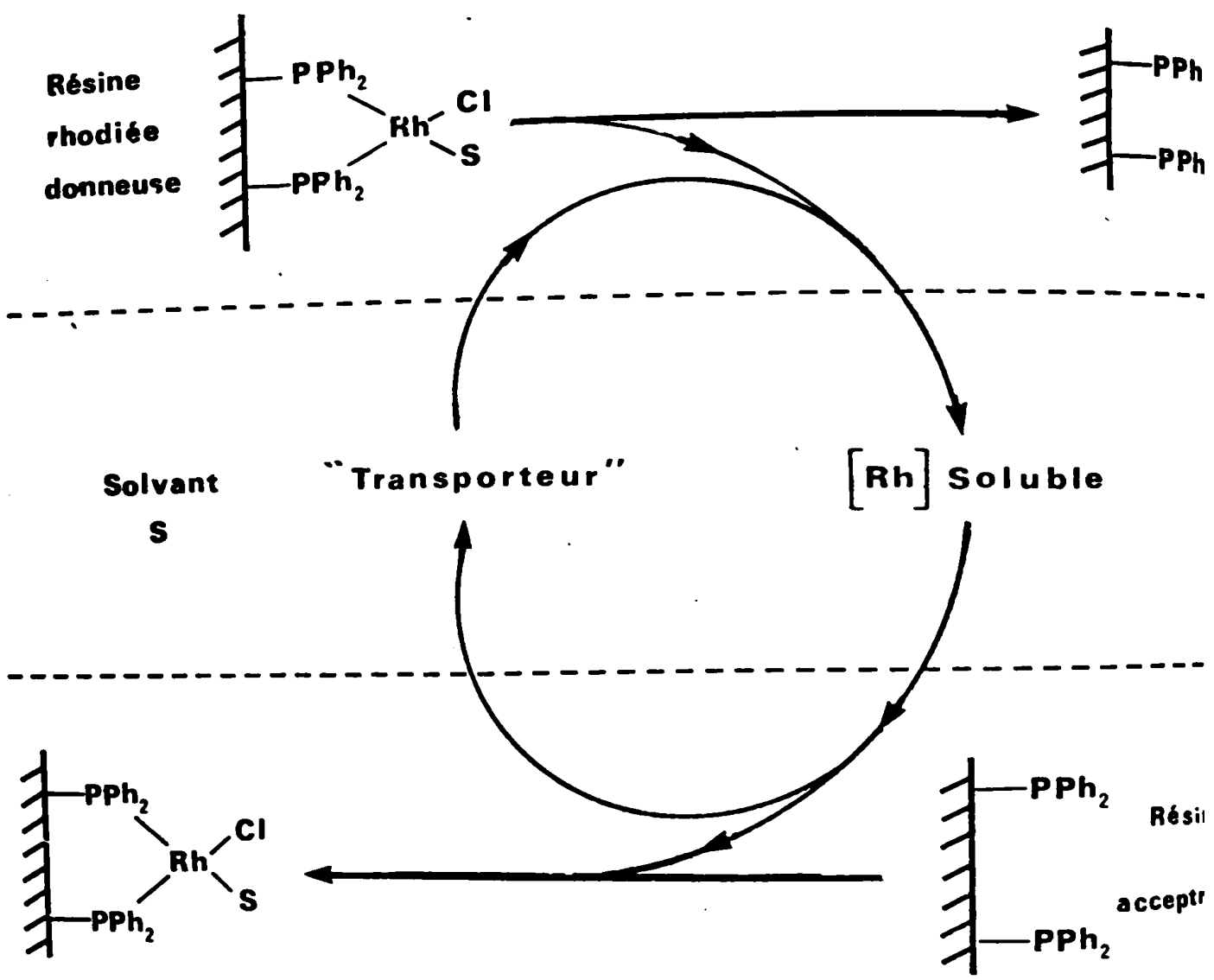


La résine rhodiée 26, en suspension dans du benzène, est mise en présence d'une quantité identique d'une deuxième résine phosphine du même type mais ne portant pas de rhodium 25. Cette deuxième résine est placée dans un sac de toile filtrante (polyamide, maille de 25μ) de façon à permettre la séparation ultérieure. Ces manipulations ont été effectuées à l'abri de l'air en présence des différents composants du système réactionnel d'hydrosilylation (cétone, silane) susceptibles de jouer le rôle de ligand dans des complexes solubles donc de "transporteur" du rhodium. Les proportions des différents réactifs et leurs concentrations sont du même ordre de grandeur que dans les expériences d'hydrosilylation (Rh/Cétone $\sim 4\%$; Rh/Silane $\sim 2\%$). Après 9 jours d'agitation, les deux résines sont séparées et le dosage du rhodium est effectué sur chacune d'elles par microanalyse (Tableau V). Il est donc possible de détecter, de façon significative, la présence de rhodium sur la deuxième résine (dite acceptrice). Ceci implique l'existence d'un transfert du métal par l'intermédiaire de complexes solubles (Schéma 10).

La présence de complexes du rhodium solubles est confirmée (dans le cas des expériences 3" et 5) par le fait que la solution obtenue après filtration des résines, possède une faible activité catalytique. Les espèces présentes catalysent l'hydrosilylation de l'acétophénone par l' α -naphtylphénylsilane, mais également, la formation de l'éther d'énol silylique. La sélectivité est de l'ordre

de 50 %. Ceci confirme notre hypothèse selon laquelle la formation de l'éther d'énol est essentiellement catalysée par les complexes ne portant pas de ligand phosphine (voir page 16).

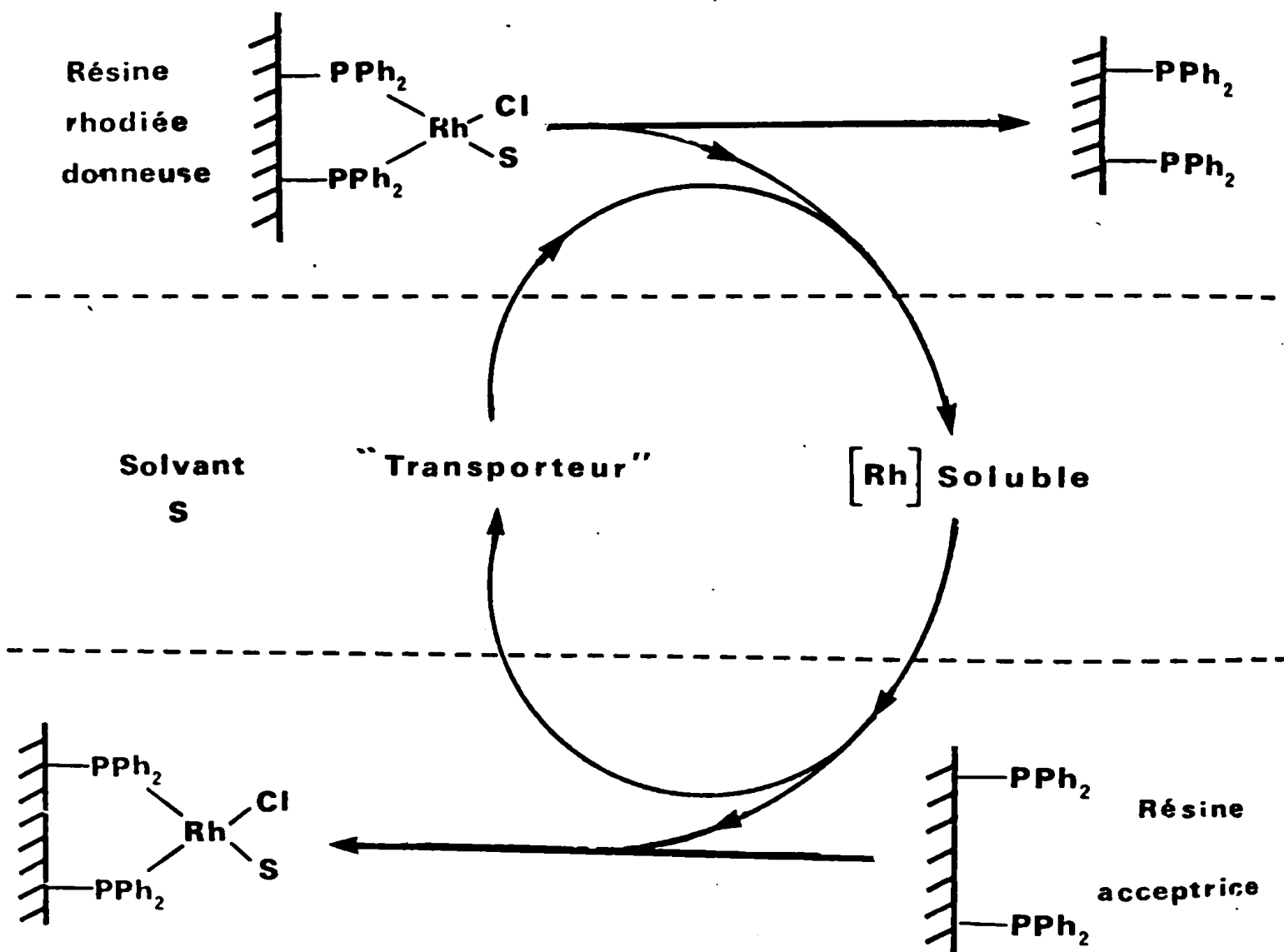
Schéma 10



Mais le transfert du rhodium ne semble pouvoir être réalisé qu'en présence du silane. Il est donc probable que ce dernier joue un rôle actif de "transporteur" en stabilisant les complexes solubles. L'acétophénone n'est pas capable de remplir ce rôle, puisque l'on observe aucun transfert détectable quand elle est introduite dans le milieu. L'expérience 6 semble en contradiction avec les expériences 3, 3' et 3'' puisque l'on observe pas de transfert, malgré la présence du silane. Il semble que cette observation...

de 50 %. Ceci confirme notre hypothèse selon laquelle la formation de l'éther d'énol est essentiellement catalysée par les complexes ne portant pas de ligands phosphine (voir page 16).

Schéma 10



Mais le transfert du rhodium ne semble pouvoir être réalisé qu'en présence du silane. Il est donc probable que ce dernier joue un rôle actif de "transporteur" en stabilisant les complexes solubles. L'acétophénone n'est pas capable de remplir ce rôle, puisque l'on observe aucun transfert détectable quand elle est introduite dans le milieu. L'expérience 6 semble en contradiction avec les expériences 3, 3' et 3'' puisque l'on observe pas de transfert, malgré la présence du silane. Il semble que cette observation soit liée au fait que le complexe

Tableau V . Etude du transfert de rhodium complexé entre résines phosphinées 25.

n°	Complexe précurseur	Milieu	Rh % (microanalyse)	
			Résine donneuse	Résine acceptrice
1	$(\text{RhCODCl})_2$	C_6H_6	$4,3 \pm 0,1.$	0 (a)
2	$(\text{RhCODCl})_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{PhCOCH}_3$ (b)	$4,8 \pm 0,1$	0 (a)
3	$(\text{RhCODCl})_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \alpha\text{NpPhSiH}_2$ (c)	$4,1 \pm 0,2$	0,3 0,1
3'	"	"	$5,2 \pm 0,1$	0,35 0,1
3''	"	"	$\left\{ \begin{array}{l} 3,5 \pm 1 \\ (4,7 \pm 2(d)) \end{array} \right.$	<0,2 (e)
4	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \alpha\text{NpPhSiH}_2$ (c)	(f)	~ 0 (f)
5	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{COD}$ (g) + $\alpha\text{NpPhSiH}_2$ (h)	$3,1 \pm 0,1$ ($3,4 \pm 0,1(d)$)	< 0,4
6	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{PhCOCH}_3$ (b) + $\alpha\text{NpPhSiH}_2$ (c)	$3,5 \pm 0,2$	0 (a)
7	$\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ (h)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$ (h) + $\alpha\text{NpPhSiH}_2$ (c)	(i)	0 (i) (e)

(à) Absence ou traces. (b) Cétone/Rh ≈ 25 ; Cétone $\approx 1\text{M}$.

(c) Silane/Rh ≈ 50 ; Silane $\approx 2\text{M}$.

(d) Microanalyse (Rh %) de la résineuse donneuse avant échange.

(e) Quantité de résine acceptrice doublée.

(f) Non mesuré mais absence de coloration de la solution et de la résine comme dans le cas où le transfert n'a pas lieu.

(g) COD/Rh ≈ 15 .

(h) La résine donneuse est hydrogénée après fixation de $(\text{RhCODCl})_2$ afin d'éliminer l'oléfine (69c).

(i) Résultat non parvenu ; voir note (f).

qu'aucun transfert n'a lieu dans l'expérience 4 où ce complexe sert également de précurseur : la nature de l'oléfine semble donc jouer un rôle important puisqu'il suffit de remplacer le cyclooctadiène par l'éthylène dans le complexe précurseur pour annuler le transfert. Inversement, si lorsque le complexe rhodium-éthylène est utilisé, on ajoute dans le milieu du cyclooctadiène (exp. 5), le transfert a de nouveau lieu.

Lors de la préparation du complexe insolubilisé à partir du complexe $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, l'éthylène est échangé par les ligands phosphine et libéré : on observe effectivement un dégagement gazeux. Lorsque l'oléfine du complexe précurseur est le cyclooctadiène-1,5 (COD), le processus est identique mais l'oléfine reste en solution. Elle peut donc être associée au silane dans le rôle de transporteur.

Nous sommes donc conduits à penser que les complexes présents dans la solution doivent comporter comme ligands des groupes silylés et l'oléfine. Des complexes de ce type sont connus. GLOCKING et HILL (72) ont montré que l'addition de trichlorosilane en excès sur le di- μ -chloro bis(cyclooctadiène-1,5) rhodium $(\text{RhCODCl})_2$ conduisait à la formation du bis(trichlorosilyl) cyclooctadiène-1,5 chlororhodium (III) : $\text{CODClRh}(\text{SiCl}_3)_2$.

Une réaction similaire des complexes cyclopentadiéniques $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ et $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ conduit aux composés $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{Rh}(\text{SiCl}_3)_2$ et $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Rh}(\text{SiCl}_3)_2$ par l'intermédiaire de complexes hydrido (72). De façon analogue, (l'élimination d'un ligand CO se faisant par voie photochimique) le complexe $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ conduit en présence de trichlorosilane au composé $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Rh}(\text{SiR}_3)_2$ (R = Cl) par l'intermédiaire de $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)$; les complexes de ce type sont isolables avec R = C_6H_5 ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$ (73). De façon analogue, le complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{ClRh}(\text{H})(\text{SiCl}_3)$ réagit en présence d'un excès de trichlorosilane pour donner $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{SiCl}_3)_2$ (42a).

D'autres métaux sont également susceptibles de donner des complexes stables avec des ligands silylés variés. Signalons, par exemple, le platine dans le cas duquel des complexes contenant des ligands bis silylés chélatants ont été isolés par EABORN et collaborateurs (74). Ces mêmes auteurs ont préparé des complexes comportant des ligands diphénylsilyle tels que $(PR_3)Pt(H)(SiHPPh_2)$ ou $Pt(SiHPPh_2)_2$ (diphos) (diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) (75) ; des complexes analogues du nickel sont connus (76).

Ces exemples démontrent l'aptitude de ligands silylés à stabiliser des complexes même en l'absence de phosphines. Les groupements diarylsilyles sont capables de remplir ce rôle, bien que les complexes comportant ce type de ligand soient généralement moins stables que ceux faisant intervenir le groupe trichlorosilyle.

Nous sommes donc conduits à penser que la formation de complexes tels que $CODRhCl(SiHAr_2)_2$ est à l'origine du passage en solution d'une faible partie du rhodium greffé sur la résine phosphinée, donc du transfert de métal entre les deux résines. Nous avons tenté de mettre en évidence de telles espèces en étudiant par RMN la réaction de diarylsilanes sur les complexes $(RhCODCl)_2$ et $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$. Nous observons une décomposition rapide du complexe (dépôt de rhodium métallique) par réduction du ligand oléfinique. Les produits d'hydrosilylation (éthyl-diarylsilanes et cyclooctényldiarylsilane) mais aussi d'hydrogénation (éthane et cyclooctane) sont détectés. La réaction est plus rapide dans le cas du complexe rhodium-éthylène que dans celui du complexe rhodium-cyclooctadiène. La présence d'un excès de silane ne permet pas de former de complexe stable. Le silane, quant à lui, est probablement en partie décomposé pour donner des polysilanes et de l'hydrogène (169), ce qui permet d'expliquer la formation des produits d'hydrogénation du ligand oléfinique à côté des produits d'hydrosilylation.

Il est possible, cependant, qu'une petite partie du cyclooctadiène échappe aux processus de réduction pour former des complexes stables du type $CODRhCl(SiHAr_2)_2$. La quantité limitée de ces complexes expliquerait que le transfert soit peu important.

Les concentrations en rhodium dans la résine acceptrice sont faible et le dosage est imprécis. Aussi avons-nous voulu démontrer l'existence du transfert d'une façon différente en faisant appel à une méthode de détection plus sensible. Nous avons choisi d'effectuer des hydrosilylations en présence d'un système à trois phases, analogue au précédent, dans lequel, toutefois, l'une des résines non chirale 25 est remplacée par une résine phosphorée chirale 23. La mesure du rendement optique d'une hydrosilylation effectuée en présence de ces résines, permet alors d'évaluer la répartition du rhodium entre les trois phases (en tenant compte des résultats obtenus dans les manipulations témoins avec chacune des résines prises isolément (exp. let 2)). Les résultats que nous avons rassemblés dans le tableau VI confirment l'existence d'un transfert du rhodium entre les deux résines. C'est la seule façon d'expliquer l'induction asymétrique observée dans l'expérience 4 où le rhodium se trouvait initialement sur une résine non chirale. L'expérience 5 est également en faveur de l'existence d'espèces catalytiques non chirales qui diminuent le rendement optique.

L'influence de la nature de l'oléfine du complexe précurseur apparaît de nouveau à la comparaison des expériences 1 et 1'. Le rendement optique est supérieur lorsque le complexe précurseur est le complexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$. Lorsque l'oléfine est le cyclooctadiène, la quantité de rhodium en solution, donc non chirale, est accrue et le rendement optique diminue.

Nous pouvons détailler l'analyse de ces résultats. Nous sommes en présence de trois systèmes catalytiques : catalyseur insoluble non chirale (I), catalyseur insoluble chirale (I^*) et catalyseur soluble non chirale (S) ; le produit d'hydrosilylation provient, dans des proportions i , i^* et s (avec $i + i^* + s = 1$) de la catalyse de chacun de ces complexes ; le rendement optique dépend de ces proportions selon la relation :

$$r = i^* \cdot r_0 / i^* + i + s = i^* \cdot r_0$$

où r_0 est le rendement optique (exprimé en pourcentage) qui serait observé dans

le cas où $i^* = 1$, c'est-à-dire quand le complexe I^* est le seul catalyseur dans le milieu.

Les résultats obtenus dans ce laboratoire (9) ont montré que le rendement optique était le même, que l'on utilise un catalyseur insolubilisé sur une résine chirale 23 et généré avec le précurseur $Rh(C_2H_4)_2Cl_2$ ou le catalyseur soluble analogue. L'intervention de catalyseurs non phosphiniques est probablement minimale dans ce dernier cas. Cette valeur de 53 % constitue donc une limite inférieure de r_0 ; c'est celle que nous prendrons en première approximation comme référence ; elle est légèrement inférieure à la valeur de 58 % initialement décrite (9) peut être en raison d'un vieillissement (oxydation ?) du ligand chirale insolubilisé .

A partir de cette valeur $r_0 = 53$, nous calculons la valeur de i^* et s pour l'expérience 1 :

$$r = r_0 \cdot i^* = 49$$

d'où $i^* = 0,92$ et $s = 0,08$ (puisque $i = 0$).

Ceci signifie que 92 % de la réaction sont dûs au catalyseur chirale insoluble I^* , 8 % étant dûs à l'intervention des complexes solubles dont on peut penser qu'ils sont également à l'origine de la baisse de sélectivité entre les expériences 1' et 1.

De la même manière, nous déterminons les valeurs de i^* et $(i + s)$ données dans le tableau VI.

Ces chiffres ne représentent pas les proportions de rhodium engagé dans chacun des types de catalyseurs I , I^* et S puisqu'ils dépendent également des vitesses de réactions. i^* , i et s sont, en effet, le produit d'un coefficient d'activité (nombre de moles de produit formé par mole de catalyseur) et d'une concentration en catalyseur. Le catalyseur soluble S est probablement plus actif que le catalyseur insolubilisé, ne serait-ce que pour des raisons d'accessibilité du site réactionnel ; la concentration en espèces solubles peut donc être faible

Tableau VI . Hydrosilylations de l'acétophénone par le phényl α -naphtylsilane en présence de catalyseurs insolubilisés (a).

n°	Résine rhodiée (c)	Complexe précurseur	Deuxième Résine (d)	Durée de réaction	Avancement %	Sélectivité % (b)	Rendement optique %	i^* (e)	$i + s$ (e)
1	<u>24</u>	RhCODCl	-	48h	99	91	49	0,92	0,08
1'	<u>24</u>	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	-	40h	88	97	53	1,00 (f)	0 (f)
2	<u>26</u>	RhCODCl	-	48h	99	87	0	0	1,00
3	<u>24</u> + <u>26</u>	RhCODCl	-	24h	99	79	6	0,11	0,89
4	<u>26</u>	RhCODCl	<u>23</u>	48h	92	94	12	0,22	0,78
5	<u>24</u>	RhCODCl	<u>25</u>	260h	93	92	34	0,66	0,34
5'	<u>24</u>	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	<u>25</u>	80h	93	95	50	0,94	0,06
6	<u>24</u>	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	<u>25</u>	50h	65	69	17	0,32	0,68

(a) Silane/Cétone = 2 ; Cétone/Rh = 50 (sauf expérience 3) : Cétone/Rh = 25). (b) Voir note tableau III.

(c) Rh/P = 0,5 ; dans les expériences 4 à 6 : Rh/Ptotal = 0,25.

(d) Résine acceptrice (initialement non rhodiée).

(e) Voir définition dans le texte (page 40).

(f) Par hypothèse.

(g) En présence de COD (COD/Rh = 10).

malgré une participation non négligeable à la réaction. Il existe également une différence d'activité des deux catalyseurs insolubilisés comme le montre l'expérience 3 de catalyse compétitive dans laquelle 10 % de la réaction seulement sont dus à du catalyseur chiral - bien que les teneurs initiales en rhodium de chacune des résines soient identiques.

Il peut paraître étonnant que le rendement optique soit plus faible dans l'expérience 3 (dans laquelle se trouve un équivalent de résine chirale rhodiée et un équivalent de résine non chirale rhodiée) que dans l'expérience 4 puisque dans cette dernière, la résine chirale n'est pas rhodiée. Il faut remarquer, cependant, que dans cette dernière expérience, le rhodium est en défaut par rapport aux sites phosphorés utilisables, l'équilibre de transfert du rhodium se trouve déplacé en faveur de la résine la plus complexante qui n'est autre que la résine chirale porteuse d'unités diphosphines analogues à la DIOP (la résine non chirale qui porte des groupes monophosphines est assurément moins complexante). Cette constatation est donc également à l'appui d'un transfert du rhodium entre les deux résines.

Les expériences 5, 5' et 6 confirment l'aptitude du cyclooctadiène à jouer le rôle de "transporteur". Le résultat est particulièrement net dans l'expérience 6 puisque près de 70 % de la réaction sont dûs aux complexes achiraux I et S résultant d'une solubilisation du métal initialement lié à la résine chirale ; la sélectivité est également très diminuée, ce qui indique une catalyse importante par les complexes solubles. Au contraire, lorsque le précurseur est le complexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (exp. 5'), les catalyseurs non chiraux n'interviennent que pour 6 % environ de la réaction, ceci peut correspondre (compte tenu des remarques sur les réactivités relatives des catalyseurs chiraux et achiraux) à un transfert très faible conformément aux résultats de la première série d'expériences.

Insistons sur le fait que ces calculs ne nous donnent que des valeurs maximales de i^* (et minimales de $i + s$) compte tenu du choix de la valeur de r_0 :

Les complexes non phosphiniques peuvent intervenir de façon non négligeable dans l'expérience 1' et dans le cas des catalyseurs solubles, contrairement à notre hypothèse de calcul. C'est ce que semble indiquer l'augmentation du rendement optique quand on accroît le rapport P/Rh (voir page 46) donc quand on défavorise la formation de complexes non phosphiniques achiraux.

Cette étude des catalyseurs insolubilisés nous a permis de montrer de façon non ambiguë, quoique indirecte, l'existence de complexes solubles du rhodium non stabilisés par des ligands phosphorés. Il n'est pas possible d'attribuer de façon certaine une structure à ces composés, mais, nos résultats montrent qu'il doit s'agir de complexe comportant des ligands silylés et des ligands oléfiniques. Les retombées pratiques de ce travail sont immédiates puisqu'il met en évidence de nouveaux facteurs propices à l'obtention de rendements optiques améliorés :

- Le choix du complexe oléfinique précurseur apparaît donc comme un facteur important puisque des variations de près de 10 % du rendement optique peuvent être observées. Le complexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ doit être préféré aux complexes avec des oléfines plus lourdes ou chélatantes. Mais la meilleure solution est probablement d'effectuer la préparation des catalyseurs sous hydrogène de façon à réduire les oléfines présentes dans le milieu (69c).

- Tout autre facteur défavorisant la formation des complexes non phosphiniques est évidemment favorable. Le choix du silane peut en être un. Il n'est pas exclu, par exemple, que les rendements optiques plus faibles observés dans les hydrosilylations par les silanes trisubstitués (9) (11) soient attribuables à une plus grande stabilité des complexes silylés qu'avec les hydrosilanes. La nature du substrat peut également intervenir s'il peut jouer le rôle de ligands stabilisant ces complexes.

Ces observations sont probablement valables, quoique dans une moindre mesure, dans le cas des catalyseurs solubles. Une participation de complexes non phosphiniques donc achiraux ne peut être exclue même dans ce cas.

III. PROGÈS DE LA REACTION

Il nous a paru utile d'étudier l'influence de différents paramètres, sur le cours de la réaction et, en particulier, sur le rendement de la synthèse asymétrique, afin de définir les conditions optimales.

1. Effets de solvants

La modification du solvant de réaction ne semble pas avoir une influence déterminante sur les vitesses de réaction ni sur l'importance de la réaction parasite de l'énolisation. Il apparaît, par contre, que le rendement optique est remarquablement sensible à ces variations (Tableau VII). Le choix du solvant est, toutefois, limité à des solvants non protiques ; en effet, les solvants protiques, en particulier des alcools, sont exclus car ils réagissent avec le silane en présence de complexes du rhodium (77) (78). Il en est de même des solvants cétoniques mais aussi, dans une moindre mesure, des nitriles et des esters.

Tableau VII - Influence du solvant sur l'hydrosilylation de l'acétophénone par le bis (α -naphthyl)silane catalysée par RhCl(-)DIOP (a).

Solvant (b)	Temps	Avancement %	Enolisation %	Réduction %	P.O. %	C.A.
Benzène	7h	99	2	98	50,4	R
Toluène	7h	99	5	95	34,1	R
Anisole	7h30	95,6	4	96	37,3	R
Cyclohexane	6h	98,4	4,5	95,5	52,4	R
Chlorobenzène	6h30	98,6	4,2	95,8	45,9	R
Trifluorométhyl-4 chlorobenzène	7h	99,2	1	99	46,3	R
Dichlorométhane	7h	99,1	2	98	41	R

(a) Rh/Cétone = 0,2% ; Silane/Cétone = 1,1.

(b) Le catalyseur est préparé dans 1 ml de benzène et ajouté à la solution dégazée de cétone et de silane dans 16 ml de solvant.

Nous n'avons pas vérifié la généralité du phénomène, par exemple, dans le cas de cétones non aromatiques. En l'absence de données plus complètes, il est difficile de proposer une explication aux variations observées.

2. Effet de température

Un remarquable effet de température a pu être observé dans le cas de l'hydrosilylation d'imines, l'abaissement de la température de 25°C à 2°C permettant de faire monter la pureté optique du produit de 50 à 65 % (79). Nous n'avons pas observé d'effet aussi important dans l'hydrosilylation de l'acétophénone par le diphénylsilane en présence de RhClDIOP, néanmoins, l'abaissement de la température de réaction de 20°C à 5°C entraîne une augmentation de la pureté optique du phényl-1 éthanol de 24 à 28 %. Ce gain de 15 % environ est déjà appréciable et l'optimisation des conditions réactionnelles dans le but d'augmenter le rendement optique devra tenir compte de ce facteur.

3. Effet du rapport Cétone/Silane

On observe une légère variation de la pureté optique en fonction de ce paramètre. BENES et HETFLEJS décrivent une légère augmentation quand ce rapport diminue (80) en contradiction avec les premières observations faites au laboratoire (9), qui montraient une variation de près de 10 % (de 53 à 58 %) du rendement optique quand le rapport Silane/Cétone passe de 1 à 2.

4. Effet du rapport Rhodium/Ligand

L'augmentation du rapport DIOP/Rhodium de 1 à 2 entraîne une augmentation de la pureté optique de 28 à 31 % dans la réduction de l'acétophénone par le diphénylsilane catalysée par le système (RhCOD) + DIOP.

La même tendance a été observée dans le cas des complexes insolubilisés où l'on observe un maximum pour la valeur 2 (9).

L'augmentation de la quantité de ligand défavorise l'existence des complexes non chiraux ne comportant pas de ligands phosphines. Cette interprétation est confirmée si l'on considère que, si ce rapport est inférieur à 1, le rendement optique tombe rapidement tandis que la réaction d'énolisation joue un rôle de plus en plus important : environ 50 % pour un rapport Rhodium/Diphosphine égal à 3 (80) (51).

La concentration en catalyseur (rapport catalyseur/cétone) joue également un rôle non négligeable (Tableau VIII).

Tableau VIII . Influence du rapport catalyseur/cétone. Hydrosilylation de l'acétophénone par le diphenylsilane catalysée par le complexe RhCl(Diphosphine) (a) (b) (Référence 80).

Catalyseur/Cétone	Acétophénone transformée	Rendement (CPV) en phényl-1 éthanol (%)	Pureté optique (%)
$4 \cdot 10^{-2}$	100	89	17,3
$2 \cdot 10^{-2}$	100	86	19,7
$1 \cdot 10^{-2}$	100	80,5	23,0
$4 \cdot 10^{-3}$	95	78	26,4
$1 \cdot 10^{-3}$	81	69	25,9

(a) Diphosphine = R,R θ . cyclohexylidène, dihydroxy-2,3 bis(cyclohexylphényl phosphino)-1,4 butane.

(b) Cétone/silane = 1/1 ; Rh/Diphosphine = 1/1,05 ; solvant : benzène ; température = 20°C.

Ces résultats suggèrent la participation de complexes divers autres que le complexe RhCl(diphosphine) lorsque la concentration en rhodium est augmentée (complexes polynucléaires) ou lorsque le ligand est en excès ou en défaut par rapport au métal (complexes oléfiniques ou silylés).

5. Influence de l'oxygène

Il a été signalé que les complexes solubles du rhodium sont sensibles à l'oxygène et que cette oxydation a un effet néfaste sur le rendement optique des hydrogénations et hydrosilylations asymétriques.

Ce fait a pu être observé, en particulier, dans le cas des complexes insolubilisés (9) et dans celui de complexes cationiques (50). Nous avons constaté que cette oxydation était relativement lente. En effet, lorsque l'hydrosilylation de l'acétophénone par l' α -naphtylphénylsilane est conduite à l'air, mais avec un catalyseur "frais" préparé de façon habituelle sous azote, la pureté optique du produit obtenu (50 %) est proche de celle observée quand la réaction est conduite entièrement sous azote (53 %). Par contre, si la solution catalytique est agitée 24 heures à l'air avant utilisation, le rendement optique n'est plus que de 30 % bien que l'activité catalytique soit préservée de même que la sélectivité (on observe peu d'"énolisation" dans cette dernière expérience).

6. Influence d'autres additifs

Nous avons montré que la présence de traces de produits soufrés perturbe également le système catalytique : l'addition de deux équivalents de thionaphtène par rapport au rhodium ($Rh/S = 1/2$) lors de la préparation du catalyseur entraîne une diminution de 53 % à 45% du rendement optique de l'hydrosilylation de l'acétophénone par le naphtylphénylsilane.

Mais l'influence la plus frappante est celle des composés nitrés que nous avons observée lors de la réduction de substrats cétoniques comportant, en outre, cette fonction. Nous avons montré que cette influence n'était pas de nature intramoléculaire : en effet, la réduction de l'acétophénone par l' α -naphtylphénylsilane réalisée en présence d'un équivalent de nitrobenzène (cétone/nitrobenzène = 1) est considérablement ralentie (moins de 60 % d'avancement après 120 heures à 20°C) et le rendement optique n'est que de 26 % soit moitié moindre que celui de la réaction

tion effectuée en l'absence du produit nitré.

Un résultat analogue (13 % contre 28 %) est obtenu en présence de nitro-4 biphényle avec le diphénylsilane.

Nous pensons que le dérivé nitré entre en compétition avec la cétone pour se complexer sur le rhodium. (Il est probablement réduit par le silane mais nous n'avons pu identifier les produits formés). Cette complexation peut avoir pour effet de modifier la géométrie du complexe, donc la stéréochimie de la réaction. Signalons, cependant, que dans l'hydrogénation d'acides N-acylaminocinnamiques substitués les composés porteurs de groupements nitrés ne se distinguent nullement par un comportement exceptionnel (81).

IV. CONCLUSION

De l'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre, il ressort que le système réactionnel dans une hydrosilylation catalysée par un complexe du rhodium, est sensible à une multitude de facteurs. Il n'est pas toujours possible de proposer d'explications à ces phénomènes. Ces observations permettent, cependant, de définir quelques facteurs permettant l'amélioration du rendement optique :

- choix du solvant : benzène ou cyclohexane semblent les meilleurs solvants,
- choix de la température,
- choix du complexe précurseur (ou préhydrogénation du catalyseur).

En ce qui concerne le choix des ligands chiraux, nous avons montré que, si une grande variété de ligands peuvent être utilisés, les meilleurs résultats restent ceux obtenus avec les diphosphines telles que la DIOP ou ses analogues. Il reste certainement possible, cependant, de préparer des ligands chiraux plus efficaces. Mais, en l'absence de données complémentaires, concernant, en particulier, les complexes catalytiques et le mécanisme de la réaction, l'élaboration de ces ligands chiraux devra rester empirique.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU SILANE SUR L'HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES

L'examen des données de la littérature disponibles lorsque nous avons entrepris ce travail, montrait une influence déterminante de la nature du silane sur le déroulement de la réaction tant du point de vue vitesse que du point de vue stéréochimie. La réduction de l'acétophénone catalysée par $[\text{RhCl}(+)\text{DIOP}]$ donne quantitativement le phényl-1 éthanol (S) de pureté optique 28 % lorsque l'on utilise le diphénylsilane tandis que le triphénylsilane conduit à l'alcool racémique avec un rendement chimique de 15 % seulement (9).

Des observations analogues ont été faites dans le cas d'hydrosilylation de l'octanone-2 catalysée par le complexe $[\text{RhCl}((+)\text{BMPP})_2]$ l'alcool formé ayant une pureté optique de 30 % lorsque le réactif est le diéthylsilane tandis qu'elle n'est plus que de 3 % avec le phényldiméthylsilane (33). Il serait possible de multiplier les exemples ; mais ceux-ci sont suffisamment révélateurs de l'importance du rôle du silane. Il nous a donc paru important d'étudier de façon approfondie l'influence de la structure de l'agent réducteur afin de mettre au point un réactif permettant d'obtenir des sélectivités élevées.

Le premier point à noter est la grande différence de réactivité entre les monohydrosilanes R_3SiH et les silanes comportant deux hydrogènes liés au silicium R_2SiH_2 . Dans le premier cas, il est nécessaire de chauffer vers 50°C pour obtenir

des vitesses raisonnables alors que l'hydrosilylation se fait à température ambiante ou à plus basse température avec les dihydrosilanes, les rendements, qui sont, de plus, généralement meilleurs (9). Ces raisons nous ont naturellement conduits à n'utiliser dans notre étude que des dihydrosilanes.

Le choix des silanes que nous avons préparés et utilisés a été dicté par des considérations de deux types.

En premier lieu, nous avons voulu modifier l'encombrement stérique des substituants du silicium. Entre autres, nous avons voulu vérifier si le fait que le réactif soit prochiral, donc permette une synthèse asymétrique au niveau du silicium (10), pouvait être un facteur favorable à l'obtention d'inductions asymétriques élevées au niveau de l'atome de carbone.

Nous avons constaté que les facteurs stériques n'étaient pas seuls en cause et ne permettaient pas de rendre compte de tous les faits expérimentaux, aussi, en deuxième lieu, avons-nous étudié l'influence de facteurs électroniques en introduisant des substituants variés dans la structure de base du diphenylsilane.

Nous donnerons les voies d'accès que nous avons choisies pour synthétiser les réactifs utilisés avant d'exposer les résultats des hydrosilylations de l'acétophénone et de cétones aliphatiques à l'aide de ces réactifs.

I. SYNTHÈSE DES SILANES

Toutes les synthèses des silanes du type $RR'SiH_2$ comportent deux phases : introduction des substituants carbonés et création des liaisons SiH , ces opérations étant effectuées dans un ordre variable.

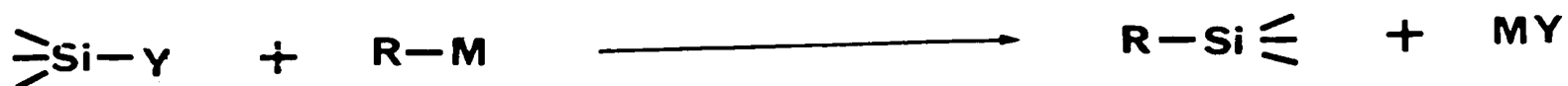
L'étape de création des liaisons SiH est une réduction pour laquelle le réactif le plus utilisé est l'hydrure de lithium et d'aluminium (82) mais d'autres hydrures métalliques conviennent (83). Les composés réductibles sont les silanes halogénés et les alcoxyxilanes :



L'introduction des groupements carbonés peut se faire de plusieurs façons.

L'hydrosilylation des oléfines et des acétyléniques permet d'accéder aux alkyl et vinylsilanes (84) mais cette réaction est difficilement utilisable dans le cas de la préparation des dihydrosilanes, ceux-ci étant eux-mêmes susceptibles de s'additionner aux substrats ; elle est, de plus, inutilisable pour la préparation de silanes substitués par des groupements aromatiques.

La méthode la plus générale de formation des liaisons silicium-carbone est une réaction de substitution entre un organométallique (réactif de Grignard ou lithien le plus souvent) et un silane fonctionnel (82) :



Dans le cas d'un silane polyfonctionnel, la substitution peut être faite de façon progressive et ce d'autant plus facilement que la liaison Si-Y est moins réactive ; dans cet ordre d'idée, les hydrosilanes et alcoxysilanes doivent être préférés aux chlorosilanes. De même, les réactifs de Grignard sont préférables

aux organolithiens qui seront réservés aux cas où la réactivité est diminuée pour des raisons d'encombrement stérique, en particulier.

Ces synthèses sont donc réalisées à partir de dérivés silylés polyfonctionnels, selon les voies que nous avons indiquées dans le schéma 11.

La voie de synthèse la plus élégante pour la préparation des dihydrosilanes symétriques R_2SiH_2 est celle qui consiste à traiter un dérivé du type X_2SiH_2 ($X =$ halogène ou alcoxy) par le magnésien approprié. Elle a été préconisée par ST et ROCHOW (85) ; malheureusement, le dichlorosilane ($X = Cl$) utilisé par ces auteurs n'est pas commercial et n'est guère accessible ; il en est de même de tous les composés de ce type : les dihalosilanes sont difficilement synthétisables au laboratoire ; les dialcoxysilanes sont préparés à partir des composés halogénés avec des rendements médiocres car ces composés sont instables (86).

Par contre, de nombreux composés du type $RSiX_3$ ($X = Cl, OCH_3, OC_2H_5$) sont disponibles ($R = H, CH_3, C_2H_5, n C_3H_7, n$ et $iC_4H_9, n C_5H_{11}, n C_6H_{13}, n C_{18}H_{37}, C_6H_5, CH_2=CH-, CH_2=CH-CH_2, etc...$) et il est ainsi possible d'accéder à des silanes très variés à l'aide des séquences de réactions A, D et E (Schéma 11). Nous avons réalisé la synthèse de nombreux silanes du type $R(C_6H_5)SiH_2$ par la voie A mais il nous est apparu par la suite que la voie E devait être préférée. En effet, il est préférable d'effectuer la réduction par l'hydrure au niveau du chlorosilane plus réactif. La réaction magnésienne est, en outre, plus sélective lorsqu'elle est conduite sur le trihydrosilane (elle nécessite l'emploi du THF comme solvant) et permet d'obtenir le produit souhaité avec un meilleur rendement puisque le risque de polysubstitution est pratiquement éliminé (87). Dans le cas des trialcoxy ou trichlorosilanes, le risque de polysubstitution est réduit en effectuant l'addition inverse du magnésien sur le substrat silylé.

Les dialcoxysilanes $RR'Si(OR'')_2$ intermédiaires dans les méthodes A et B ne sont pas isolés.

Le diphenylsilane et le phénylméthylsilane sont préparés par réduction par

Schéma 11 : Synthèses des dihydrosilanes

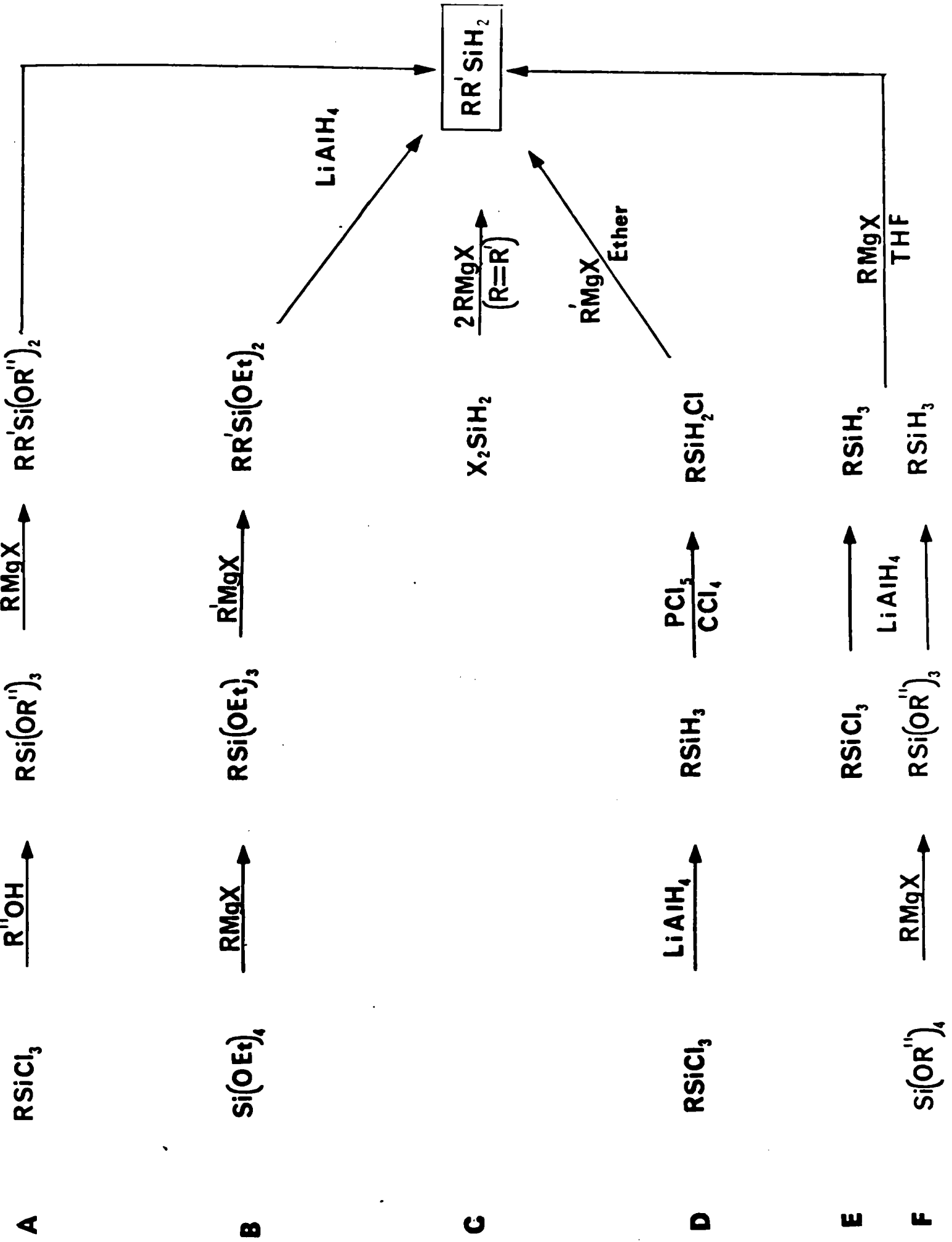
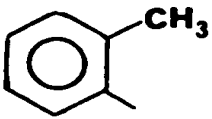
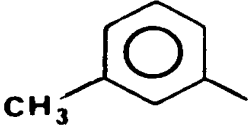
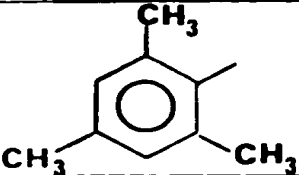
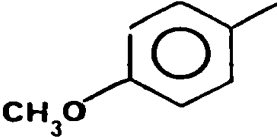
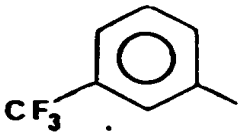
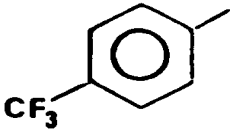
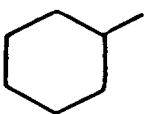
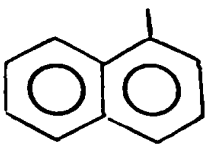


Tableau IX : Dihydrosilanes du type $C_6H_5SiH_2R'$ (a)

R'	Méthode de synthèse (b)	Rendement % (c)	Point d'Ebullition ou Point de Fusion (d)	Ref.
	A	(e) 23,6	Eb = 103/0,3mmHg (88-9°C/0,1mmHg)	(87)
	A	46	Eb = 103°C/1mmHg	(f)
	A	61,9	Eb = 126-30°C /0,8-1mmHg	(f)
	D	51,5	F = 45°C (45-47°C)	(87)
	D	66	Eb = 96-8°C/1mmHg	(f)
	D	50	Eb = 94-100°C /1,5-2,5mmHg	(f)
	A	66,5	Eb = 89/1,4mmHg (135°C/20mmHg)	(89)
	A	60	Eb = 130-40°C /0,5mmHg (197°C/18mmHg)	(90)

(a) Les spectres IR et RMN de ces produits sont en accord avec les structures. Les résultats des microanalyses C, H ou C, H, Si des produits nouveaux sont corrects.

(b) Voir schéma 11.

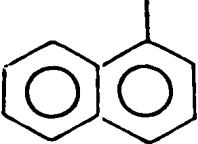
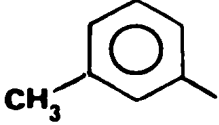
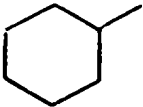
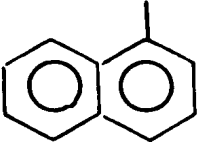
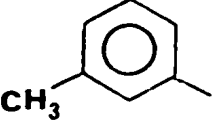
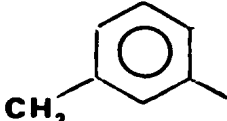
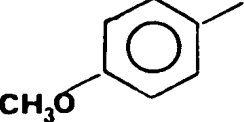
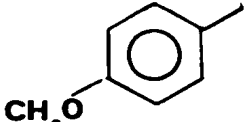
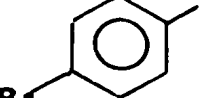
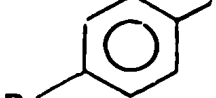
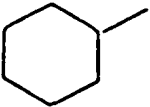
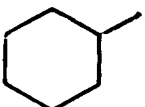
(c) Rendement calculé par rapport au produit silylé de départ : $RSiCl_3$ (méthode de A, D, E) ou $Si(OEt)_4$ (méthode B).

(d) Les valeurs entre parenthèses sont celles données dans la littérature.

(e) + 28% de phényl bis(orthotolyl)silane ; Eb = 175-80°C/0,1mmHg.

(f) Produit nouveau.

Tableau X : Dihyrosilanes du type $RR'SiH_2$ (a,b)

R	R'	Rendement % (c)	Point d'Ebullition ou Point de Fusion (d)	Ref.
		29	Eb = 176-80°C/1mmHg	(f)
		17	Eb = 193-4°C /0,08mmHg	(f)
		49,4	F = 100°C (AcOEt) (98-99°C (AcOEt))	(85)
		35	Eb = 118°C/0,8mmHg (145-41°C/23mmHg)	(85)
		41,5	F = 56-7°C (MeOH) (57-8°C(MeOH))	(85)
		16,5	F = 66°C (AcOEt)	(f)
		24,3	Eb = 137°C/21mmHg (140-1°C/23mmHg)	(85)

Notes a, c, d et f voir tableau IX.

(b) Ces produits ont été préparés selon la méthode B (voir schéma 11).

l'hydrure double d'aluminium et lithium (rendement > 90 %) des dérivés dichlorés correspondants disponibles commercialement.

Le sila-2 décahydro-1,2,3,4 naphthalène nous a été aimablement donné par Monsieur le Professeur CORRIU que nous remercions.

Nous indiquons dans les tableaux IX et X les silanes que nous avons préparés et les voies d'accès choisies. Bon nombre d'entre eux sont des composés nouveaux. Signalons que tous sont stables : ils ne présentent aucun signe d'altération après plusieurs mois. Ces réactifs peuvent donc être conservés sans difficulté.

Nous avons tenté de préparer de façon analogue les composés suivants : anthryl-9 phénylsilane, bis mésitylsilane, mésityl α -naphtylsilane. Les premières tentatives faites, s'étant soldées par un échec, elles n'ont pas été renouvelées.

II. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES PAR DIVERS SILANES

1. Hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone

Les silanes dont nous venons de décrire les synthèses ont été utilisées dans des hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone catalysées par le complexe $[\text{Rh Cl (-) DIOP}]$.

Les résultats de ces expériences, consignés dans les tableaux XI et XII, confirment l'importance de la structure du silane sur le cours de la réaction.

En premier lieu, nous pouvons noter l'influence de l'encombrement autour de l'atome de silicium sur la sélectivité de la réaction, c'est-à-dire, sur l'importance de la réaction secondaire de formation de l'éther d'énol silylique. Comparons, en effet, le taux de sélectivité dans les expériences 1, 3, 4, 5, 6, 8 et 12 (Tableau XI). Dans cette séquence d'expériences l'encombrement stérique autour du silicium est augmenté progressivement ; nous observons une bonne sélectivité dans les quatre premières expériences citées ; elle commence à diminuer légère-

ment dans le cas du bis α -naphtylsilane (exp. 8) mais tombe très nettement lorsque l'on utilise le mésitylphénylsilane et le dicyclohexylsilane (exp. 6 et 12). Avec le phénylmenthylsilane (voir page 76) , elle n'est plus que de 20 %.

L'interprétation en termes d'encombrement stérique, nous semble corroborée par le fait que la vitesse de disparition du substrat varie dans le même sens que la sélectivité : lorsque la sélectivité est faible, les temps de réactions sont considérablement augmentés (exp. 12). Or, cette diminution de vitesse traduit une plus grande "congestion stérique" - selon la définition qu'en a donné WIPKE (91) - autour de l'atome de silicium. La perte de sélectivité s'interprète alors en considérant que la réaction de formation de l'éther d'énol silylique est moins affectée par les contraintes stériques que l'hydrosilylation : moins ralentie, elle peut alors devenir prépondérante. Cette interprétation est compatible avec l'hypothèse selon laquelle la réaction dite d'"énolisation" serait due essentiellement à des complexes non phosphinés donc probablement beaucoup moins encombrés.

L'intervention de ces complexes non chiraux, responsables également d'une partie de l'hydrosilylation, peut être une explication à la diminution du rendement optique qui est parallèle à la perte de sélectivité. On peut également considérer que l'augmentation de la congestion stérique autour de l'atome de silicium est responsable d'une modification des conformations dans les complexes catalytiques intermédiaires $[DIOP RhCl(H)SiR_3]$ ou même d'un changement de la configuration préférentielle du rhodium dans ce complexe. Ceci pourrait expliquer l'inversion de la configuration du phényl-1 éthanol formé lorsque l'on utilise du dicyclohexylsilane (exp. 12) : avec ce réactif, la configuration de l'alcool est, en effet, S alors que dans tous les autres cas, elle est R.

L'introduction d'un substituant méthyle en position méta sur l'un des cycles du diphénylsilane ne modifie pas sensiblement le rendement optique, mais lorsque ce substituant est en position ortho ou lorsque les deux cycles sont substitués en méta, l'effet est beaucoup plus sensible (exp. 1, 2, 3 et 11). L'augmentation

Tableau XI : Hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone par les dihydrosilanes $RR'SiH_2$ catalysées par "RhCl(-)DIOP" (a).

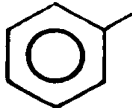
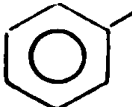
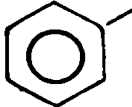
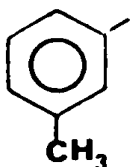
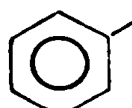
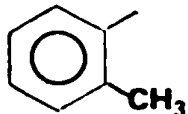
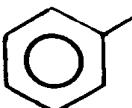
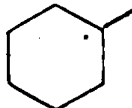
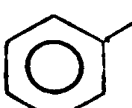
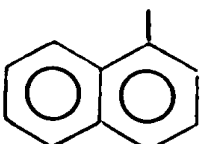
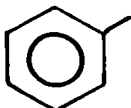
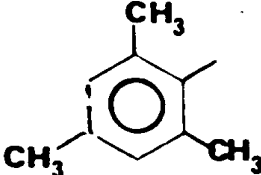
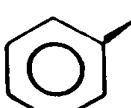
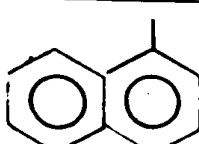
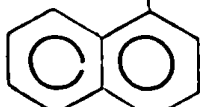
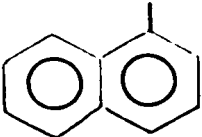
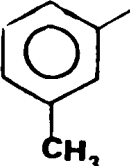
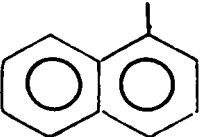
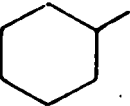
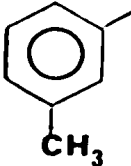
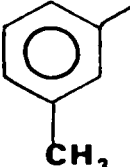
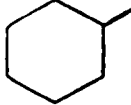
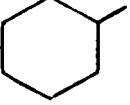
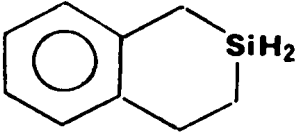
n°	R	R'	Temps (b)	Avancement % (c)	Sélectivité % (d)	P.O. % (e)	C.A. (i)
1			24h	100	> 99	24	R
2			24h	100	> 99	25,1	R
3			24h	99	> 99	35,7	R
4			120h	100	> 99	49,6	R
5			20h	100	> 99	(f) 53	R
			20h	100	> 99	(g) 58	R
6			48h	75			
			150h	86	58	6,3	R
7		CH ₃	24h	-	(h) 48	13	R
8			76h	100	98	50,4	R

Tableau XI (suite)

n°	R	R'	Temps (b)	Avancement % (c)	Sélectivité % (d)	P.O. % (e)	C.A. (i)
9			48h	100	> 99	51,9	R
10			48h			31,9	R
11			48h	95	> 99	30,6	R
12			120h 400h	50 50	46	1	S
13			24h	95	95	20,4	R

(a) Solvant : C₆H₆ ; température = 20°C ; Rh/Cétone = 0,2 % ;
Silane/Cétone = 1,1 sauf indication contraire.

(b) Temps après lequel est effectué le premier contrôle CPV de l'avancement de la réaction. Ce temps n'est qu'une indication de la durée de la réaction.

(c) Mesuré par CPV.

(d) Sélectivité % = 100 x rendement alcool/avancement (voir note b tableau III)

(e) Pureté optique en %.

(f) Silane/Cétone = 1

(g) Silane/Cétone = 2.

(h) Rendement en phényl-1 éthanol.

(i) Configuration absolue.

de l'encombrement autour de l'atome de silicium a donc un effet favorable sur le rendement optique final, mais on atteint rapidement une limite dans cette augmentation pour les raisons indiquées ci-dessus.

Le remplacement d'un des noyaux phényles du diphénylsilane par un groupement α -naphtyle (exp. 5) entraîne une exaltation du taux de synthèse asymétrique : celui-ci passe, en effet, de 24 % à 53 % (et atteint 58 % quand le silane est utilisé en excès). L'introduction d'un deuxième groupement α -naphtyle (exp. 8) ne permet pas d'augmenter le rendement optique. Il n'y a donc pas additivité des effets comme le montre également la comparaison des expériences 1, 4, 5 et 10 : la substitution du phényle de l' α -naphtylphénylsilane par un groupe cyclohexyle entraîne une notable diminution de la pureté optique du produit, alors que la même modification apportée sur le diphénylsilane, permet, au contraire, de doubler le rendement optique. Plus frappant encore, est le résultat de l'hydrosilylation effectuée à l'aide du dicyclohexylsilane puisque l'excès énantiomérique de l'alcool n'est plus que de 1 %, l'isomère prépondérant ayant cette fois, la configuration absolue S. Ce résultat implique, selon nous, une modification considérable de la géométrie des complexes catalytiques intermédiaires, voire du mécanisme. On peut, aussi, penser que le comportement très différent du dicyclohexylsilane provient de la suppression des effets électroniques des noyaux aromatiques. De tels effets peuvent être envisagés entre les noyaux phényles de la phosphine, du substrat ou du silane.

Le comportement particulier des groupements aromatiques est, en effet, bien connu (3). Dans l'utilisation des modèles qui ont été proposés pour rendre compte du déroulement stérique de diverses réactions, on constate souvent que les noyaux aromatiques se dérobent à toute classification basée sur la seule notion d'encombrement.

Pour rendre compte de l'influence du noyau aromatique sur le cours stérique des réactions, de nombreux auteurs ont admis qu'il était nécessaire de considérer

la symétrie particulière du noyau benzénique selon qu'il présente vis à vis de ses antagonistes le nuage d'électrons π ou les hydrogènes de sa périphérie. Ce type d'explication, souvent satisfaisant, s'avère, cependant, insuffisant pour rendre compte de l'influence des substituants sur le comportement stérique du noyau aromatique. GUETTE et ses collaborateurs (92) ont étudié la réduction asymétrique de cétones aromatiques substituées, par des magnésiens chiraux dérivés du chloro-1 méthyl-2 butane utilisé par MOSHER et son école (3). Ces auteurs ont aussi pu mettre en évidence l'influence stabilisante d'un transfert de charge au sein d'états de transition diastéréoisomères, mais également l'intervention d'autres interactions : attraction entre paires libres, déformation des nuages électroniques (93). L'importance des complexes de transfert de charge au cours de réactions catalytiques a été démontrée dans plusieurs cas (94).

Dans le modèle proposé par OJIMA pour prévoir le sens de l'induction asymétrique dans l'hydrosilylation de cétones catalysées par le complexe $[\text{RhCl}(\text{BMPP})_2]_2$, il semble que cet auteur fasse appel à des considérations analogues pour établir la séquence d'encombrement stérique des groupements silyloxy (11).

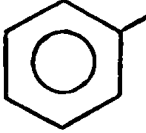
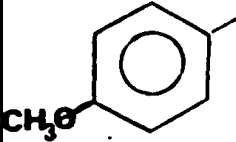
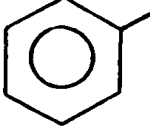
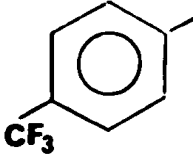
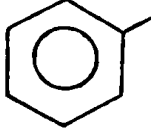
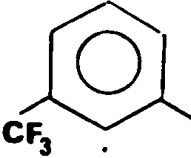
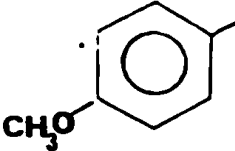
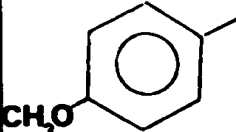
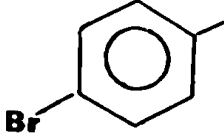
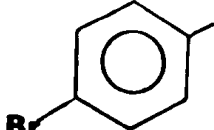
Il est donc raisonnable d'envisager l'existence d'interaction non purement stériques entre les noyaux aromatiques du silane et ceux présents dans les complexes catalytiques intermédiaires (ligand, substrat).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué l'hydrosilylation de l'acétophénone par des diphenylsilanes, substitués en para de façon à modifier les propriétés électroniques des noyaux aromatiques tout en conservant les encombrements stériques sensiblement constants. Nos résultats figurent dans le tableau XII.

De ces résultats, il ressort que les modifications apportées ne conduisent qu'à de légères variations de la pureté optique du produit. Il semble néanmoins, bien que nous n'ayons pas effectué de mesures cinétiques précises, que l'introduction de substituants électroattracteurs (CF_3 , Br) entraîne une accélération

- 63 -

**Tableau XII : Hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone par des
diphénylsilanes substitués, catalysées par RhCl(-)DIOP**

n°	R	R'	Temps	Avancement % (c)	Sélectivité % (d)	P.O. (f)	C.A. (g)
13			14h	100	100	26,5	R
14			3h	100	100	24	R
15			2h	100	100	23,7	R
16			20h	91	87	30,9	R
17			44h	100	-	22	R

notes a, b, c, d, e voir tableau XI.

(f) P.O. = pureté optique en %.

(g) C.A. = Configuration absolue.

de la réaction avec une légère diminution de l'induction asymétrique dans le cas du dérivé dibromé. Un ralentissement est observé pour des substituants électrodonneurs. Ceux-ci semblent, par contre, avoir un effet favorable sur le rendement optique (exp. 1, 3 et 16) ; les effets faibles dans le cas du réactif monosubstitué, sont augmentés lorsque l'on utilise le diphénylsilane disubstitué symétrique.

L'examen des variations de la pureté optique de l'alcool formé en fonction des substitutions apportées sur le silane ne permet pas de confirmer de façon certaine l'existence d'effets électroniques entre le silane et la cétone. Ces faibles variations semblent toutefois indiquer la possibilité d'une interaction de type transfert de charge entre le noyau aromatique de la cétone (noyau accepteur) et ceux du silane (noyaux donneurs) ; cette interaction serait favorisée par l'introduction de substituants électrodonneurs sur le silane. Cette hypothèse sera confirmée dans le cas des réductions des acétophénones substituées (Chapitre III).

La faiblesse des effets constatés peut s'interpréter en considérant que les interactions silane-cétone ne sont probablement pas seules en cause puisque les noyaux aromatiques du ligand peuvent également être mis en jeu. C'est ce que semblent indiquer les résultats des hydrosilylations des cétones aliphatiques.

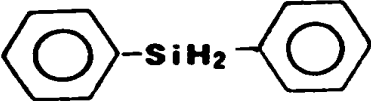
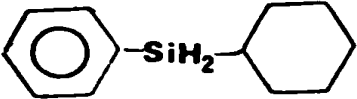
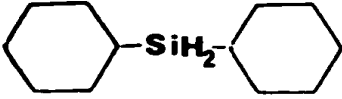
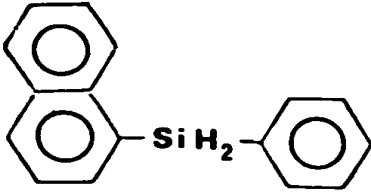
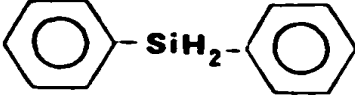
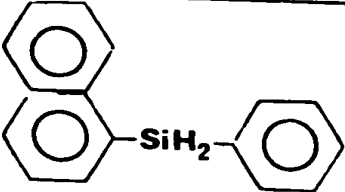
2. Hydrosilylations asymétriques de cétones aliphatiques

Ces expériences ont été effectuées afin de vérifier si le comportement particulier de certains silanes utilisés pour les réductions de l'acétophénone était un fait général.

Nous avons donc effectué l'hydrosilylation asymétrique de cétones aliphatiques (Tableau XIII) par divers silanes en présence du même catalyseur [RhCl(-)DIOP].

Les rendements optiques observés sont, d'une façon générale, plus faibles, pour un silane donné, lors de la réduction de la cétone aliphatique qu'avec la cétone aromatique. Le cyclohexylphénylsilane et l' α -naphtylphénylsilane permet-

Tableau XIII : Hydrosilylations asymétriques de cétones aliphatiques catalysées par RhCl(-)DIOP (a).

Cétone	Silane	Pureté optique (b)	Configuration absolue
Octanone-2		13,7	R
		43	R
		0,3	R
		44	R
Heptanone-2		15,7	R
(c) Butanone-2		42	R

(a) Solvant : benzène ; température : 20°C ; Cétone/Silane = 1 ; Rh/Cétone = 0,2 %.

(b) Calculées à partir des valeurs suivantes pour les énantiomères purs
(K) octanol-2 : $\{\alpha\}_{D_{20}}^{24} = -9,7$ (liquide pur) (95) ;

(R) heptanol-2 : $\{\alpha\}_{D_{20}} = +11,45$ (c = 5,2 éthanol) (96).

(c) Référence (10).

tent, toutefois, d'obtenir des alcools de pureté optique de l'ordre de 40 à 45 %.

Ces résultats sont parmi les meilleurs obtenus dans le cadre de la réduction asymétrique par voie chimique de cétones purement aliphatiques.

Nous observons de nouveau le caractère particulier du dicyclohexylsilane : la configuration absolue de l'énantiomère prédominant est, certes, la même qu'avec les autres silanes, mais la pureté optique de l'alcool est extrêmement faible.

L'analogie des comportements des cétones et de l'acétophénone dans les réductions par les silanes utilisés nous conduit à penser que, du moins dans les cas étudiés ici, la possibilité d'interaction polaires entre la cétone et le silane n'est pas le facteur déterminant dans le cas des silanes étudiés.

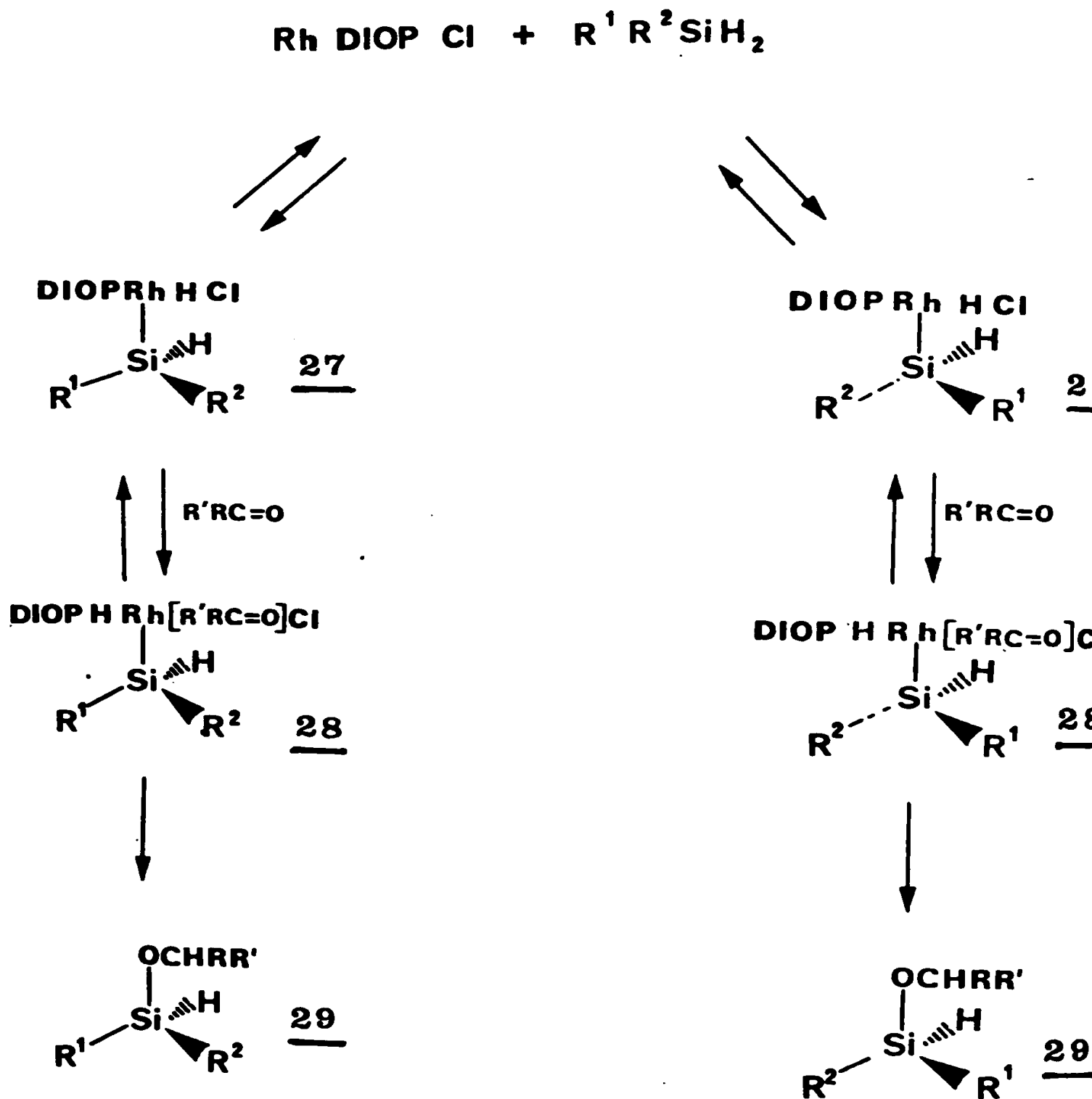
3. Stéréochimie de l'hydrosilylation asymétrique au niveau de l'atome de silicium

Nous avons tenté de mettre en évidence l'existence d'interaction électroniques mettant en jeu les substituants aromatiques du silane. Pour cela, nous avons examiné la stéréochimie de la réaction au niveau de l'atome de silicium en effectuant l'hydrosilylation à l'aide de silanes prochiraux. La méthode utilisée dans cette étude est celle qui a été mise au point par CORRIU et ses collaborateurs (10 et références citées) pour la préparation de silanes trisubstitués optiquement actifs. Nous rappellerons le principe de cette synthèse.

L'addition oxydante du silane sur le complexe $Rh(I) Cl (+)DIOP$ conduit à deux complexes diastéréoisomères 27 et 27' (Schéma 12) différant par la configuration absolue du silicium.

Ces complexes sont, en fait, au nombre de quatre si l'on considère que l'atome de rhodium est également chiral (5) et peut donc exister sous deux configurations différentes, pour autant que la disposition relative des substituants soit elle-même fixée (disposition des ligands équatoriaux apicaux en particulier). Néanmoins, ces complexes sont en équilibre rapide (97) par addition - élimination du silane ;

Schéma 12 : Synthèse asymétrique à partir d'un silane prochiral (référence 10).

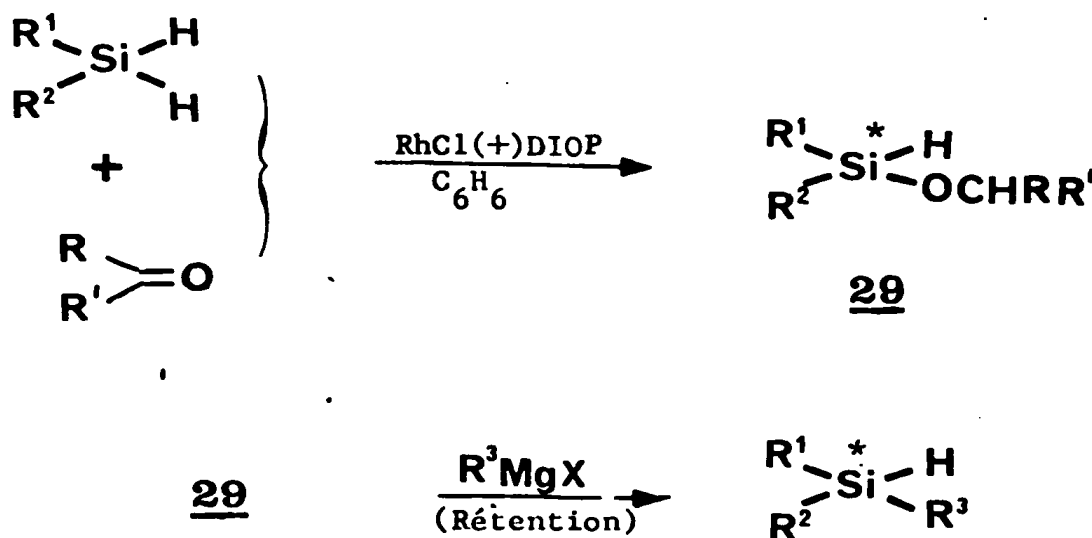


ils ne se trouvent donc pas en abondance identique dans le milieu de même que les complexes formés ensuite par complexation de la cétone (28 et 28'). Ceci permet donc une synthèse asymétrique au niveau d'un atome de silicium prochiral pour

donner un alcoxysilane 29 optiquement actif.

Celui-ci peut ensuite être converti en un silane trisubstitué 30 par action d'un réactif de GRIGNARD (Schéma 13). CORRIU et ses collaborateurs (98) ont prouvé que cette réaction procédait avec rétention de la configuration du silicium et qu'il en était de même pour la réaction d'hydrosilylation (10).

Schéma 13 : Synthèse asymétrique de silanes trisubstitués (référence 10).



Il en résulte que dans le silane trisubstitué final, l'atome de silicium possède la même configuration relative que dans l'alcoxysilane 29, ou dans le complexe intermédiaire 27 (ou 28) majoritaire.

Nous indiquons dans le tableau XIV les résultats obtenus par CORRIU et MOREAU (10) (99) dans la préparation du méthyl α -naphthylphénylsilane et de l'éthyl α -naphthylphénylsilane optiquement actifs par hydrosilylations de la pentanone-3 et de la benzophénone par différents silanes catalysées par le complexe $[\text{RhCl}(-)\text{DIOP}]$ selon le schéma 13. Dans ce même tableau, nous donnons également nos propres

Tableau XIV : Synthèse asymétrique de silanes trisubstitués par hydrosilylations de la pentanone-2 et de la pentanone-3 catalysées par le complexe [RhCl(+)-DIOP] (a)

n°	Silane prochiral	R ³ (c)	Silane trisubstitué obtenu	Pureté optique % (d)	Configuration absolue du silane (d)	Configuration absolue du complexe (f)	Ref.
1	Ph αNp Si H ₂	Me	α Np Ph Me Si H	46 (31)	R (R)	R	(40)
2	αNp Me Si H ₂	Ph	"	12 (7)	S (S)	R	(40)
3	Ph Me Si H ₂	αNp	"	5 (14)	S (S)	S	(99)
4	αNp Et Si H ₂	Ph	αNp Ph Et Si H ₂	21 (33)	S (S)	R	(40)
5	Ph Cy Si H ₂	αNp	αNp Ph Cy Si H ₂	12	R (e)	R	(8)
6	αNp Cy Si H ₂	Ph	"	(e) 1,5	S (e)	R	(8)

(a) Solvant = benzène ; Température = 20°C ; Rh/Cétone = 0,2 % ; Cétone/Silane = 1.

(b) αNp = α-Naphtyle ; Ph = Phényle ; Me = Méthyle ; Et = Ethyle ; Cy = Cyclohexyle. (c) Voir schéma 13.

(d) Les résultats entre parenthèses correspondent aux hydrosilylations de la benzophénone.

(e) Déterminée par polarimétrie à partir de la valeur (α)_D²⁵ = - 7,0 (c = 3,8 pentane), calculée pour le cyclohexyl naphthylphénylsilane S(-) après corrélation chimique avec le méthyl-α-naphtylphénylsilane (voir partie exp.).

(f) Configuration absolue du silicium dans le complexe 27 (ou 28) schéma 12. (g) Ce travail.

résultats concernant la synthèse asymétrique du cyclohexyl α -naphtylphénylsilane réalisée de façon analogue par hydrosilylations de la pentanone-3. De la configuration absolue de l'énantiomère en excès du silane produit, nous déduisons la configuration absolue préférentielle de l'atome de silicium dans les complexes intermédiaires 27 et 28.

Précisons que CORRIU et MOREAU ont effectué un grand nombre d'expériences similaires de synthèse asymétrique du méthyl α -naphtylphénylsilane par hydrosilylation de cétones variées symétriques ou prochirales. Les puretés optiques mesurées sont variables mais la configuration absolue du produit ne dépend que du silane de départ (10) (99) (et de la configuration absolue du ligand).

Pour la clarté de l'exposé, la discussion de ces résultats sera faite dans le cadre du chapitre V, afin de tenir compte des résultats qui seront exposés dans les chapitres III et IV concernant les hydrosilylations asymétriques de cétones aromatiques et fonctionnelles.

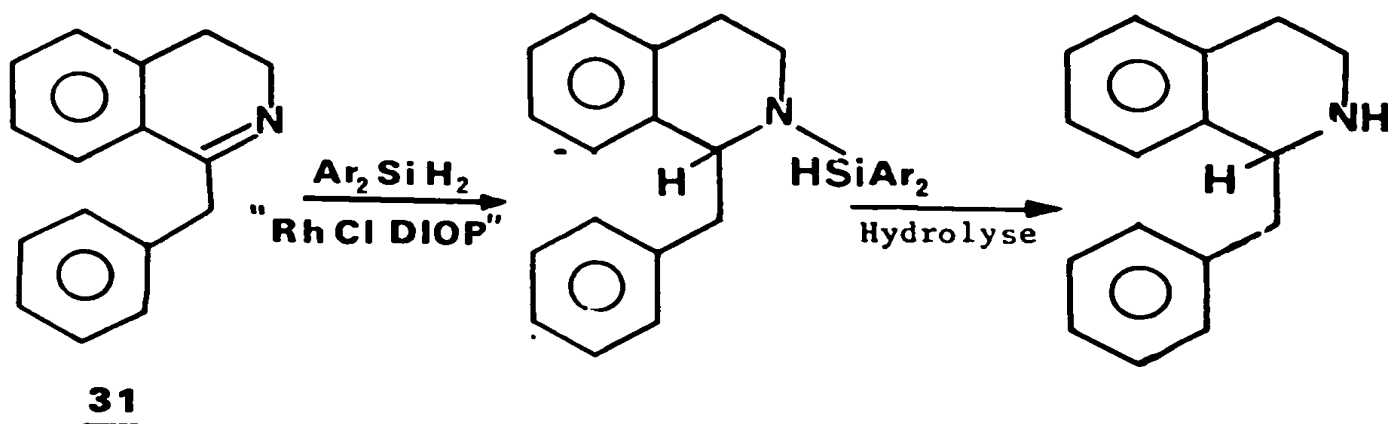
III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES D'IMINES

L'hydrosilylation d'imines prochirales par le complexe $[\text{RhCl DIOP}]$ a permis de réaliser, dans ce laboratoire, la synthèse d'imines chirales de pureté optique allant jusqu'à 65 % (35) (67).

La réaction a été, en particulier, utilisée pour la préparation d'amines d'intérêt biologique : tétrahydro-1,2,3,4 papavérine, salsolidine... (79). Etant donné l'intérêt de la synthèse de tels composés (88), il nous a paru nécessaire de tenter d'améliorer les rendements optiques en jouant sur la nature du silane.

Nous avons donc effectué l'hydrosilylation de la benzyl-1 dihydro-3,4 isoquinoléine 31 par trois diarylsilanes selon le schéma 14.

Schéma 14 : Hydrosilylation de la benzyl-1 dihydro-3,4 isoquinoléine (67)



Les résultats figurent dans le tableau XV.

Les différences observées en fonction du choix du silane s'interprètent se nous en termes d'encombrement stérique, en particulier, dans le cas du bis α -n tylsilane. La diminution du rendement optique lorsque l'on remplace le dipheny silane par l' α -naphtylphénylsilane, contraire à la tendance habituellement ob vée, démontre la nécessité de l'adaptation du réactif au substrat.

Tableau XV : Hydrosilylations de la benzyl-1 dihydro-3,4 isoquinoléine par des diarylsilanes catalysées par "RhCl(-) DIOP (a)

Silane (b)	Durée de réaction	Avancement % (b)	Rendement % (d)	Pureté optique (e)	Signe de (α)
ϕ_2 Si H ₂	110h	75	85	24,7	(-)
ϕ α Np SiH ₂	~ 300h	90	90	20,6	(-)
α Np ₂ Si H ₂	~700h	< 10	(f)	-	-

(a) Température $\sim 5^\circ\text{C}$; Silane/Imine = 2 ; Rh/Imine = 0,5 % ; Solvant = benzène.

(b) Np = α naphtyle.

(c) Déterminé par RMN.

(d) Rendement en produit isolé après hydrolyse calculé par rapport à l'imine consommée.

(e) Déterminée par la valeur $(\alpha)_D^{17} = 72,8^\circ$ ($c = 6,26$ C₆H₆) du pouvoir rotatoire de la benzyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 isoquinoléine optiquement pure (67).

(f) Produit non isolé.

IV. PREPARATION ET UTILISATION DE SILANES CHIRAUX

L'utilisation en synthèse asymétrique de réactifs chiraux en quantité stoechiométrique n'est avantageuse que dans la mesure où ceux-ci ne sont pas détruits au cours de la réaction et peuvent donc être récupérées et réutilisés.

L'hydrosilylation par un silane porteur de substituants chiraux satisfait à ces critères. En effet, comme nous le montrerons plus loin (voir page 107), il est possible de régénérer le silane ayant servi à une hydrosilylation, par réduction de l'éther silylique formé, par un hydrure métallique. La réaction offre également une possibilité de double induction ; en effet, il est possible d'utiliser à la fois un catalyseur chiral et un réactif chiral.

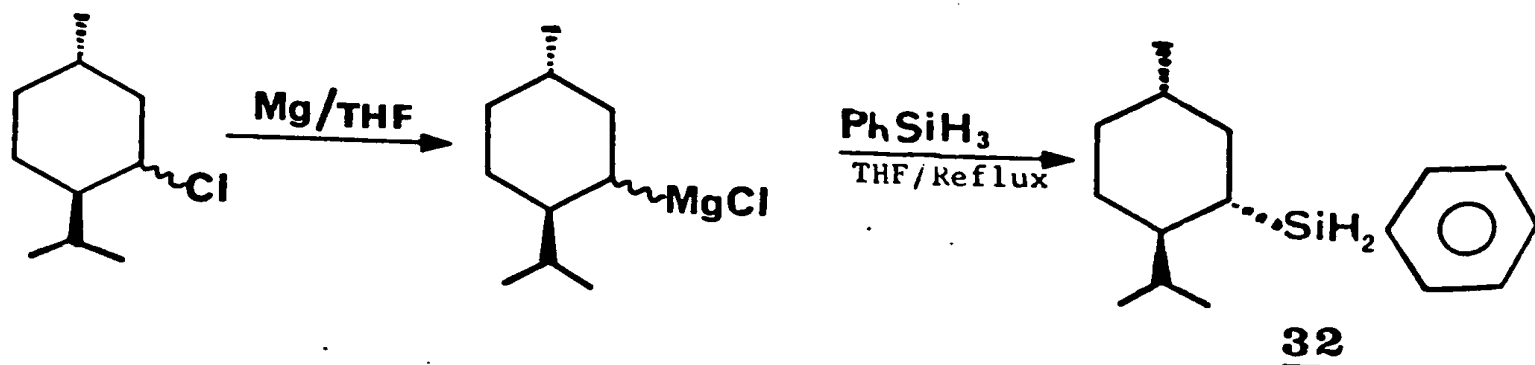
Nous avons donc envisagé l'utilisation de silanes optiquement actifs. Nous proposerons les voies d'accès possibles à de tels composés puis indiquerons les résultats obtenus dans l'hydrosilylation de cétones.

1. Synthèse de silanes chiraux

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de dihydrosilanes chiraux dont la chiralité est due à la présence de substituants carbonés asymétriques.

a. Synthèse magnésienne

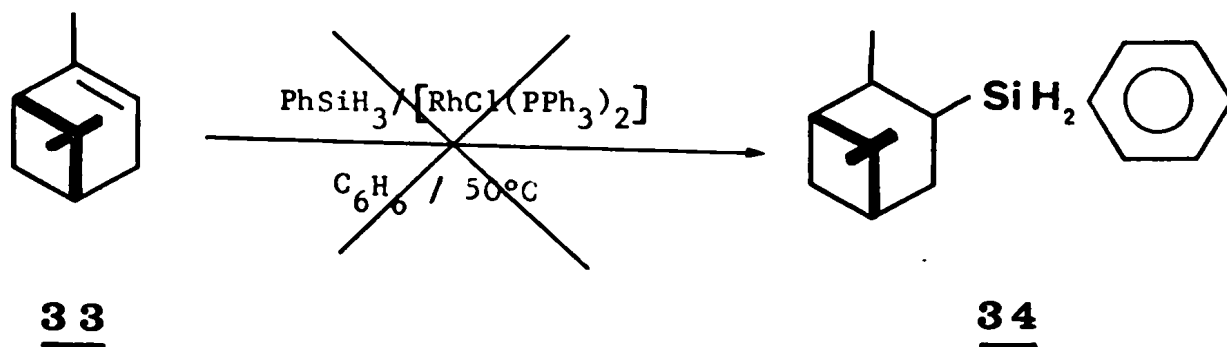
Pour la préparation du menthylphénylsilane, nous avons utilisé la réaction du magnésien dérivé du chlorure de menthyle sur le phénylsilane selon la méthode déjà utilisée pour la synthèse des phénylalkyl et phénylarylsilanes (méthode E schéma 11). La réaction est indiquée ci-dessous.



Il n'est pas nécessaire de partir du chlorure de menthyle épimériquement pur puisque la formation du magnésien donne le mélange des deux épimères menthyle et néomenthyle. Néanmoins, la réaction conduit à un produit unique (CPV, RMN) 32 auquel nous attribuons la structure menthylique considérant que le magnésien de menthyle est plus réactif que le magnésien de néomenthyle (100) l'équilibre peut donc être complètement déplacé vers la formation de l'épimère 32.

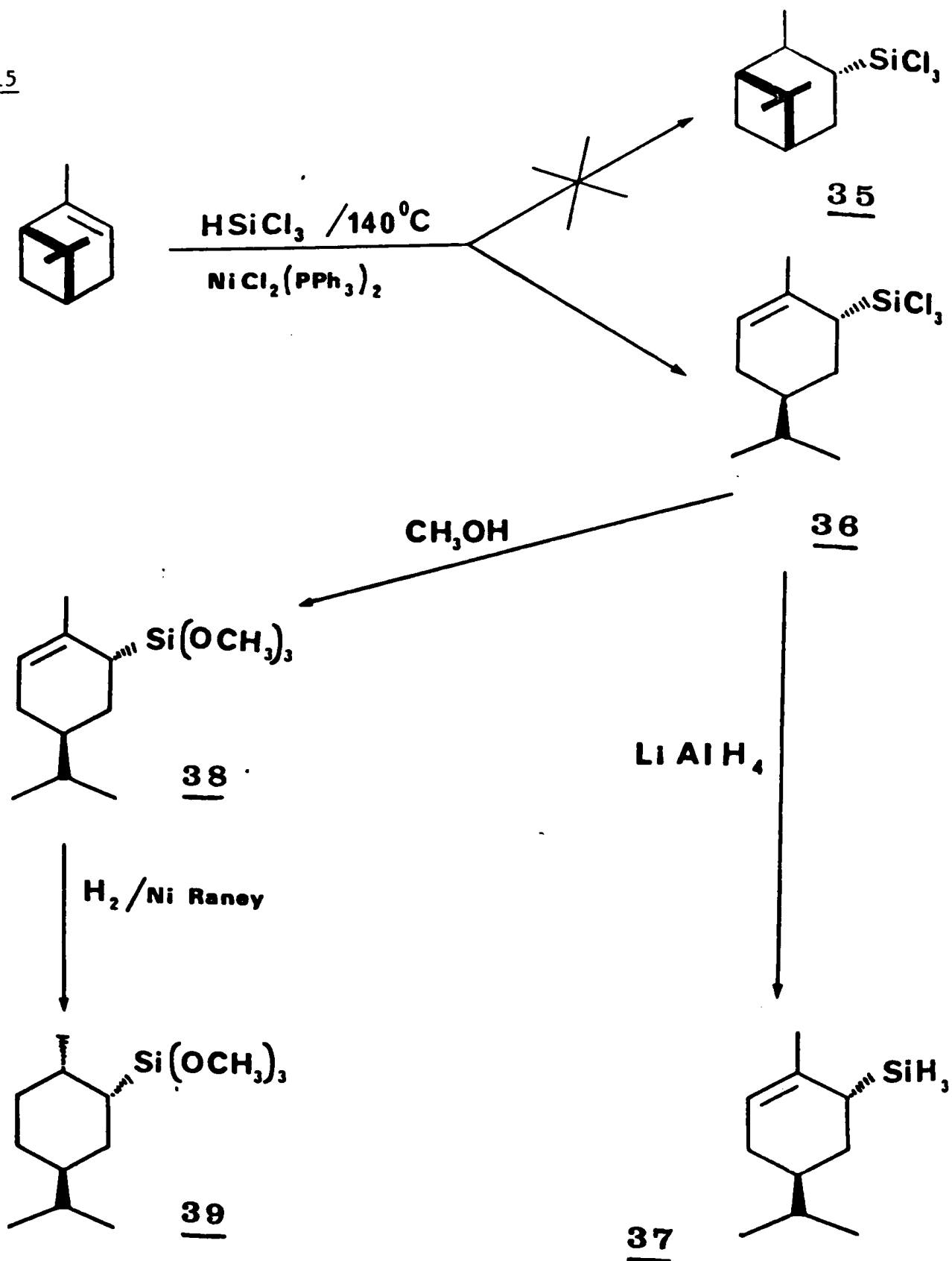
b. Hydrosilylation d'oléfines

Une autre voie de formation de liaisons silicium-carbone est l'hydrosilylation d'oléfines. Cette méthode est utilisable en série aliphatique. Nous avons ainsi tenté de préparer le phényl(pinanyl-3)silane 34 par hydrosilylation de l' α -pinène 33 par le phénylsilane catalysée par le complexe $[(PPh_3)_2RhCl]$. Mais, probablement en raison de l'encombrement stérique important dans cette oléfine, aucune réaction n'a lieu même après 12 jours au reflux du benzène.



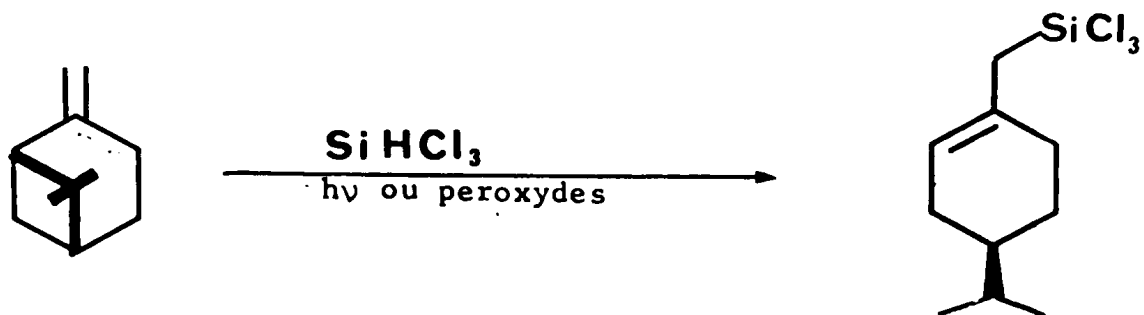
Nous avons alors pensé à une synthèse moins directe impliquant l'hydrosilylation par le trichlorosilane (qui est généralement beaucoup plus réactif vis à vis des oléfines que alkyl ou arylsilanes). Cette réaction a été tentée en présence du complexe $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ à $140^\circ C$ par analogie avec les hydrosilylations du cyclohexène décrites par KUMADA (101). La réaction a lieu mais, elle s'accompagne d'un réarrangement du squelette carboné conduisant non pas au (pinanyl-3) trichlorosilane 35 attendu mais, au trichlorosilyl-2 p.menthène-1(5) 36 (Schéma 15). Cette

Schéma 15



ouverture indique, en fait, un mécanisme radicalaire. Elle est analogue à la réaction du trichlorosilane sur le β -pinène dans des conditions radicalaires

(sous irradiation UV ou en présence de peroxydes) décrite par CALAS (102):



Le trichlorosilyl-2 p.menthène-1(5) 36 obtenu est probablement l'isomère trans. Il peut être converti en trisilane 37 par réduction ou en trialkoxysilane 38 par alcoololyse. L'hydrogénation de la double liaison du composé 38 sur Nickel Raney ou sur palladium sur noir est très lente, même sous pression, le triméthoxy p. menthyl-2 silane 39 ne peut donc être obtenu pur. Nous avons donc renoncé à accéder de cette façon à des silanes porteurs du groupe menthyl-2. De plus, les résultats décevants obtenus dans les hydrosilylations par le menthyl-3 phénylsilane ne nous ont pas incité à poursuivre notre étude sur l'utilisation de silanes chiraux.

2. Hydrosilylations par le menthylphénylsilane

Nous avons tenté d'hydrosilyler l'acétophénone et l'octanone-2 à l'aide du menthylphénylsilane en présence d'un catalyseur achiral $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}]$ ou du catalyseur chiral $[(-)\text{DIOP RhCl}]$. Les résultats figurent dans le tableau XVI.

Il est surprenant d'observer qu'en aucun cas, nous n'obtenons de produit optiquement actif, que ce soit avec le catalyseur chiral ou le catalyseur achiral. Les résultats obtenus avec ce dernier montrent donc l'absence d'induction asymétrique due au groupement menthyle porté par le silane.

La prépondérance de la formation de l'éther d'énol silylique lors de la réaction de l'acétophénone en présence de $[\text{RhClDIOP}]$ semble indiquer une forte parti-

Tableau XVI: Hydrosilylations par le menthylphénylsilane (a).

Cétone	Catalyseur (b)	Temps de réaction (Avancement %) (c)	Réduction % (d)	Formation de l'éther d'énol % (d)	P.O. (f)
Acétophénone	(PPh ₃) ₂ RhCl	36h (79)	90	10	0
Octanone-2	"	36h (70)	93	7	0
Acétophénone	(-)-DIOPRhCl	66h (82)	18	82	(e)
anone-2	"	240h (80)	80	20	0

(a) Solvant = benzène ; Température = 20°C ; Silane/Cétone = 1,1 ; Rh/Cétone = 0,2 %.

(b) (RhCODCl)₂ + 4 PPh₃ (ou 2(-)-DIOP).

(c) Avancement mesuré par CPV en présence d'un étalon interne.

(d) Pourcentages déterminées par intégration des signaux RMN sur le mélange réactionnel brut et rapportés à la cétone consommée.

(e) Non mesurée (alcool non isolé).

(f) Pureté optique de l'alcool de réduction.

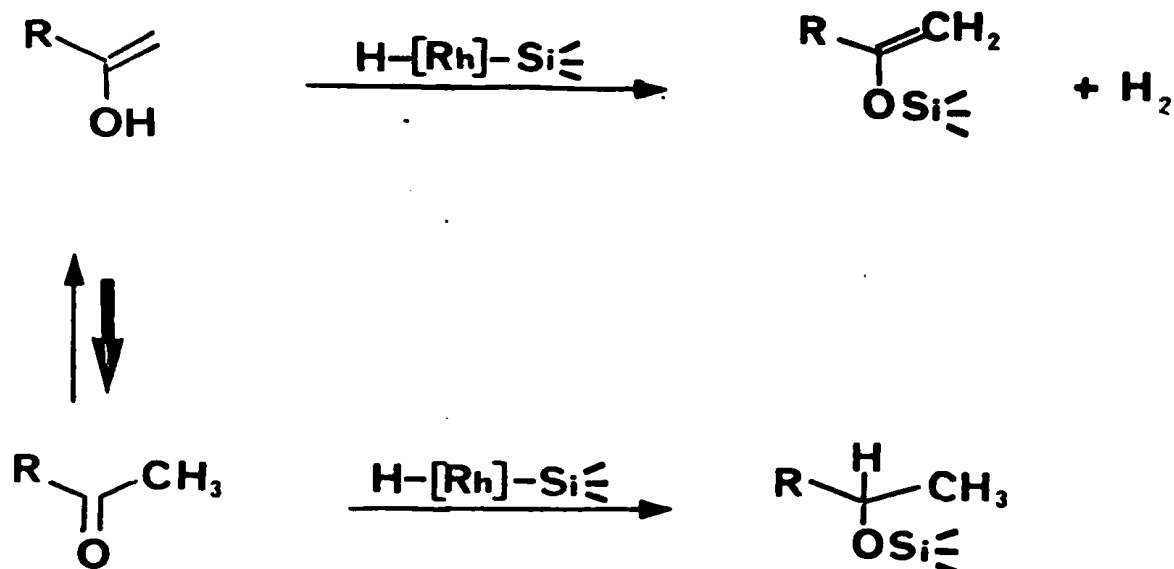
icipation de complexes ne portant pas de ligands phosphines (voir page 16). Ceci expliquerait le rendement optique nul observé.

L'encombrement important autour de l'atome de silicium empêcherait la formation d'un complexe portant à la fois le ligand diphosphine DIOP et le groupe menthylphénylsilyle. Le complexe pourrait, cependant, se former dans le cas de la monophosphine (PPh₃) puisque la sélectivité reste correcte dans ce cas.

Nous pouvons, en effet, considérer la réaction de formation de l'éther d'énol silylique comme une alcoolyse du silane, par l'énol, selon un mécanisme catalyti-

que (Schéma 16).

Schéma 16



CORRIU et MOREAU (97) ont montré que l'alcoolyse des hydrosilanes catalysée par les complexes du rhodium pouvait être interprétée comme une attaque nucléophile de l'alcool directement sur l'atome de silicium. L'alcoolyse, et donc, la formation de l'éther d'énol, si nous admettons un mécanisme analogue pour cette réaction, est donc moins sensible à l'encombrement autour du rhodium que l'hydrosilylation qui nécessite la complexation préalable de la cétone. Dans le cas où le silane est très encombré, la formation de l'éther d'énol peut donc devenir prépondérante. La vitesse de réaction dépend, toutefois, aussi de la concentration de l'énol en équilibre avec la cétone. Elle est, certainement, plus faible dans le cas de l'octanone-2 que dans celui de l'acétophénone (la formation de l'énol est favorisée par la conjugaison avec le noyau aromatique). C'est pourquoi, c'est la réaction de réduction qui l'emporte sur la formation de l'éther

d'énol dans le cas de l'octanone-2 bien qu'elle soit elle-même très lente.

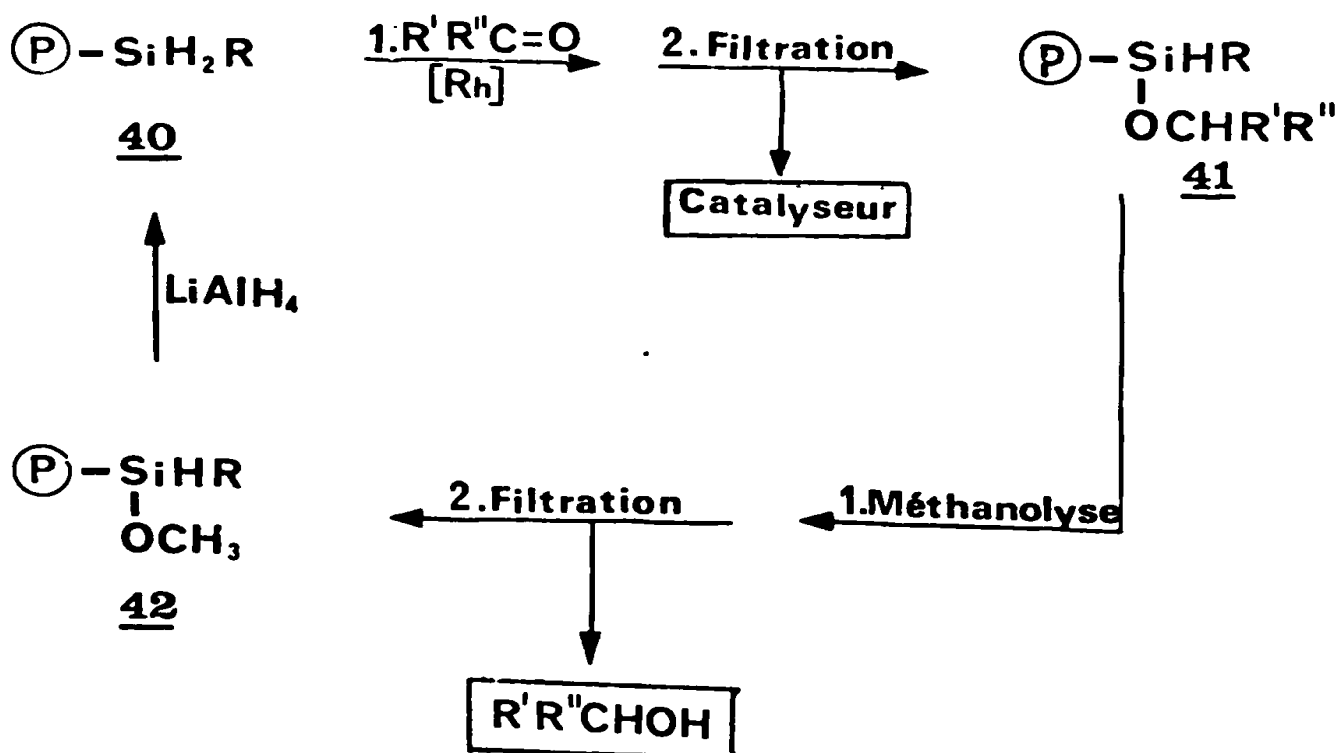
Un mécanisme de formation de l'éther d'énol par β -élimination au niveau d'un silyloxyalkyl rhodium intermédiaire, nous paraît peu probable car il ne prend pas compte des différences observées en fonction du groupe silyle.

V. PREPARATION ET UTILISATION D'UN SILANE INSOLUBILISE

L'utilité des réactifs insolubilisés en synthèse n'est plus à démontrer. L'avantage principal de ce type de réactifs réside dans la grande facilité de purification des produits de la réaction, et de recyclage du réactif.

L'utilisation d'un silane insolubilisé comme réactif d'hydrosilylation catalytique présenterait de nombreux avantages (Schéma.17).

Schéma 17



(P) = Support polymérique

- Elimination de la cétone en excès par simple filtration de la résine alco-
xylée 41 avant méthanolyse. A ce stade, il est, en outre, possible de récupé-
rer le catalyseur.

- Séparation aisée des produits de réduction des produits silylés assenti-
lement formés de la résine méthoxylée 42.

- Limitation des risques de polysilylation (intermoléculaire) dans le cas
des composés polyfonctionnels ainsi que des réactions de couplage entre silanes
même si le silane est en excès par rapport au substrat.

- Régénération du réactif 40 par réduction de la résine 42 par l'hydrure
d'aluminium et lithium. Cette régénération aisée du silane permettrait l'emploi
de réactifs élaborés.

Deux voies d'accès principales à un silane insolubilisé peuvent être envisa-
gées :

- Polymérisation (ou copolymérisation) d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_3$,
R = OEt, Cl, H), allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiR}_3$ (105) par exemple.

- Fonctionnalisation d'un polymère existant.

C'est cette deuxième méthode que nous avons retenue en effectuant le gref-
fage d'un silane sur un support polystyrène plus ou moins réticulé.

Dans une première préparation, nous avons procédé par analogie avec le mode
opératoire de WEINSHENKER, CROSBY et WONG (106) qui synthétisent un hydrostan-
nane insolubilisé. La synthèse est indiquée dans le schéma 18. Nous obtenons
ainsi une résine 43a qui ne contient qu'une faible quantité de silicium (0,65
(0,65 méq.Si/g (milliéquivalents de silicium/gramme de résine)). Le spectre
infra rouge (dans le nujol) de cette résine présente une bande ν Si-H à 2160 cm^{-1} .

Dans une deuxième préparation, nous avons effectué la lithiation directe de
la résine polystyrène par action du complexe butyllithium-tétraméthyl éthylène

diamine (BuLi-TMEDA) dans le cyclohexane à 60°C selon GRUBBS et SU (107). Cette résine lithiée est ensuite traitée par le phénylchlorosilane (PhSiH₂Cl) pour donner la résine 43b que nous pouvons considérer comme un diphénylsilane insolubilisé. La teneur en silicium de cette résine est de 1,32 méq.Si/g (Schéma 19).

Schéma 18

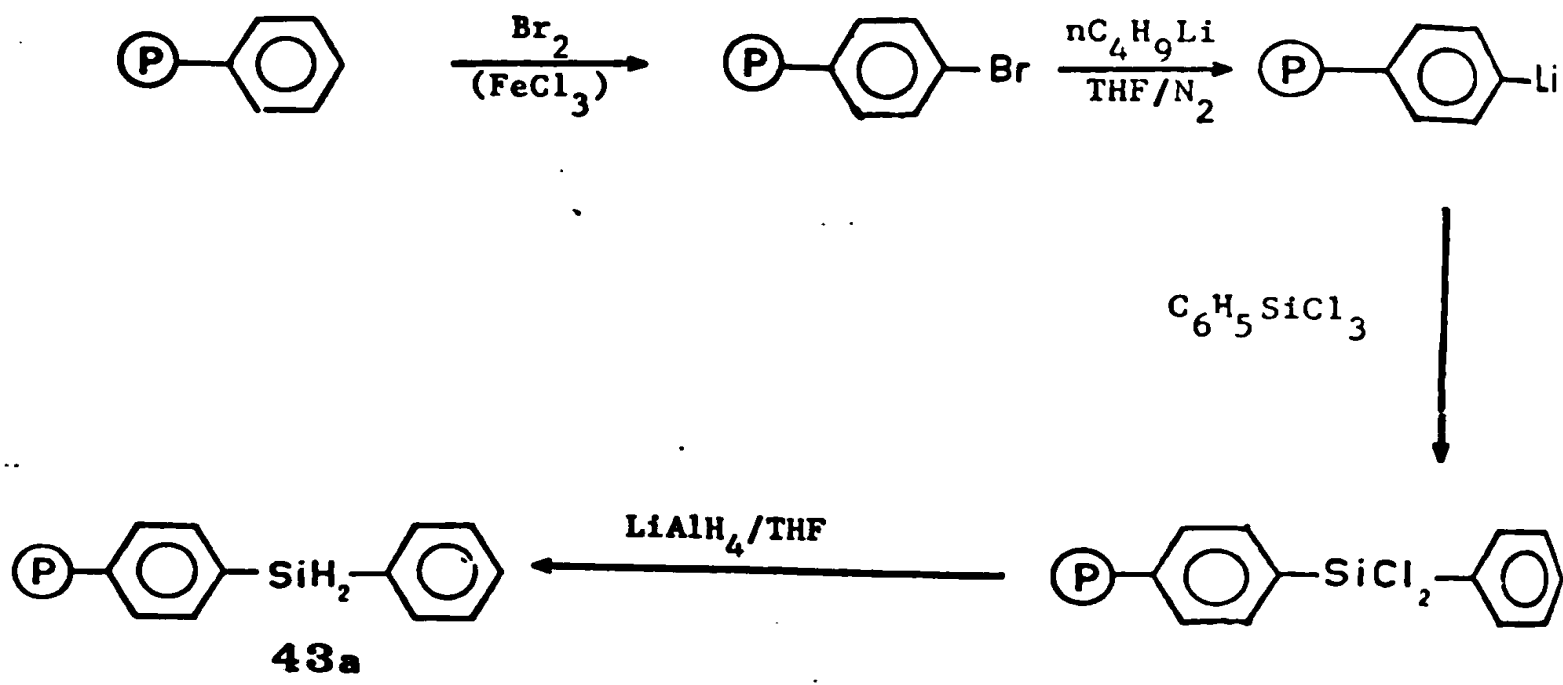
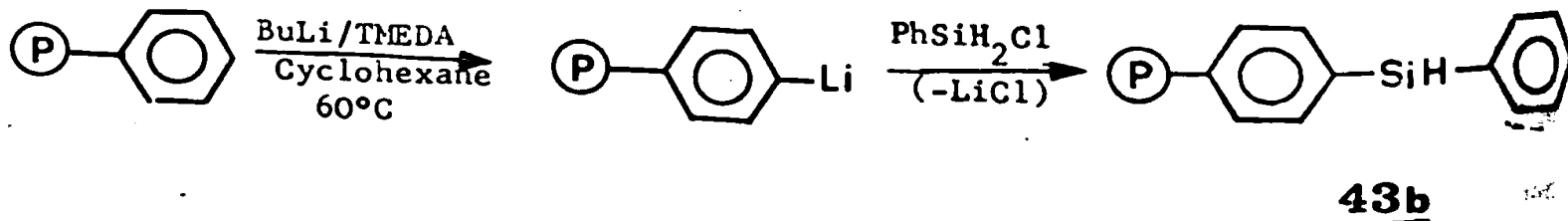


Schéma 19



Les caractéristiques des résines utilisées sont les suivantes :

- 43a : résine polystyrène macroporeuse (copolymère à 40 % (?) de divinylbenzène)
- 43b : copolymère styrène et divinylbenzène (1%)

Tentatives d'hydrosilylations par les silanes insolubilisés

Nous avons tenté d'effectuer l'hydrosilylation de l'acétophénone et de l'octanone-2 par les diphénylsilanes insolubilisés dont nous venons de décrire la synthèse. La résine, en suspension dans le benzène ou le toluène, est mise en présence d'un équivalent de cétone ($\text{Si/Cétone} = 1$) et de 0,2 % de catalyseur ($\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$). Une quantité connue de n hexadécane est introduite également (étalon interne pour analyse CPV). Même à 50°C et après des temps prolongés (jusqu'à 400h) nous n'observons aucune consommation de la cétone.

Ces résultats négatifs sont certainement imputables à un empêchement à l'accès du substrat vers le réactif. L'accès du catalyseur peut être également gêné ; pourtant la mise en contact de la résine avec la solution catalytique entraîne une décoloration de la solution, ce qui indique que le rhodium est effectivement complexé par la résine (mais peut être sous une forme inactivée).

Les silanes insolubilisés préparés selon l'approche choisie ne paraissent donc pas utilisables comme réactifs d'hydrosilylations. La synthèse d'un réactif insolubilisé devrait tenir compte de deux impératifs : meilleure accessibilité du réactif et teneur plus importante en silane. Ceci doit pouvoir être réalisé par un meilleur choix du support polymérique ou par polymérisation de monomères silylés.

VI. CONCLUSION

Les résultats décrits dans ce chapitre confirment l'importance du choix du silane pour l'obtention de rendements chimiques et optiques élevés.

Les tentatives effectuées avec un silane chiral ou un réactif insolubilisé ont certes pas répondu à notre attente. Toutefois, des améliorations peuvent être escomptées dans ces deux directions après un meilleur choix de la structure du réactif.

Nos résultats ne permettent pas, dès à présent, de proposer de règles précises pour l'élaboration d'un réactif particulièrement efficace. Nous pouvons, cependant, donner quelques indications générales :

Les dihydrosilanes doivent être préférés aux monohydrosilanes car ils sont plus réactifs et conduisent généralement à de meilleurs rendements optiques.

- L'accroissement de la taille globale du groupement silylé semble avoir une influence favorable à condition que la "congestion stérique" autour du silicium ne soit pas trop grande.

- La présence de groupements aromatiques enrichis par des substituants électrodonneurs est également favorable dans une certaine mesure à l'obtention de rendements optiques plus élevés.

- Le caractère prochiral du silane ne semble pas être déterminant.

Des rendements optiques assez élevés ont pu être observés dans les réductions effectuées par l' α -naphtylphénylsilane, le cyclohexylphénylsilane ou le bis α -naphtylsilane. Les résultats obtenus avec les cétones aliphatiques linéaires sont intéressants puisqu'ils sont parmi les plus élevés observés pour la réduction asymétrique, par voie chimique, de ces composés. Bien que ces réactifs donnent souvent de bons résultats, l'exemple de la réduction des imines montre que toute généralisation reste prématurée. Il est nécessaire d'adapter la structure du silane à celle du substrat à réduire.

CHAPITRE III

C H A P I T R E I I I

HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES AROMATIQUES

Les réductions asymétriques de l'acétophénone par des silanes variés en présence du complexe $[RhCl(-)DIOP]$ (Chapitre II) nous ont suggéré l'existence d'interactions électroniques entre les noyaux aromatiques portés par les partenaires du système réactionnel (silane, cétone, ligand). Après les modifications apportées au silane, il était nécessaire d'étudier l'influence de diverses variations de la structure du substrat.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressé à la réduction de substrats dérivant de l'acétophénone par des modifications de deux types :

- modification du groupement alkyle (et également, dans ce cas, du noyau aromatique) afin d'accentuer la différence d'encombrement stérique entre les substituants du carbonyle. Cette étude a été effectuée essentiellement par examen de données existant dans la littérature.

- introduction de substituants sur le noyau aromatique (réductions asymétriques d'acétophénone parasubstituées par des groupements électrodonneurs et électro-attracteurs). Si l'on admet que des substituants en position para ne modifient pas sensiblement l'encombrement stérique au niveau du carbonyle, toute variation observée dans l'hydrosilylation de ces composés peut être raisonnablement attribuée à l'existence d'effets électroniques induits par les substituants.

Tableau XVII: Données de la littérature concernant l'hydrosilylation asymétrique des phénylalkylcétones PhCOR (Puretés optiques % et configurations absolues des alcools de réduction).

Catalyseur	Rh Cl (-)DIOP		Rh Cl (diphosphine) (d) (f)		Rh Cl ((S)-BMPP) ₂ (g)	
	Ph_2SiH_2	$\alpha\text{NpPhSiH}_2$ (c)	Ph_2SiH_2 (e)	Ph_2SiH_2	PhMe_2SiH	Et_2SiH_2
$\text{R} = \text{CH}_3$	24 (R) (a)	53 (R) (a)	24 (R)	44 (R)	44 (R)	16 (S)
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$		56 (R) (b)	45,9 (R)	52 (R)	50 (R)	17 (S)
$\text{R} = 1 \text{ C}_3\text{H}_7$	35 (R) (a)	24 (R) (a)	9,8 (R)	2 (R)	56 (R)	23 (S)
$\text{R} = t \text{ C}_4\text{H}_9$			25,3 (S)	9 (S)	54 (R)	

(a) Référence (9); (b) Référence (40). (c) Référence (68). (d) Référence (51).

(e) Diphosphine = 6d 2(R) 3(R) O.Cyclohexylidène dihydroxy-2,3 bis dipiénylphosphino)-1,4 butane.

(f) Diphosphine = 2(R) 3(R) O.cyclohexylidène dihydroxy-2,3 bis(cyclohexylphénylphosphino)-1,4 butane 6e.

(g) Référence (11) (S) BMPP = (S) benzylméthylphénylphosphine.

intéraction de type transfert de charge avec un noyau aromatique pourvu de substituants donateurs (phosphine, ou silane aromatique).

CERVINKA (114) propose, semble-t-il, une interprétation analogue aux variations du rendement optique de la réduction asymétrique de phénylalkylcarbinols par des hydrures complexés par des bases chirales. Le rendement optique est accru lorsque la (-) quinine ou la (+) quinidine sont remplacées par la (-) cinchonidine ou la (+) cinchonine. Ces deux dernière comportent, en effet, un substituant méthoxy sur le noyau quinoléine ; ceci favoriserait une "complexation" du noyau aromatique de la cétone avec le noyau quinoléine enrichi en densité électronique.

Néanmoins, les exceptions ne manquent pas à l'accroissement du rendement optique avec la taille du groupe alkyle. C'est le cas des réductions par l' α -naphtylphénylsilane en présence de RhClDIOP . On observe d'abord l'accroissement du rendement optique quand on remplace CH_3 par C_2H_5 , mais, il diminue ensuite pour l'isobutyrophénone ($\text{R} = \text{iC}_3\text{H}_7$) ; cette observation trouve peut être son origine dans l'encombrement du groupement naphthyle. Lorsque le diéthylsilane est utilisé avec le même système catalytique, on observe une augmentation du rendement optique quand on change $\text{R} = \text{CH}_3$ en $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, puis une chute pour $\text{R} = \text{iC}_3\text{H}_7$, et enfin, une augmentation pour $\text{R} = \text{tC}_4\text{H}_9$ mais la configuration absolue de l'alcool se trouve alors inversée.

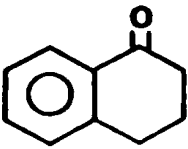
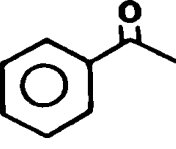
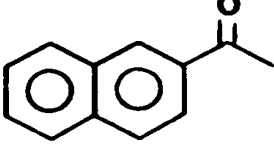
Une évolution similaire se produit dans les réductions par le diphénylsilane catalysées par le complexe ayant comme ligand le (R)-2,R-(3) o.cyclohexylidène dihydroxy-2,3 bis(cyclohexylphénylphosphino)-1,4 butane (DIOP modifiée dans laquelle un phényle est remplacé par un groupe cyclohexyle sur chacun des phosphores).

Ces deux dernières séries de résultats peuvent éventuellement traduire une diminution des interactions électroniques avec la cétone lorsque l'on remplace les noyaux aromatiques du silane ou de la phosphine par des substituants alkyle.

Nous avons voulu compléter les expériences qui viennent d'être décrites en effectuant la réduction de la tétralone-1 et de l'acétyl-2 naphthalène. Conformément à l'hypothèse selon laquelle le noyau aromatique apparaît plus petit que le méthyle dans l'acétophénone, nous attendons, dans les deux cas, une diminution de la pureté optique de l'alcool. C'est ce qui est effectivement observé (Tableau XVIII).

De plus, le groupe aromatique est, dans ces expériences, moins appauvri électroniquement que celui de l'acétophénone. L'aptitude à former une liaison de transfert de charge avec un noyau donneur est diminuée. De ce fait, la différenciation par les effets électroniques entre le noyau aromatique et le substituant alkyle est moindre, ce qui contribue à diminuer le rendement optique.

Tableau XVIII : Puretés optiques (%) des arylalkylcarbinols obtenus après hydrosilylations asymétriques d'arylalkylcétones par l' α -naphthylphénylsilane catalysées par RhCl(-)DIOP (a)

Cétone			
Pureté optique	28,7 (b)	53 (c)	40 (d)

(a) Solvant = benzène ; Température = 20°C ; Rh/Cétone = 0,2 % ; Silane/Cétone = 1,1 ; tous les alcools ont la configuration absolue R.

(b) Déterminée d'après la valeur $\{\alpha\}_D^{22} = -26,5$ (c = 5,1 C₆H₆) pour le (R) tétralol-1 optiquement pur (115).

(c) Référence (9).

(d) Déterminée d'après la valeur $\{\alpha\}_D^{22} = 55,8$ (c = 4,83 CHCl₃) pour le α -naphthyl-1 éthanol (116) ; configuration S(-) (117).

II. HYDROSILYLATIONS D'ACETOPHENONES SUBSTITUEES EN PARA

Si notre hypothèse d'une interaction de type transfert de charge, impliquant le groupe aromatique de la cétone comme noyau accepteur, est valide, la présence de substituants électrodonneurs ou électroaccepteurs sur le phényle doit modifier considérablement le rendement optique de l'hydrosilylation. Nous avons donc hydrosilylé une série d'acétophénonnes substituées par l' α -naphtylphénylsilane (Tableau XIX).

Le catalyseur utilisé est toujours le complexe $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Nous constatons que l'alcool obtenu a invariablement la configuration absolue R comme dans le cas des phénylalkylcarbinols. Le noyau aromatique apparaît donc toujours comme ayant un encombrement apparent plus faible que celui du méthyle.

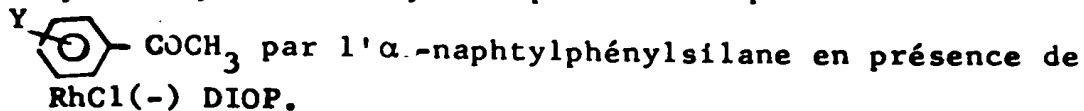
Le rendement optique le plus élevé est celui obtenu avec l'acétophénone elle-même : l'introduction d'un substituant en para, qu'il soit attracteur ou donneur, entraîne donc un accroissement non négligeable de l'encombrement du noyau aromatique. Toutefois, l'effet électronique du substituant se fait également sentir. Nous avons indiqué dans le tableau XIX, les valeurs des constantes de BROWN σ^+ . Ces constantes de HAMMETT modifiées constituent une mesure du pouvoir électro-attracteur ($\sigma^+ > 0$) ou électrodonneur ($\sigma^+ < 0$) des substituants d'un noyau aromatique. Elles sont préférables, dans le cas présent, aux constantes de HAMMETT

puisqu'elles tiennent compte de la présence d'un deuxième substituant attracteur sur le noyau phényle, en l'occurrence le groupe acétyle (109). Dans le graphe de la figure 2, nous avons porté la valeur du rendement optique de l'hydrosilylation en fonction de la valeur de σ^+ du substituant de l'acétophénone;

(Le graphe : $\log\left(\frac{[R]}{[S]}\right) = f(\sigma^+)$ est similaire).

Précisons que nous avons tracé une droite pour mettre en évidence une tendance générale et non pas pour démontrer une corrélation linéaire véritable entre σ^+ et le rendement optique.

Tableau XIX : Hydrosilylations asymétriques d'acétophénonés substitués



Synthèse d'aryl-1 éthanols optiquement actifs (a).

Y	σ^+ (b)	Temps de réaction (c)	Rendement % (e)	Pureté optique	Configuration absolue
p. CF ₃	0,61	3h	68	45 (f,g)	R (j)
m. NO ₂	0,674	360h (d)	55	45 (h)	
p. Br	0,15	4h	60	34 (f,k)	R (k)
H	0	4h	76	53 (i)	R
p. CH ₃	- 0,311	10h	76	34 (i)	R (l)
p. CH ₃ O	- 0,778	6h	62	12 (i)	R (m)

(a) Solvant = benzène ; Température = 20°C ; Silane/Cétone = 1,1 ; Rh/Cétone = 0,2 %.

(b) Constantes de BROWN d'après référence (109).

(c) Voir note b tableau XI.

(d) Avancement (RMN) \sim 75 %.

(e) Rendement en alcool isolé, par distillation après hydrolyse (rendements estimés par RMN : quantitatifs).

(f) Mesurée par RMN en présence de Eu(Dicampholylméthane)₃ (63).

(g) Mesurée par CPV des carbonates mixtes de (-) menthyle (110).

(h) Mesurée par RMN en présence de Eu(tFacam)₃ (64).

(i) Mesurée par polarimétrie sur la base des valeurs suivantes données dans la littérature pour les énantiomères purs

phényl-1 éthanol $\{\alpha\}_D^{23} = - 52,5^\circ$ (c = 2,27 CH₂Cl₂) (52) ;

p. tolyl-1 éthanol $\{\alpha\}_D^{22} = 56,0^\circ$ (liquide pur) (21) ;

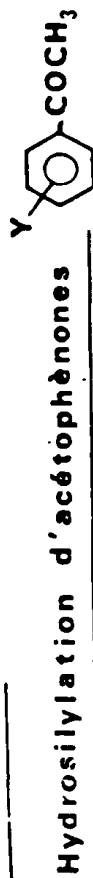
p. anisyl-1 éthanol $\{\alpha\}_D^{25} = - 44,4^\circ$ (CHCl₃) (111)

(j) Déterminée par la méthode d'HOREAU (112).

(k) Par corrélation avec le (R) phényl-1 éthanol.

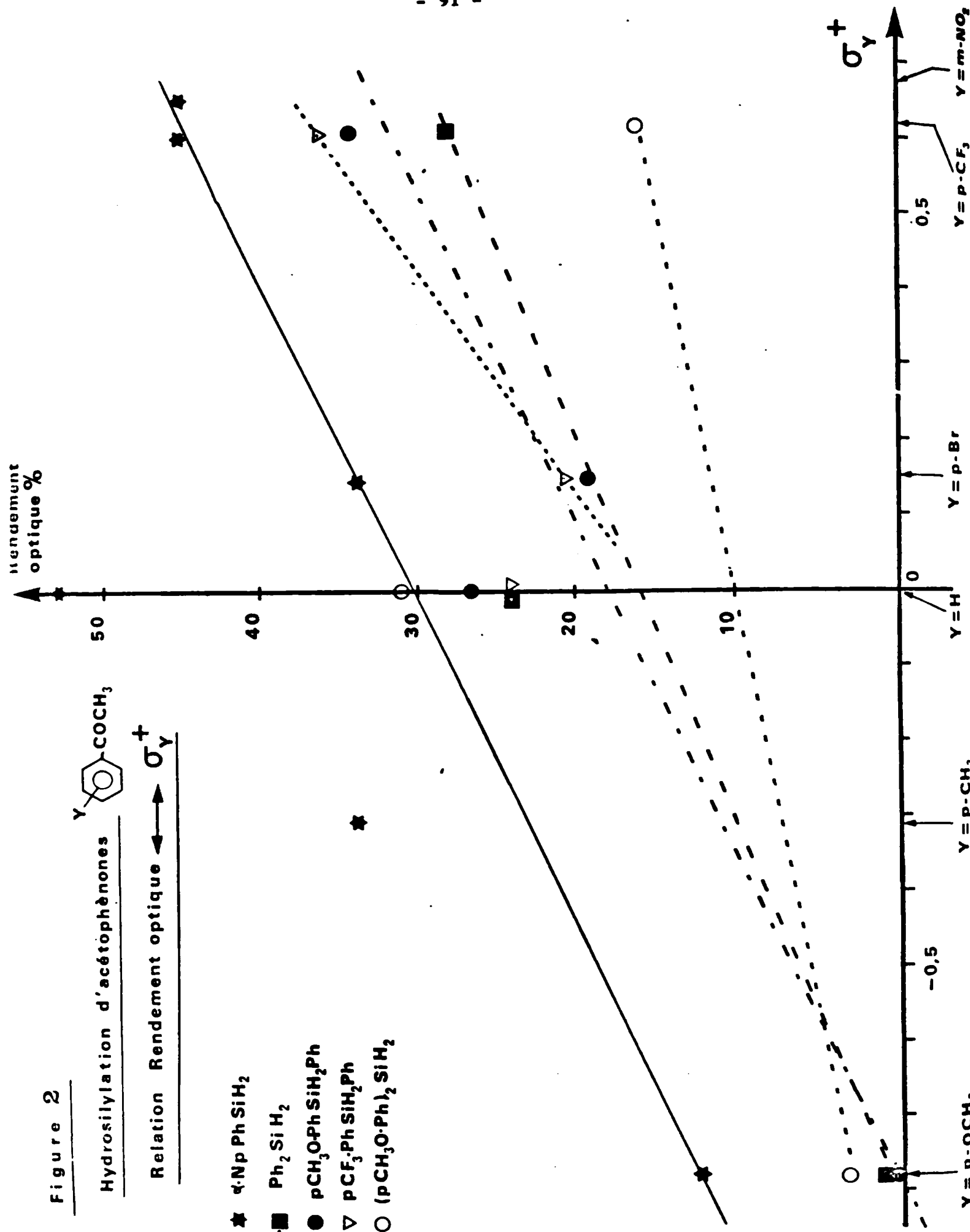
(l) Référence (113) . (m) Référence (114).

Figure 2



Relation Rendement optique ↔ σ_Y^+

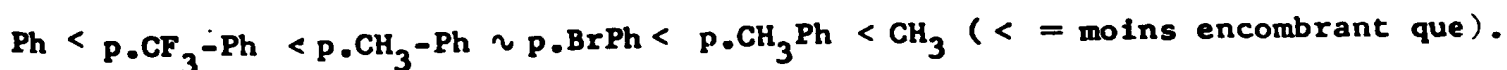
- ★ α -Np Ph SiH₂
- - ■ Ph₂ SiH₂
- . - ● pCH₃OPh SiH₂Ph
- ▽ pCF₃Ph SiH₂Ph
- . - ○ (pCH₃O-Ph)₂ SiH₂



Le point correspondant à $Y = p.CH_3$ se trouve au-dessus de la droite, ce qui traduit probablement un effet stérique moindre du méthyle. Le point $Y = m.NO_2$ se place également sur la droite bien que l'encombrement d'un substituant du méta soit probablement plus important. Le cas du substituant nitro est, cependant, particulier puisqu'il entraîne un fort ralentissement de la réaction. Nous avons montré que cet effet est probablement dû à une complexation compétitive sur le rhodium, plutôt qu'à un effet intramoléculaire : le même phénomène est, en effet, observé dans la réduction de l'acétophénone en présence de nitrobenzène (voir page 48). Cette possibilité d'une complexation du groupe nitro de la nitro-3 acétophénone fausse sans doute la comparaison avec les autres cétones de la série. Nous avons effectué la réduction de la nitro-4 acétophénone (elle est très lente et incomplète comme pour le dérivé méta), mais il n'a pas été possible de déterminer la pureté optique de l'alcool par RMN au moyen des complexes chiraux $Eu(tFacam)_3$ ou $Eu(DCM)_3$.

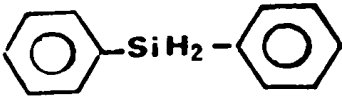
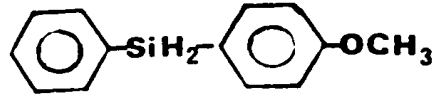
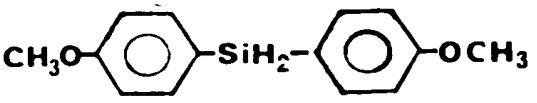
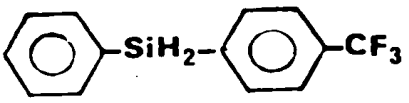
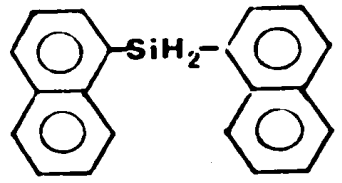
L'écart entre le point $Y = H$ et la courbe traduirait approximativement l'effet stérique en para des substituants CF_3 , CH_3O et Br .

La corrélation observée entre le rendement optique et les constantes σ^+ , bien que basée sur un nombre limité de points, nous paraît suffisamment significative pour venir confirmer notre hypothèse d'une interaction de type transfert de charge impliquant le noyau aromatique de la cétone. Cette interaction stabilisant l'un des complexes catalytiques diastéréoisomères permettrait l'accroissement du rendement optique, si elle n'était pas en partie contrebalancée par l'effet stérique du substituant. Tout facteur facilitant l'établissement de cette interaction (diminution de l'encombrement du noyau aromatique relativement au substituant alkyle, présence de substituants électroattracteurs sur la cétone) aurait donc le même effet. Ce raisonnement conduit donc à proposer la séquence suivante d'encombrement réel (c'est-à-dire tenant compte des effets stériques et électroniques) des substituants du carbonyle :



Nous avons voulu vérifier la généralité de la corrélation observée lorsque l'hydrosilylation est effectuée avec l' α -naphtylphénylsilane. Aussi, avons-nous effectué les hydrosilylations des mêmes cétones par divers silanes substitués. Cette étude visait également à déterminer si l'interaction électronique envisagée se faisait effectivement avec les noyaux aromatiques du silane ainsi que le suggéraient les résultats des hydrosilylations de l'acétophénone (Chapitre II). Les résultats figurent dans le tableau XX. Nous les avons également reportés sur la figure 2. Dans les cas où nous disposons d'un nombre de points suffisants il est possible de mettre en évidence une corrélation semblable à celle observée avec l' α -naphtylphénylsilane. Le rendement optique de la réduction de la trifluorométhyl-4 acétophénone est toujours supérieur à celui observé pour la méthoxy-4 acétophénone, quelque soit le silane utilisé. Il semble que l'introduction de substituants donneurs sur le silane produise une diminution du rendement optique dans les réductions de la trifluorométhyl-4 acétophénone et une légère augmentation dans celles de la méthoxy-4 acétophénone. Toutefois, nous n'observons pas de corrélation nette entre la pureté optique de l'alcool de réduction et les valeurs de σ des substituants du silane. Les effets de ces substituants sont beaucoup plus faibles que ceux des substituants de la cétone, ceci indique donc que l'aptitude des noyaux aromatiques du silane à donner lieu à des interactions de transfert de charge n'est pas déterminante. Il se peut également que les effets électroniques soient masqués par les effets stériques.

Tableau XX : Puretés optiques (%) des aryl-1 éthanols obtenus après hydro-silylation d'acétophénones parasubstituées par des diarylsilanes catalysées par "RhCl(-) DIOP" (a) (b).

Substituant Y de l'acétophénone	pCF ₃	pBr	H	pCH ₃ O
Silane				
	28		24	0,7
	34	19	26,5	0,5
	16		30,9	3,2
	36	20,5	24	
			50	5,3

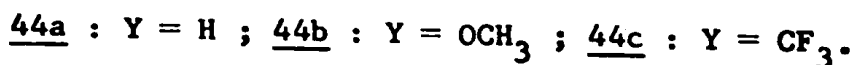
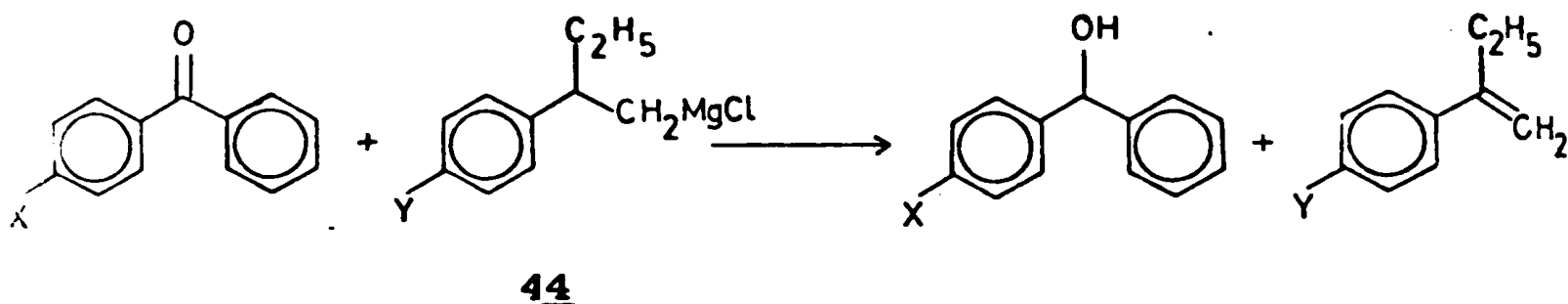
(a) Solvant = benzène ; Température = 20°C ; Rh/Cétone = 0,2 % ; Silane/Cétone = 1.

(b) Dans tous les cas, l'alcool obtenu a la configuration absolue R

III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE BENZOPHENONES PARASUBSTITUEES

GUETTE et ses collaborateurs ont mis en évidence l'influence des complexes de transfert de charge au cours de la réduction asymétrique de benzophénones monosubstituées en para (92). Ces auteurs ont, en effet, observé des rendements optiques importants (jusqu'à 32 %) dans la réduction de ces composés par des magnésiens chiraux porteurs d'un noyau aromatique également substitué en para (Schéma 20).

Schéma 20 (référence 93)

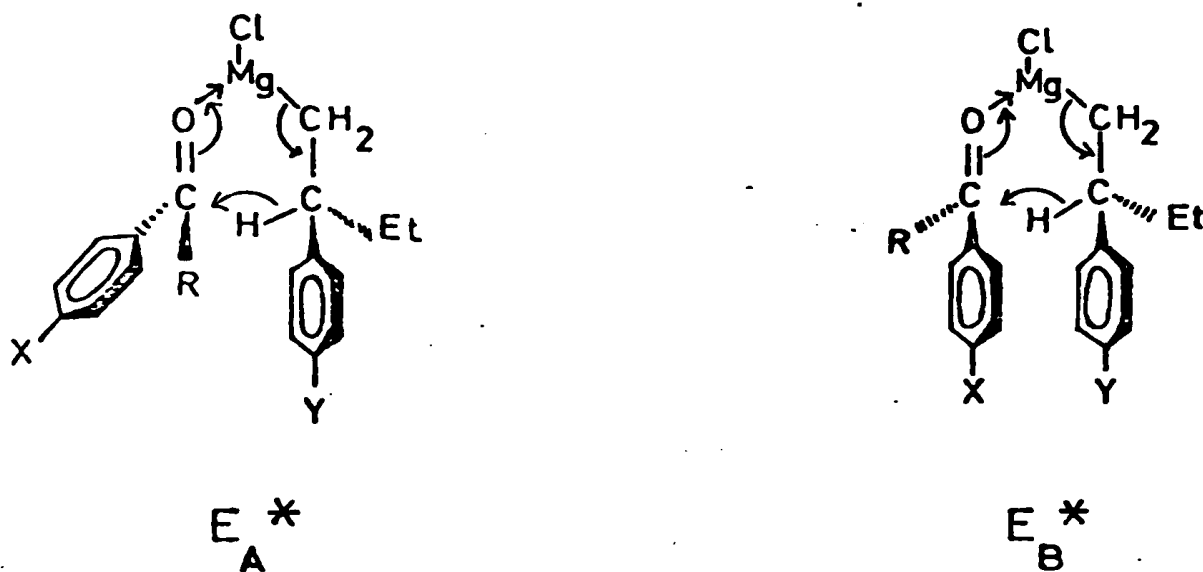


MOSHER et PARKER (118) avaient déjà étudié la réduction de benzophénones monosubstituées par cette même réaction avec un magnésien non substitué 44a, ce n'est que dans le cas des benzophénones orthosubstituées qu'une réduction asymétrique est effectivement observée. Les substituants en para sur les benzophénones ne permettent donc pas, par leurs effets stériques, une différenciation suffisante des deux noyaux aromatiques. La même observation a été faite par CERVINKA, SUCHAN et NASAR (119) dans la réduction de benzophénones monosubstituées par des complexes LiAlH_4 /aminoalcools chiraux. Dans ces conditions, les rendements optiques observés par GUETTE et ses collaborateurs sont attribuables sans ambiguïté à des effets électroniques et, en particulier, à l'existence d'in-

térations de transfert de charge entre les noyaux aromatiques du magnésien et ceux de la cétone. L'analyse des résultats dans ces expériences est possible dans la mesure où l'état de transition de la réaction est bien connu (3).

Les interactions mises en jeu permettent une stabilisation de l'un des états de transition diastéréoisomères E_A^* et E_B^* (Schéma 21) ; la configuration absolue du benzhydryol obtenu est directement liée à la géométrie de l'état de transition favorisé.

Schéma 21 (référence 92)



Signalons que tous les cas de réduction ne peuvent être interprétés en invoquant des interactions de transfert de charge. En particulier, en ce qui concerne les substituants trifluorométhyles, CAPILLON (93) invoque la possibilité d'une interaction entre les paires libres des atomes d'halogènes et n'exclut pas une extension dans tous les cas où le substituant possède des paires libres. Cet auteur envisage également l'hypothèse d'une déformation des nuages π des noyaux aromatiques substitués, ce qui entraînerait une modification de l'encombrement réel de ceux-ci. L'auteur en conclue qu'aucune de ces interprétations, prises

isolément, ne permet pas d'expliquer les variations des rendements optiques et des configurations absolues des alcools obtenus : selon la nature des substituants, la stéréochimie des réductions est contrôlée par un (ou plus) des facteurs considérés.

La réduction asymétrique des benzophénones parasubstituées paraissant donc particulièrement adaptée à la mise en évidence des interactions électroniques, nous avons effectué une série d'hydrosilylations de ces composés en présence du complexe $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXI.

Nous remarquerons tout d'abord que dans tous les cas, le benzhydrol obtenu a la configuration S, c'est-à-dire, une configuration "relative" (103) identique à celle des arylalkylcarbinols obtenus dans les réductions d'arylalkylcétones (Schéma 22).

Le fait que la configuration absolue reste la même quelle que soit la nature du substituant électroattracteur ou électrodonneur, indique que les effets stériques restent prépondérants. Cette configuration indique, en effet, que le noyau phényle non substitué est toujours moins encombrant tout comme dans le cas des phénylalkylcétones. Ce fait ne doit pas nous étonner puisque nous avons également mis en évidence un effet stérique du substituant en parallèle lors des réductions des acétophénones substituées. Néanmoins, des variations significatives sont observées en fonction de l'effet électronique du substituant. Le rendement optique est toujours supérieure dans le cas de la benzophénone méthoxylée que dans celui de la benzophénone trifluorométhylée ; ceci indique une plus grande différence d'encombrement stérique "apparent" entre les deux noyaux aromatiques de la première cétone. Or, l'encombrement apparent des phényles diminue lorsque leur aptitude à donner lieu à une interaction (attractrice) de type transfert de charge est augmentée, c'est-à-dire lorsque l'on introduit des substituants attracteurs. C'est du moins ce qui ressort des observations faites lors des

Tableau XXI: Puretés optiques (%) des benzhydrols parasubstitués obtenus après hydrosilylation de benzophénone par des diarylsilanes catalysées par "RhCl(-) DIOP" (a) (b) (c).

	25,9	16,5	19,2	14	11,6
		8,2	8,6		7,7
		14,9	15,6	16,2	23,1
		0	7,1	13,3	7,8

(a) Solvant : benzène ; Température = 20°C ; Temps \sim 20h ; Rh /Cétone = 0,2 % ; Silane/Cétone = 1,1.

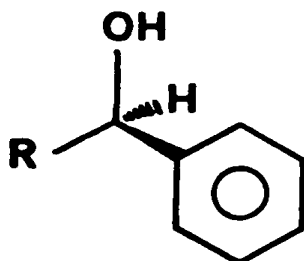
(b) Puretés optiques déterminées par polarimétrie sur la base des valeurs suivantes pour les énantiomères purs

(c = 5, C₆H₆) : (R)méthoxy-4 benzhydrol $[\alpha]_{546} = + 21,8$; (R)méthyl-4 benzhydrol $[\alpha]_{546} = + 11,8$;

(R) trifluorométhyl-4 benzhydrol $[\alpha]_{546} = - 47,2$ (92) ; (R)bromo-4 benzhydrol $[\alpha] = - 19,6$ (120°).

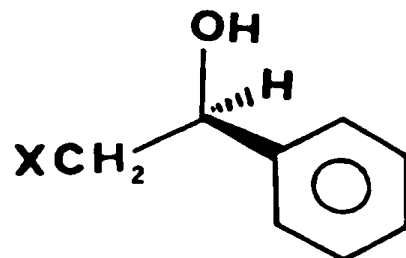
(c) Tous les benzhydrols obtenus ont la configuration absolue S.

Schéma 22 : Configuration obtenue après hydrosilylation catalysée
par $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$



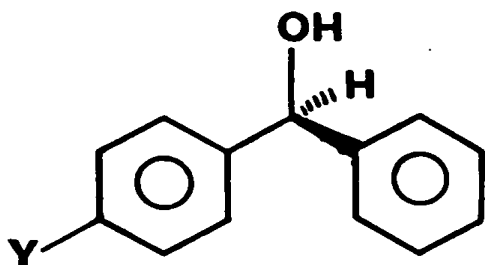
$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$

Configuration absolue **R**



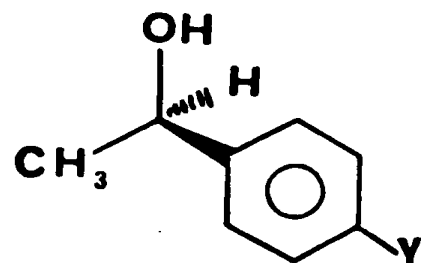
$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{PhCO}_2$

Configuration absolue **S**



$Y = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{CF}_3$

Configuration absolue **S**



Configuration absolue **R**

réductions des acétophénones parasubstituées (voir page 92). C'est ainsi que l'effet stérique trifluorométhyle peut être contrebalancé par l'effet électronique, d'où le rendement optique nul observé dans la réduction de la trifluorométhyl benzophénone par le diphénylsilane. Les rendements optiques peu élevés observés avec la méthyl-4 benzophénone peuvent être interprétés, comme dans le cas de la p.méthylacétophénone, en considérant que les effets stériques et électroniques du méthyle sont faibles ; les modifications du silane n'entraînent d'ailleurs pas dans ce cas d'effet sensible.

Les résultats des réductions par le diphénylsilane ou le (méthoxy-4 phényl) phénylsilane (Tableau XXI) conduisent donc à attribuer aux substituants du carbonyle la séquence suivante d'encombrement réel (c'est-à-dire tenant compte des effets stériques et électroniques) :

$\text{Ph} < \text{p.CF}_3\text{-Ph} < \text{p.CH}_3\text{-Ph} < \text{p.Br-Ph} < \text{p.CH}_3\text{-O-Ph}$, ($<$ = moins encombrant que).
identique à celle proposée dans le cadre des réductions des acétophénones (voir page 92).

Dans les réductions par le bis(méthoxy-4 phényl) silane, nous observons un nivellement des rendements optiques ; il peut être attribué à une prépondérance des effets stériques ; mais une possibilité d'interactions électroniques silane-cétone peut être envisagée pour expliquer la diminution de la pureté optique du méthoxy-4 benzhydrol ou l'augmentation de celle du trifluorométhyl-4 benzhydrol. En ce qui concerne le silane trifluorométhylé, la possibilité d'une interaction entre paires libres des atomes d'halogène analogue à ce que CAPILLON (93) a observé lors de la réduction des mêmes cétones par le magnésien trifluorométhylé 44c, rendrait compte de l'accroissement de la pureté optique quand $\text{Y} = \text{Br}$. Dans cette hypothèse, on attendrait un effet comparable quand $\text{Y} = \text{CF}_3$, le tableau XXI montre qu'il n'en est rien.

Remarquons en fin que l'utilisation de l' α -naphtylphénylsilane permet de façon analogue à ce qui a été observé dans la plupart des hydrosilylations asymétriques que nous avons effectuées.

CONCLUSION

Tous les résultats obtenus dans les hydrosilylations asymétriques des cétones aromatiques concourent à montrer l'intervention de facteurs électroniques se rajoutant aux interactions stériques. Il s'agit très probablement d'interactions de type transfert de charge impliquant le noyau aromatique de la cétone, considéré comme noyau accepteur puisque appauvri en électrons, spécialement après complexation. Il reste à savoir si le partenaire donneur dans cette interaction est un noyau aromatique lié au silane ou à la phosphine. Nous avons tenté de préparer une DIOP modifiée dans laquelle les noyaux phényles seraient remplacés par des groupes paraanisyles plus aptes à jouer le rôle de noyaux donneurs dans une interaction de transfert de charge. La synthèse de ligand ayant échoué, il n'est pas possible de confirmer l'hypothèse d'une interaction avec la phosphine qui nous semble, cependant, la plus raisonnable. Nous donnons ci-dessous, quelques arguments pour et contre chacune des deux hypothèses :

Hypothèse 1 : Interaction cétone-silane prédominante :

Arguments favorables :

- Léger accroissement des rendements optiques des réductions de l'acétophénone lorsque l'on introduit un ou plusieurs substituants donneurs sur le silane.

- Comportement des silanes porteurs de substituants aliphatiques (chapitre II et tableau XVI).

Arguments défavorables :

- Absence de corrélation nette entre rendement optique et propriétés électroniques des substituants du silane dans les réductions des benzophénones.

Hypothèse 2 : Interactions cétone-phosphine prédominantes :

Argument favorable :

Modifications observées lors du remplacement d'un noyau aromatique du ligand phosphoré par un groupe alkyle (voir tableau XVI). Ce type d'interaction peut également être une interprétation à l'accroissement important de l'activité de

catalyseurs du type $(PPh_3)_3RuCl_2$ dans l'hydrogénation d' α - α ' diénones lorsque sont introduits des substituants donneurs (CH_3 , CH_3O) en para de la phosphine ; l'effet inverse est observé pour un substituant attracteur (190).

Cependant, la discussion est rendue difficile par le fait que les effets stériques ne peuvent jamais être complètement éliminés même dans le cas des substituants en para. Il est possible également que les modifications structurales du silane l'amènent, selon les cas, à jouer, dans une interaction de transfert de charge, le rôle de donneur (vis à vis de la cétone) ou d'accepteur (vis à vis de la phosphine).

De plus, d'autres effets électroniques (attraction entre paires libres, interactions dipole-dipole, déformation des nuages π , coordination avec le rhodium, "attraction stérique", facteurs orbitaux...) peuvent être envisagés. Toutefois, l'analyse de ces effets nécessiterait une bonne connaissance de la géométrie des complexes catalytiques intermédiaires et avant tout du mécanisme de la réaction.

Les résultats qui viennent d'être décrits peuvent donner une idée sur la complexation de l'origine de l'induction asymétrique.

Dans ce qui précède, nous avons supposé implicitement que l'étape importante de ce point de vue était l'attaque du carbonyle sur une face ou sur l'autre. Le modèle est évidemment simplifié puisque la réaction comporte plusieurs étapes et que les effets stériques ou polaires peuvent donner des effets opposés. Ceci peut expliquer la difficulté à établir des corrélations.

IAPITRE IV

CHAPITRE IV

HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DE CETONES FONCTIONNELLES

I. INTRODUCTION

La plupart des études sur l'hydrosilylation des composés carbonylés n'a porté que sur des cétones simples non fonctionnelles. OJIMA s'est intéressé à la réduction asymétrique des cétoesters (124) (125) (126) et de cétones α - β insaturées (127). KUMADA et son équipe ont également effectué l'hydrosilylation asymétrique d' α -énones (128). En dehors des réactions asymétriques, l'hydrosilylation a été étudiée sur des composés polyfonctionnels tels que : α -dicétones, β -dicétones, cyanures d'acyles, β -cétonitriles (129), esters α - β insaturés (130). La réduction de composés bifonctionnels comportant des doubles liaisons carbone-azote a aussi été réalisée (30) (31) (131).

Nous avons aussi abordé l'hydrosilylation asymétrique de divers composés polyfonctionnels. Cette étude n'a, cependant, pas été très approfondie ; elle est limitée à quelques exemples dans chaque cas destinés à donner des indications sur la portée synthétique de la réaction d'hydrosilylation. Les rendements n'ont pas été optimisés et nous n'avons pas toujours utilisé les conditions optimales définies dans le chapitre I.

En particulier, chaque expérience d'hydrosilylation repose le problème du choix de la méthode de clivage de la liaison silicium-oxygène et de la méthode

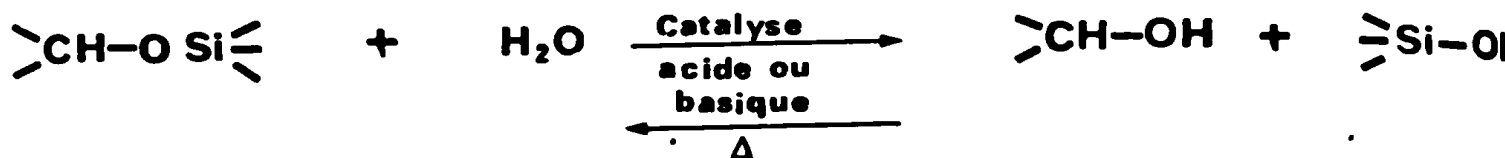
de purification des produits finaux, c'est-à-dire, l'élimination des produits silylés. Le rendement en produit de réduction dépend beaucoup du choix de ces méthodes. La difficulté de séparation, dans certains cas, des co-produits silylés est probablement le principal inconvénient de l'hydrosilylation, comparée à d'autres méthodes de réduction. Il nous paraît donc utile avant d'étudier la réduction de composés divers, de rappeler les méthodes de clivage silicium-oxygène (ou silicium-azote).

II. SUR LES METHODES DE COUPURE DES INTERMEDIAIRES ORGANOSILYLIQUES FORMES PAR HYDROSILYLATION

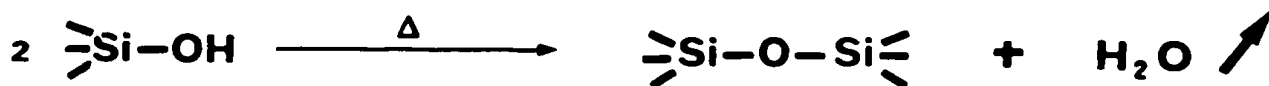
L'hydrosilylation des composés carbonylés conduit à des éthers silyliques $RR'CHO-SiR^1R^2R^3$. La libération de l'alcool $RR'CHOH$ implique une coupure de la liaison silicium-oxygène de l'éther silylique. Nous donnons donc une liste de méthodes utilisables pour effectuer cette réaction de déblocage en en discutant les limites de chacune, en particulier, en ce qui concerne la séparation des produits de la réaction.

1. Hydrolyse

Elle peut être effectuée au choix en milieu acide ou en milieu basique dans un solvant aqueux (acétone, alcool,...) en présence d'une trace d'acide (HCl,..) (9) ou de base (KOH, NaOH, Na_2CO_3 ,...) (68). Les conditions de PH sont donc proches de la neutralité. La vitesse d'hydrolyse dépend considérablement de l'encombrement de l'atome de silicium ainsi que l'a montré COREY qui tire parti de cette observation pour réaliser un blocage de la fonction alcool à l'aide de réactifs très encombrés (132). Divers réactifs de blocage des alcools utilisant ce principe ont été utilisés depuis (133). La possibilité de choix des conditions acides ou basiques peut être avantageuse dans le cas où le produit final est sensible à l'un ou l'autre de ces milieux. Nous en donnerons un exemple dans le cas des cétones α -halogénées (voir page 123).

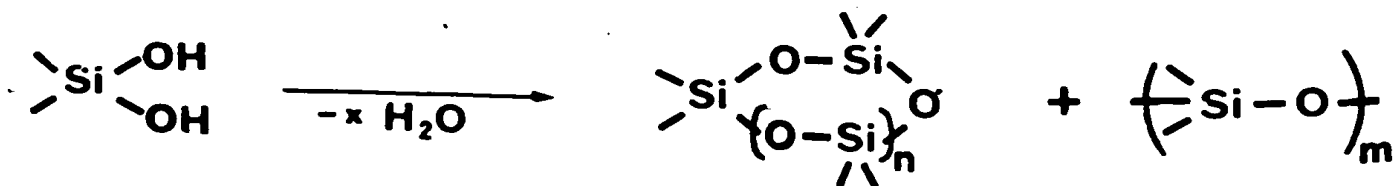


A côté de l'alcool, il se forme un silanol. Ce composé se déshydrate facilement par chauffage pour donner un siloxane :



Mais la déshydratation peut également avoir lieu aux dépens d'une molécule d'alcool (réaction inverse de la réaction d'hydrolyse), par exemple, lors de la distillation du mélange alcool-silanol causant ainsi une diminution de rendement en alcool.

Le cas où l'un des substituants du silicium est un hydrogène est particulièrement intéressant (hydrosilylation par les polyhydrosilanes). En effet, l'hydrolyse fournit alors un silane diol puisque la liaison SiH est également solvolysée (soit par catalyse acidobasique, soit par catalyse par les complexes du rhodium présents dans le milieu, si l'hydrolyse a lieu sur le mélange réactionnel brut résultant de l'hydrosilylation). La déshydratation des silanediols par voie thermique ou catalytique (acidobasique) conduit à la formation de polysiloxanes :



Ces composés sont séparés aisément des produits de réduction par distillation mais le rendement peut être diminué (en particulier, si la distillation requiert

une température élevée) quand la déshydratation se fait aux dépens de l'alcool qui est donc retenu en partie dans le polysiloxane. Dans notre travail, nous avons, cependant, le plus souvent, retenu la distillation pour isoler les alcools de réduction, car cette méthode est la plus rapide pour obtenir le produit. Il est probable que la séparation par chromatographie conduirait à de meilleurs rendements. C'est cette méthode que nous avons utilisée avec succès lorsque les produits de réduction ne sont pas distillables. Nous avons évité de purifier les produits par cristallisation pour ne pas risquer de fausser la mesure du rendement optique ; d'un point de vue purement préparatif, la méthode est certainement utilisable.

2. Alcoolyse

Le plus souvent, il s'agit d'une méthanolyse qui peut être effectuée également en milieu légèrement acide (acide paratoluènesulfonique $3 \cdot 10^{-2}$ M dans le méthanol anhydre) ou basique (méthylate de sodium-méthanol) (11), conformément au schéma réactionnel :



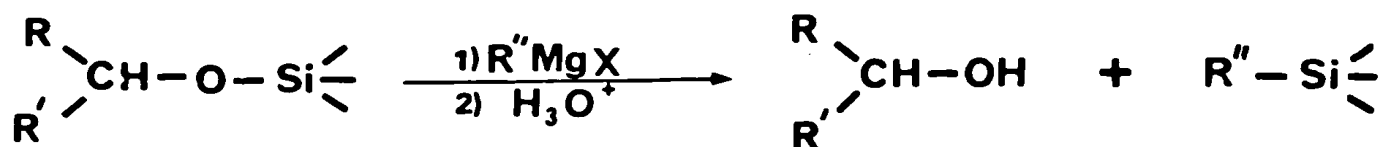
La réaction est équilibrée, mais très déplacée vers la droite si $\text{RR}'\text{CHOH}$ est un alcool lourd, et surtout du fait de l'excès de méthanol. Cependant, lors de la distillation, la réaction peut rétrograder puisque le méthanol est distillé au fur et à mesure de sa formation. Il est donc préférable dans ce cas, d'effectuer la purification de l'alcool par voie chromatographique ; mais, la séparation de l'organosilicié peut parfois être délicate.

Signalons qu'il a été montré que le choix de la méthode d'hydrolyse ou de méthanolyse n'influe pas sur la pureté optique de l'alcool (51). Dans le cas

où l'atome de silicium est chiral, l'hydrolyse doit être complète de façon à éviter une hydrolyse préférentielle de l'un des diastéréoisomères de l'éther silylique.

3. Traitement par un réactif organométallique

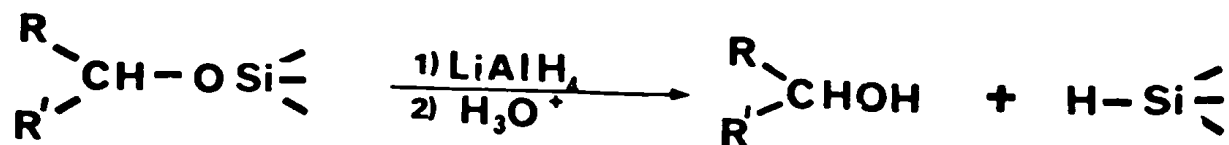
Cette méthode exploite la possibilité de substitution d'un alcoxysilane par un réactif organométallique (magnésien ou lithien) :



Elle est essentiellement utilisée pour la préparation des composés silylés (36) (37) mais certains auteurs l'emploient également comme méthode de déblocage de l'alcool (68) en l'absence d'autres fonctions sensibles dans la molécule. Cette méthode est peu avantageuse si l'on considère l'aspect économique.

4. Réduction par l'hydrure d'aluminium et lithium

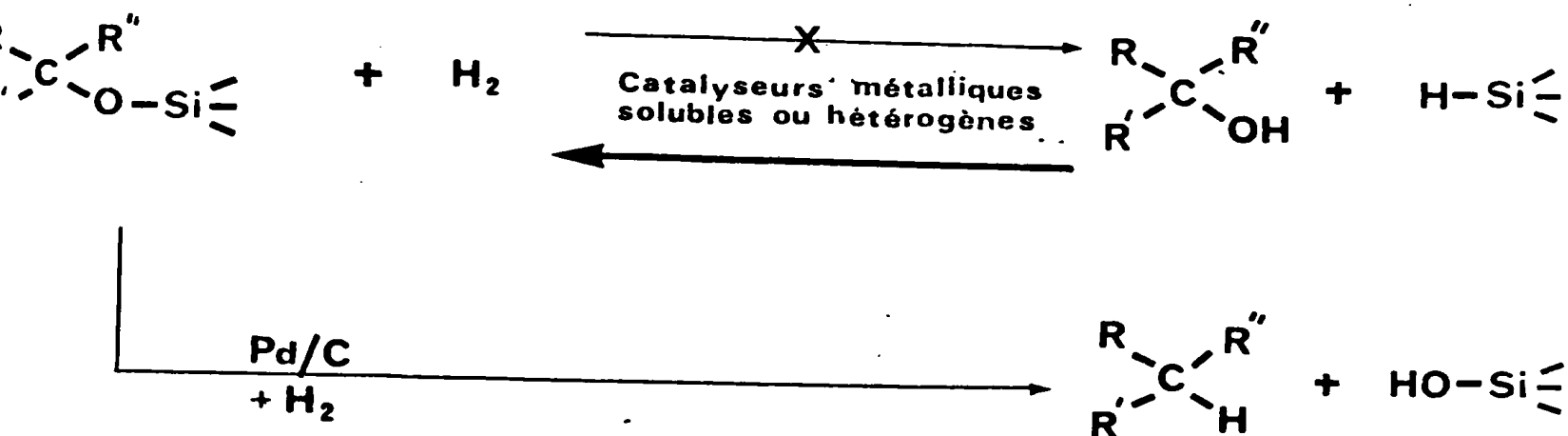
L'avantage de cette méthode de déblocage des éthers silyliques réside dans le fait qu'elle permet de régénérer l'agent réducteur ; l'alcoxysilane est, en effet, réduit en hydrosilane :



Globalement, tout se passe donc comme si l'on avait effectué la réduction du composé carbonyle par l'hydrure. Cette méthode est donc particulièrement intéressante d'un point de vue économique : le silane, agent réducteur qui est souvent un réactif assez élaboré, peut être régénéré et réutilisé. Toutefois,

la réduction par l'hydrure est limitée au cas de substrats ne comportant pas d'autres fonctions réductibles à moins qu'elles ne soient protégées ou que la réduction ne permette un déblocage simultané d'une autre fonction ; nous donnerons un exemple de cette dernière possibilité.

La réduction des alcoxysilanes en silane et alcool ne peut être effectuée par hydrogénolyse catalytique. C'est, au contraire, la réaction inverse de condensation qui est catalysée aussi bien par des complexes solubles (77) (78) que par des catalyseurs hétérogènes (134) ;



L'hydrogénolyse des alcoxysilanes conduit, en fait, à la rupture de la liaison carbone-oxygène accompagnée, le cas échéant, de l'hydrogénation des substituants du silicium sans que la liaison silicium-oxygène en soit affectée (135).

COREY mentionne, cependant, l'hydrogénolyse d'éthers silyliques en présence de palladium (132). Nous pensons, quant à nous, qu'il s'agit d'une alcoolyse par éthanol utilisé comme solvant dans la réaction.

5. Clivage par les ions fluorures

Les éthers silyliques peuvent être clivés dans des conditions douces et en milieu non protique (THF, 20°C) par les ions fluorures. Cette méthode applicable dans le cas d'éthers silyliques encombrés est basée sur la grande stabilité

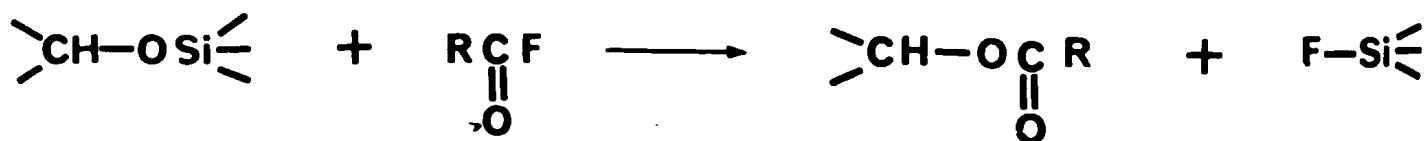
de la liaison Si-F (132) (133).

6. Autres méthodes. Cas des silylamines

Dans le cas du clivage des liaisons silicium-azote comme celles des silylamines provenant de la réduction des imines, les méthodes précédentes sont utilisables (sauf peut-être la coupure par les ions fluorures). A celles-ci, s'ajoute la possibilité de convertir les dérivés N-silylés en amides par traitement avec un chlorure d'acide (29) (30) (35) (67).



Avec les alcoxysilanes, la réaction analogue ne semble possible qu'en utilisant les fluorures d'acide (136) ; elle permet le remplacement d'un blocage silylique par un blocage sous forme d'ester. Le remplacement peut également être effectué par action d'un anhydride d'acide en présence d'une quantité catalytique d'ions fluorures (182). Cette réaction comporte probablement la formation intermédiaire du fluorure d'acyle.

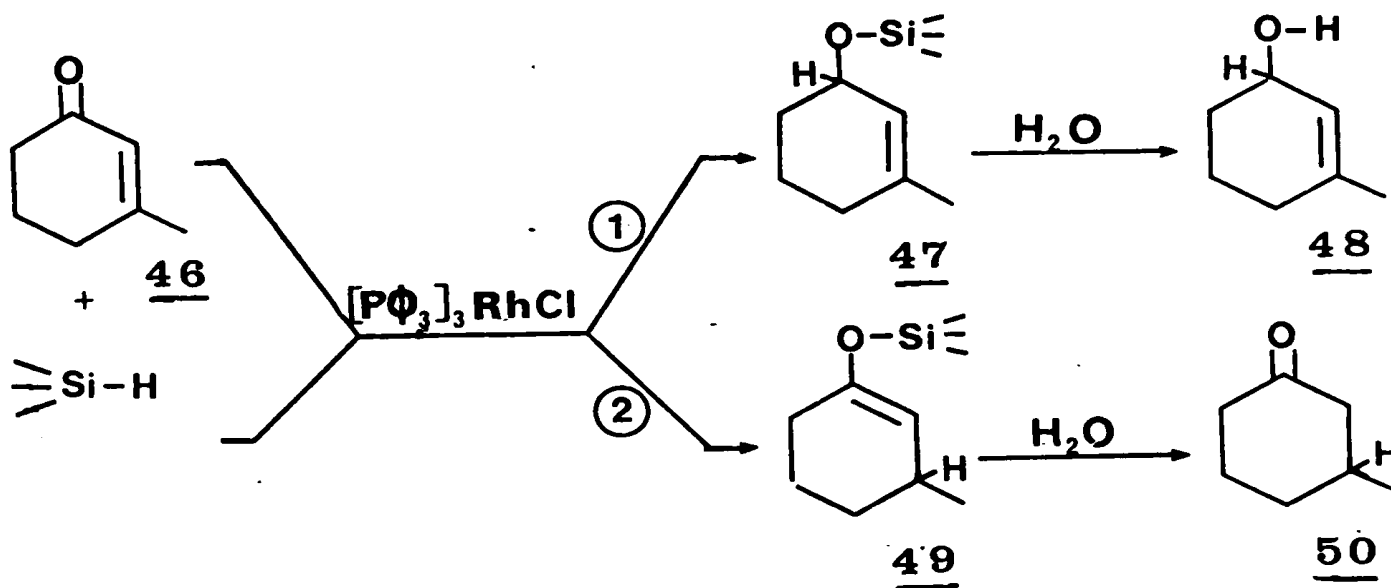


III. HYDROSILYLATIONS DES CÉTONES α - β -INSATURÉES

L'étude de tout système de réduction des composés soulève nécessairement le problème de la réduction des composés α,β -insaturés. Il est, en effet, important de connaître la régiosélectivité du réactif et, plus encore, de la contrôler, afin de savoir réaliser, soit la réduction de la double liaison carbone-carbone par une addition 1-4, soit la réduction du carbonyle (addition 1-2).

C'est pourquoi nous avons étudié l'hydrosilylation de cétones α,β -insaturées. Nous avons choisi comme composé modèle la méthyl-3 cyclohexène-2 one 46. Cette étude a été effectuée en utilisant un catalyseur non chiral $(PPh_3)_3RhCl$. Les réactions possibles sont indiquées dans le schéma 23.

Schéma 23 : Hydrosilylations de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1



L'addition 1-2 (réaction (1)) conduit après hydrolyse de l'éther silylique intermédiaire 47 à un alcool allylique 48, tandis que l'addition 1-4 (réaction (2)) donnant un éther d'énol silylique 49 mène à la cétone saturée 50.

Nous avons effectué l'hydrosilylation par divers silanes. La proportion

d'addition 1-4 et addition 1-2 est déterminé par chromatographie en phase vapeur à la fois sur les éthers silyliques intermédiaires et sur les produits d'hydrolyse.

Les résultats figurent dans le tableau XXII.

Tableau XXII : Régiosélectivité de l'hydrosilylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one par différents silanes catalysée par $(PPh_3)_3RhCl$ (a).

Silane	Température	Durée de la réaction	1-4 / 1-2 (d)
Et_3SiH	50°C	2 h	95 / 5
Me_3SiH	50°C (b)	120 h	98 / 2
Cl_3SiH	20°C	200 h	Pas de réaction
ϕ_3SiH (c)	50°C	72 h	80 / 20
ϕ_2SiH_2	0°C	1 h	10 / 90

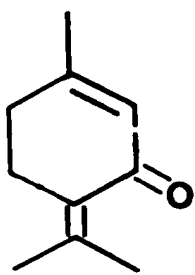
(a) Réaction sans solvant (sauf indication contraire) ; rhodium/cétone = 1

(b) Réaction en autoclave.

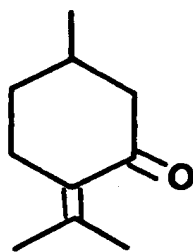
(c) En solution dans le benzène.

(d) Proportions des produits d'addition 1-4 et 1-2 déterminées par CPV sur les éthers silyliques et sur les produits obtenus après hydrolyse.

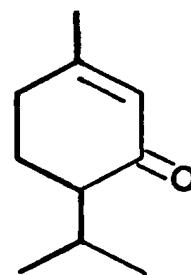
Il apparaît donc que les monohydrosilanes du type R_3SiH permettent d'effectuer sélectivement la réduction de la double liaison tandis qu'un dihydrosilane réduit essentiellement le carbonyle. Les rendements sont excellents. Nous avons également réduit dans des conditions analogues, à l'aide du triéthylsilane, les cétones terpéniques 51, 52 et 53.



51

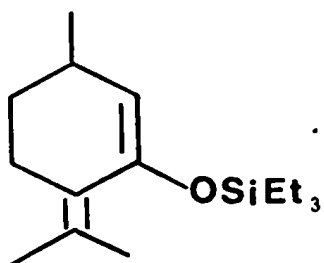


52

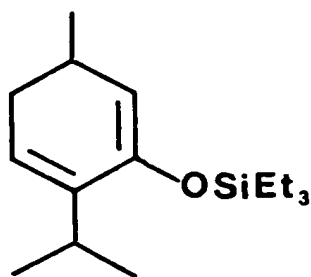


53

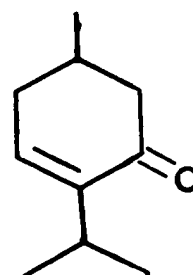
La pipériténone 51 peut donner lieu à l'addition 1-4 de deux façons différentes ; c'est la double liaison la moins encombrée qui est réduite, il se forme intermédiairement l'éther d'énol 54 qui s'isomérisé en 55. Ce dernier composé conduit après hydrolyse à la paramenthène-4(5) one-3 56.



54



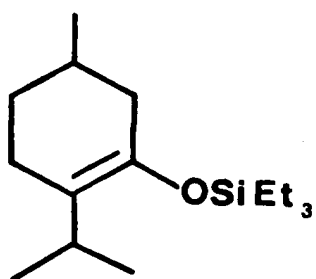
55



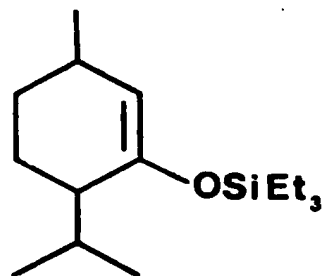
56

La pulégone 52 est hydrosilylée en éther d'énol 57.

La pipéritone 53 conduit au même produit car l'éther d'énol 58, initialement formé, s'isomérisé. L'hydrolyse donne le mélange thermodynamique de menthone et isomenthone (70/30).



57



58

L'isomérisation des éthers silyliques formées initialement est probablement due à la catalyse par le complexe du rhodium (137).

Les éthers d'énols silyliques sont isolés avec de bons rendements par distillation ou par chromatographie sur colonne. L'hydrosilylation des cétones α,β -insaturées offre donc une nouvelle voie d'accès à ces composés qui sont de précieux intermédiaires de synthèse comme le montre le schéma 24.

Les méthodes classiques de préparation des éthers d'énols silyliques, dans lesquels le groupe silylé est très généralement le groupement triméthysilyle, sont rappelées dans le schéma 25. Une revue a été consacrée récemment à ces composés (138).

- Action du chlorure de triméthylsilyle sur la cétone en présence d'une amine tertiaire dans le DMF au reflux. Cette méthode nécessite donc une température élevée ; elle conduit au mélange thermodynamique des isomères cis et trans de chacun des isomères de position. Elle ne convient donc qu'aux aldéhydes, aux cétones symétriques ou énolisables de façon univoque (149). L'utilisation du triméthylsilylacétate d'éthyle en présence de fluorure d'ammonium quaternaire proposée récemment (150) a le même inconvénient mais requiert des conditions très douces.

- Action du chlorure de triméthylsilyle sur l'énolate lithien obtenu par réaction du diisopropylamide de lithium sur la cétone dans des conditions "cinétiques". La régiosélectivité n'est, cependant, pas toujours parfaite, en particulier, dans le cas des cétones aliphatiques. Les conditions très basiques sont de plus une limitation de la méthode (149).

-L'énolate peut également être généré de façon régiosélective en partant d'une α -énone par action d'un cuprate qui donne lieu à l'addition 1-4. Cette méthode implique donc une substitution de la chaîne en β de la double liaison (151).

Schéma 24 : Utilisations synthétiques des éthers d'énols silyliques.

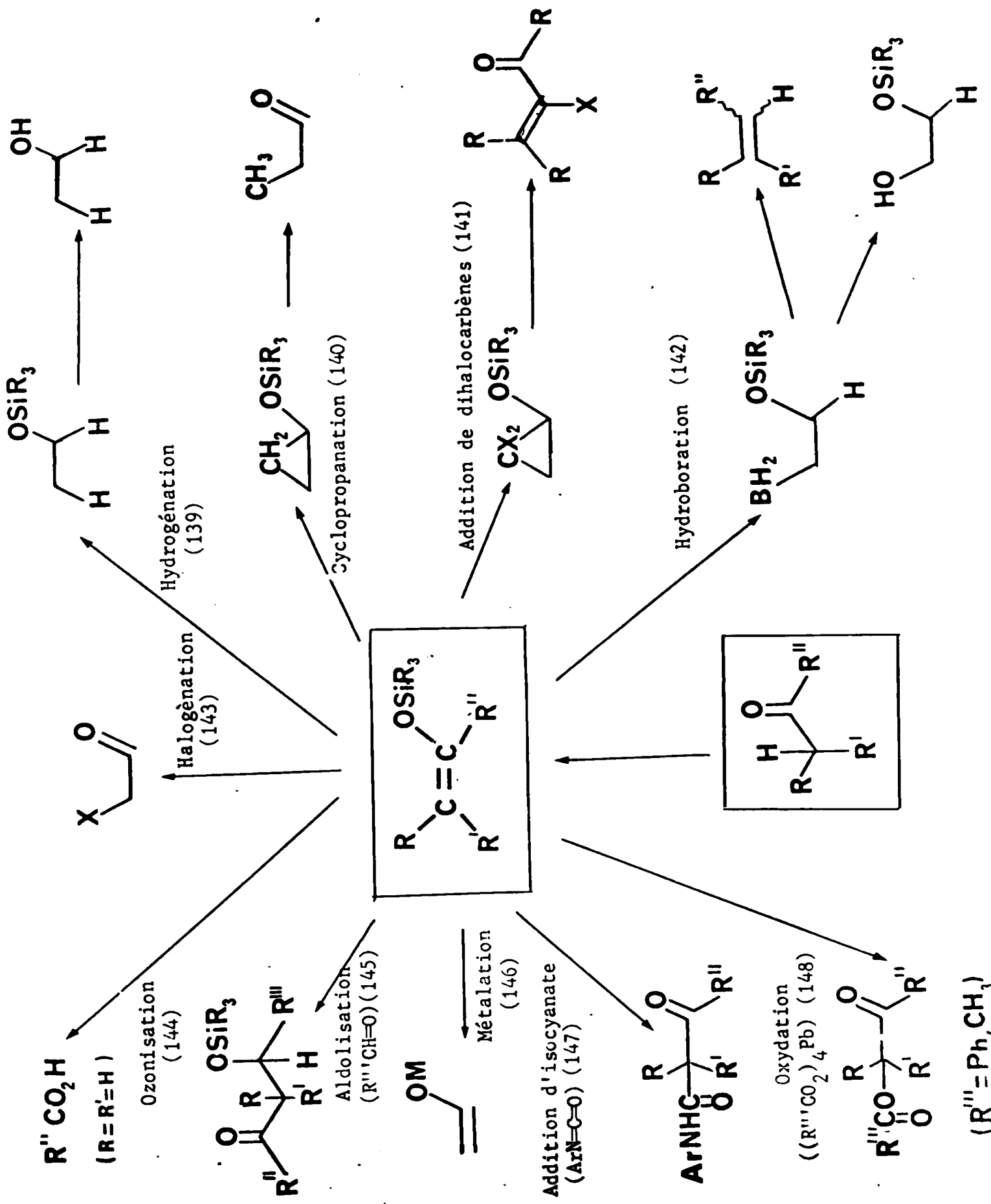
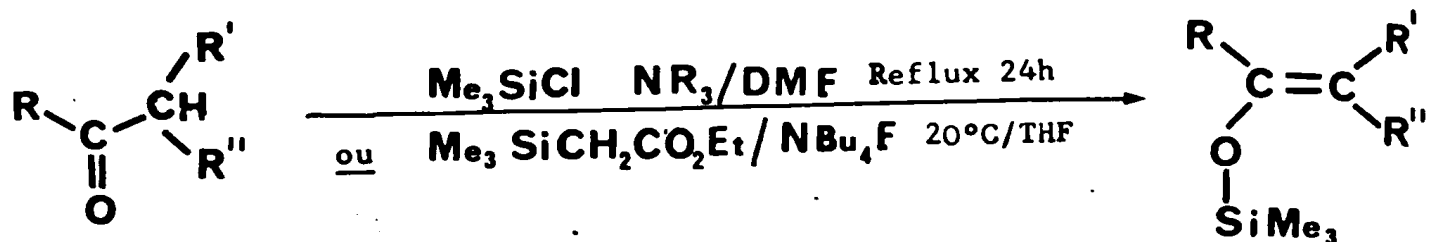
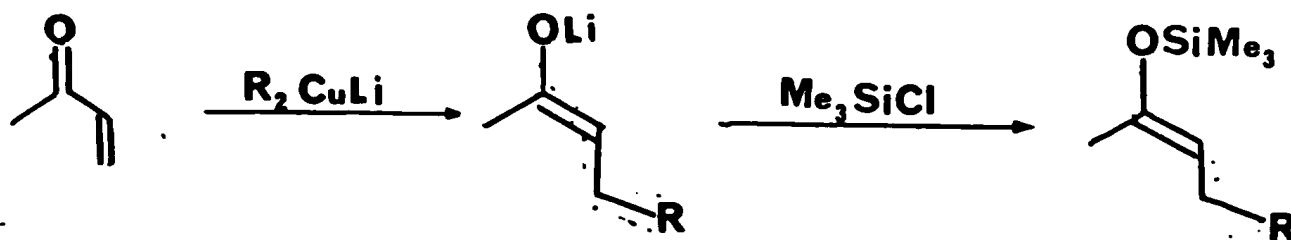
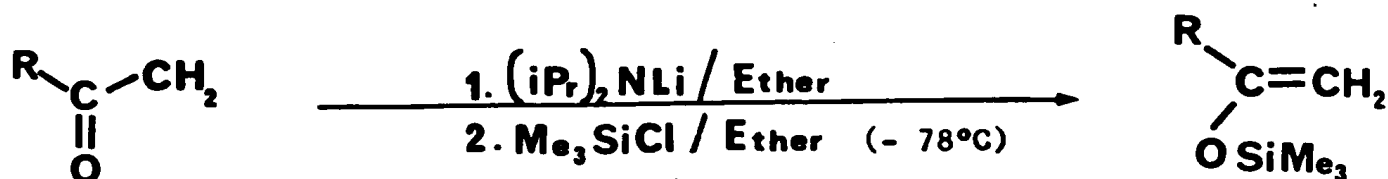


Schéma 25 : Préparations des éthers d'énol triméthysilyliques



Mélange thermodynamique des isomères de position et géométriques



L'hydrosilylation des cétones α, β -insaturées présente par rapport à ces méthodes les avantages suivants :

- conditions de réaction neutres et douces ;
- régiosélectivité ;
- large choix pour le groupe silylique. Il est donc possible de préparer des éthers silyliques plus substitués que les éthers triméthylsilyliques donc

IV. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES α-CETOLS ET DE LEURS DERIVES

Les complexes du rhodium que nous utilisons comme catalyseurs d'hydrosilylation ont également la propriété de catalyser la réaction d'alcoolyse des silanes (77) (78). Nous avons donc réalisé l'hydrosilylation d'α-cétols par le diphénylsilane selon le schéma 26. La première étape est le couplage déshydrogénéant entre la fonction alcool et le silane qui conduit à l'intermédiaire 60. L'hydrosilylation a ensuite lieu de façon intramoléculaire et nous isolons les diéthérs silyliques cycliques 61 optiquement actifs. L'hydrolyse de ces composés (ou leur réduction par LiAlH_4 qui permet de réformer le silane) conduit aux diols-1,2 62. Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau XXIII.

Schéma 26 : Hydrosilylations asymétriques d'α-cétols.

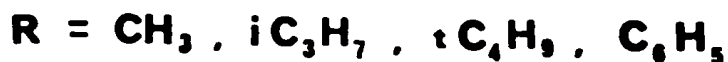
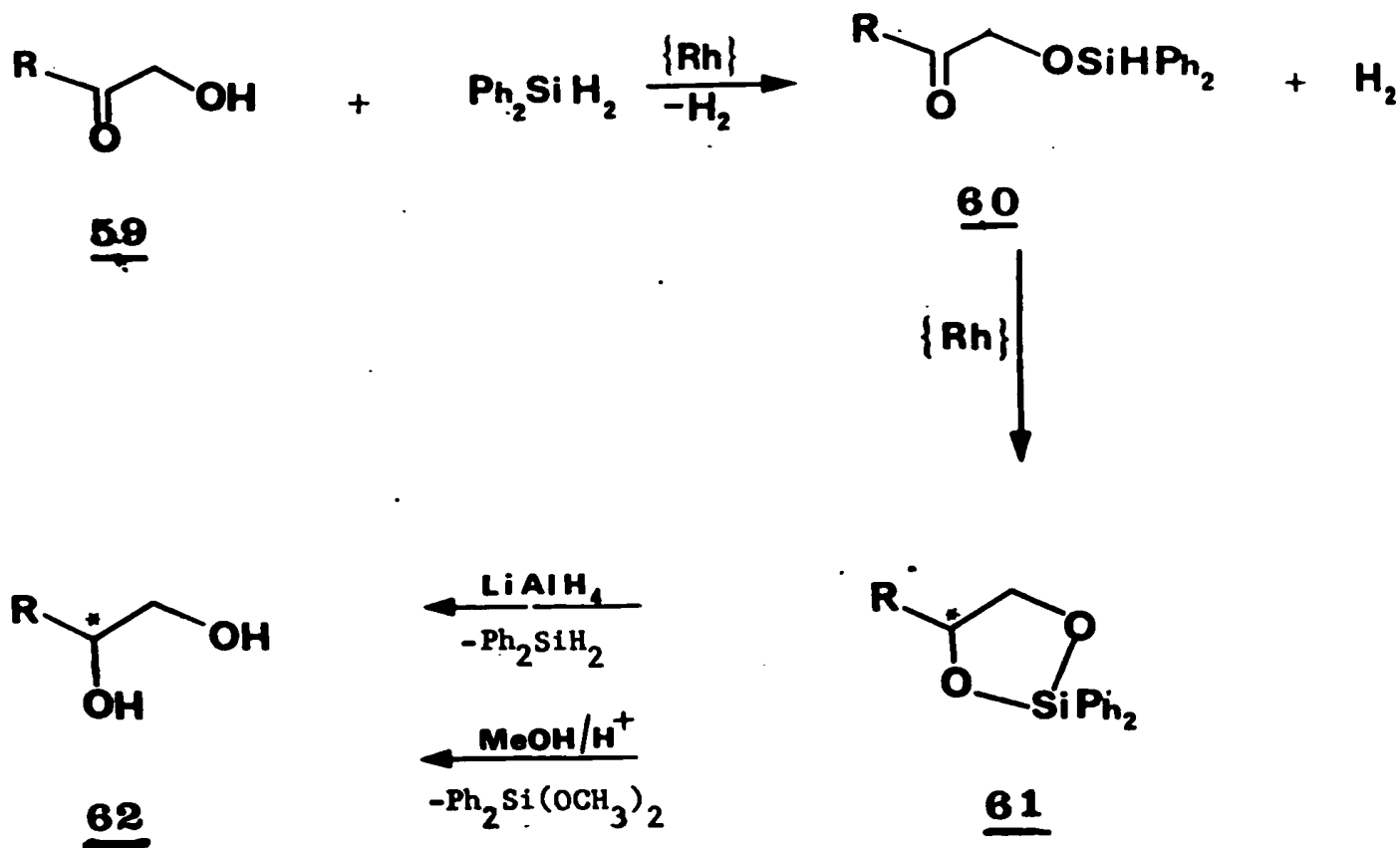


Tableau XXIII : Hydrosilylation des α -cétols RCOCH_2OH par le diphenylsilane catalysée par $\text{RhCl}(\text{+})\text{DIOP}$ (a).

R	Conditions expérimentales	Diéther silylique			Diol 1,2		C.A. (d)
		Rendement % (b)	$\{\alpha\}_D$	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement % (f)	Pureté (e) optique	
CH_3	60h 20 $^{\circ}\text{C}$	15	- 1,62 (c = 5,6 CHCl_3)	147 (C_6H_6)	100 (c) (méthanololyse)	3,1	S
i C_3H_7	60h 20 $^{\circ}\text{C}$	25	- 1,1 (c = 4,2 CHCl_3)	158 (acétone)	75 (b) (réduction)(g)	0	
t C_4H_9	60h 20 $^{\circ}\text{C}$	55	- 0,64 (c = 3,5 CHCl_3)	172 (C_6H_6)	50 (b) (réduction)(g)	2,5	S
C_6H_5	120h 20 $^{\circ}\text{C}$	(h)			(méthanololyse)	6,8	R

(a) Solvant : benzène ; Rh/Substrat = 0,2 % ; Céto1/Silane = 1. (b) Rendement en produit isolé.

(c) Rendement déterminé par CPV. (d) C.A. = Configuration absolue ; voir référence (152).

(e) Déterminée par polarimétrie d'après les valeurs suivantes données dans la littérature (152) : (S)propanediol-1,2 : $\{\alpha\}_D = 17^{\circ}$ (liquide pur) ; (R)méthyl-3 butanediol-1,2 : $\{\alpha\}_D = - 10,95$ (c = 1, CHCl_3) ; (S)diméthyl-3,3 butane-diol-1,2 : $\{\alpha\}_D = 28,5$ (= 0,76 CHCl_3) ; (R)phényl-1 éthanediol-1,2 : $\{\alpha\}_D = - 40,4$ (éthanol).

(f) Rendement de l'étape de déblocage en produit isolé (sauf indication contraire).

(g) On récupère également le diphenylsilane avec un rendement de 80 %.

(h) Non isolé.

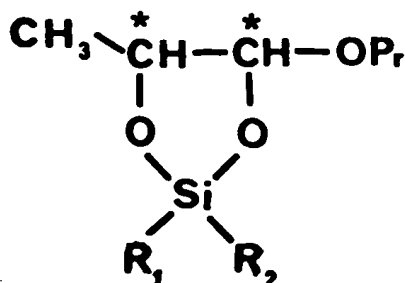
Les inductions asymétriques observées sont faibles bien que l'hydrosilylation ait effectivement lieu de façon intramoléculaire comme le montre l'isolement des diéthers silyliques intermédiaires. La liaison établie entre le substrat et le silane s'impose donc une géométrie qui n'est pas favorable à l'exercice d'une induction élevée. Notons également que le réactif est un monohydrosilane or, il est connu que ces réactifs donnent généralement de moins bons rendements optiques que les dihydrosilanes.

Les rendements chimiques de l'hydrosilylation ne sont pas très élevés, car la réaction est souvent incomplète, d'où des difficultés de séparation des diéthers silyliques 61 et des éthers de cétoles 60.

L'amélioration semble probable si l'on opère à température plus élevée, auquel cas la réaction fournirait une bonne voie d'accès à ces diéthers cycliques dont certains ont trouvé une utilisation thérapeutique (153).

De façon à vérifier l'hypothèse selon laquelle les mauvaises inductions observées pouvaient être attribuées à une géométrie défavorable imposée par la liaison silane-substrat, nous avons effectué l'hydrosilylation des esters des α -cétoles. Nous nous sommes, tout d'abord, intéressés à la réduction des α -acétoxycétones. Malheureusement, on observe une compétition entre la réduction de l'ester et celle de l'acétone ; ainsi, dans la cas de l' α -acétoxyacétophénone, on obtient un mélange de plusieurs produits dont les proportions sont estimées par intégration des signaux RMN (Schéma 27).

Une réduction similaire d'une fonction ester proche d'un carbonyle a été signalé par OJIMA qui isole le produit 63 par hydrosilylation du pyruvate de propyle par le diéthylsilane (ou phénylméthylsilane) catalysée par $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$ (124).

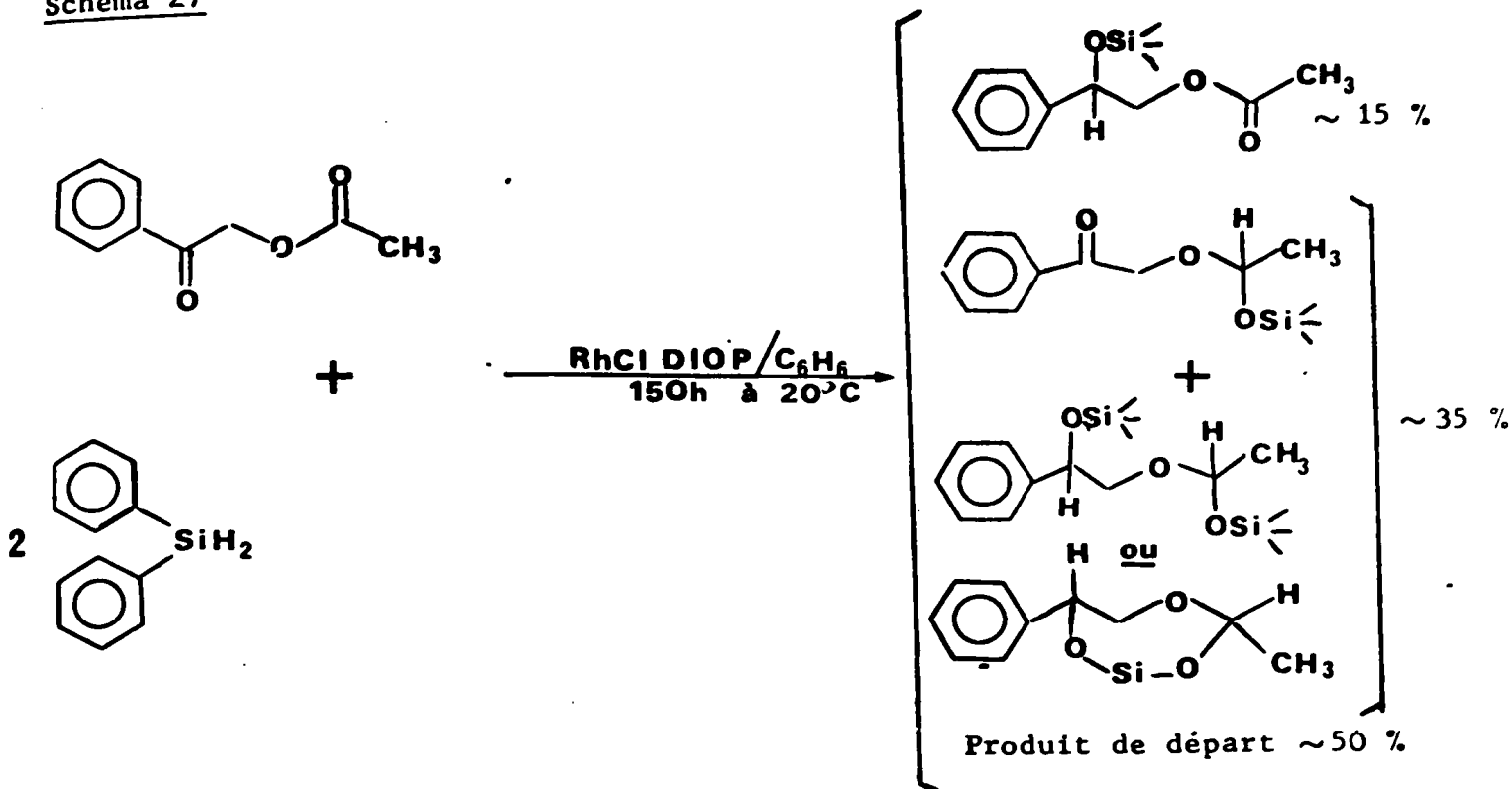


63

a. $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$

b. $\text{R}_1 = \Phi \quad \text{R}_2 = \text{CH}_3$

Schéma 27

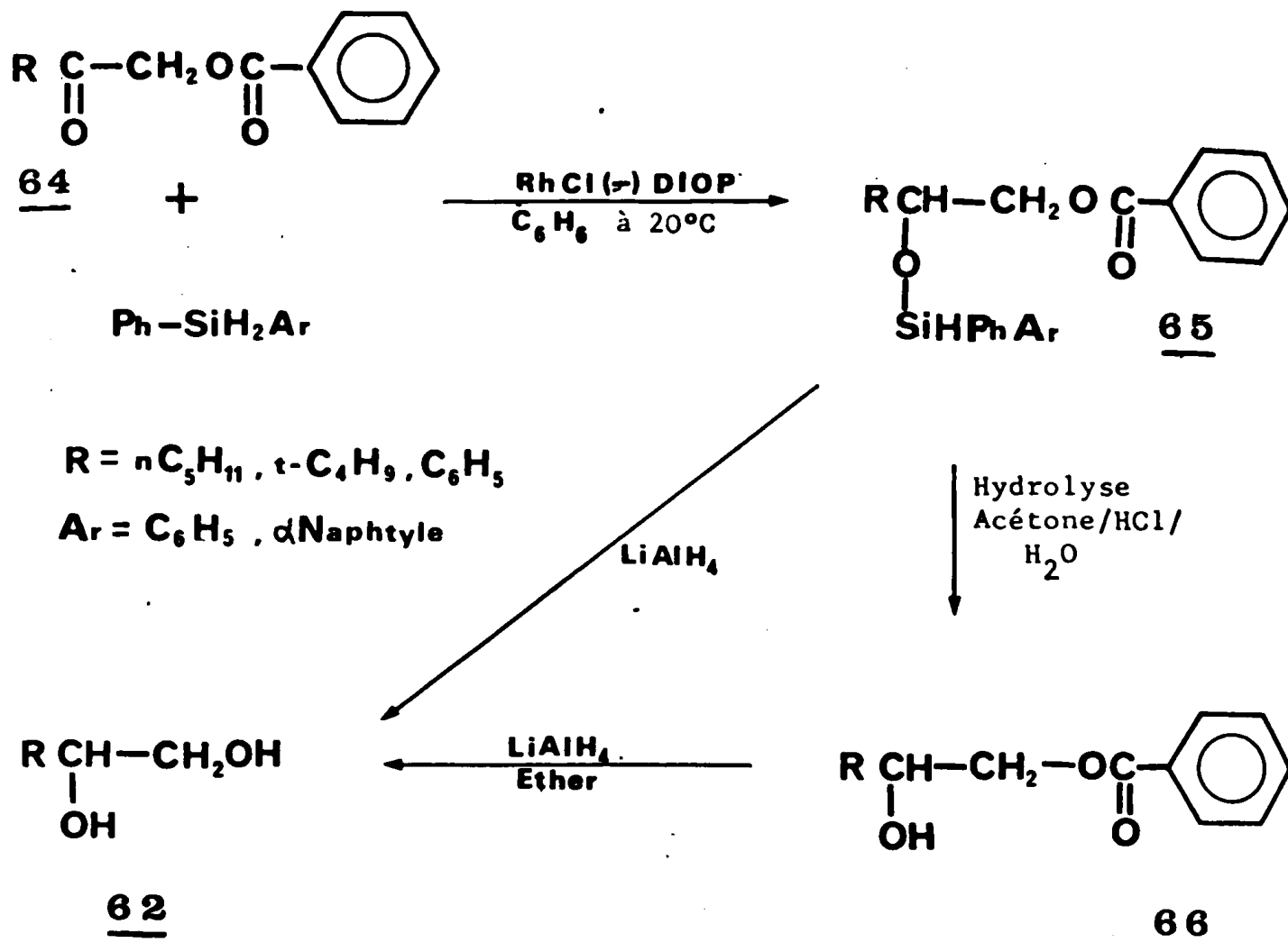


Lorsque l' α -naphthylphénylsilane ou le diphénylsilane sont utilisés, la double réduction n'a pas lieu. Elle n'est pas observée non plus lorsque le ligand chiral est la BMPP, quel que soit le silane utilisé.

Curieusement, nous n'observons pas cette anomalie pour les benzoates des α -cétols 64 (α -benzoyloxycétones) ; ceux-ci conduisent aux monobenzoates primaires d' α -glycols 66 (Schéma 28).

Ces composés doivent être isolés par chromatographie sur colonne de silice car la distillation entraîne une isomérisation partielle en monobenzoate secondaire. Les puretés optiques des produits obtenus sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas des cétones apparentées. La configuration absolue S obtenue avec la (-) DIOP correspond à une stéréochimie identique à celle de la réduction des cétones, qui conduisent aux alcools R (Tableau XXIV).

Schéma 28 : Hydrosilylations d' α -benzoyloxy cétones



Nous avons tenté d'effectuer la réduction de l' α -(2,4-dinitrobenzoyloxy) acétophénone, mais on n'observe aucune réaction avec l' α -naphtylphénylsilane en présence de RhCl(-)DIOP. Après 22 jours à 20°C, un spectre RMN montre les produits de départ inchangés.

Tableau XXIV . Hydrosilylations d' α benzoyloxy cétones par des silanes $C_6H_5SiH_2Ar$, catalysées par $RhCl(-)DIOP$.
(Préparation de monobenzoates de diols 1,2 : $R-CHOH-CH_2OCO-C_6H_5$) (a)

R	Ar (b)	Durée (Avancement)	Rendement isolé %	Pureté optique %	Configuration absolue (f)
t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	150h (80)		37,5 (d)	S
t-C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₇	150h (70)		50 (d)	S
n C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	150h (80)	42	4,8 (e)	S (e)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70h (100)	70	26,8 (f)	S
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₇	90h (100)	(c)	34 (f)	S

(a) Solvant : benzène ; température : 20°C ; Rh/Substrat = 0,2%.

(b) C₁₀H₇ = α -naphtyle .

(c) Non isolé : le mélange réactionnel brut d'hydrosilylation est traité par $LiAlH_4$ dans l'éther pour donner le phényl-1 éthanediol-1,2 ; Rdt : 60%.

(d) Mesurée par RMN en présence de $Eu(tFacam)_3$ (64).

(e) Déterminée d'après la valeur $[\alpha]_D^{25} = - 5,86$ (c = 5,29 CHCl₃)

pour l'énantiomère R pur (154).

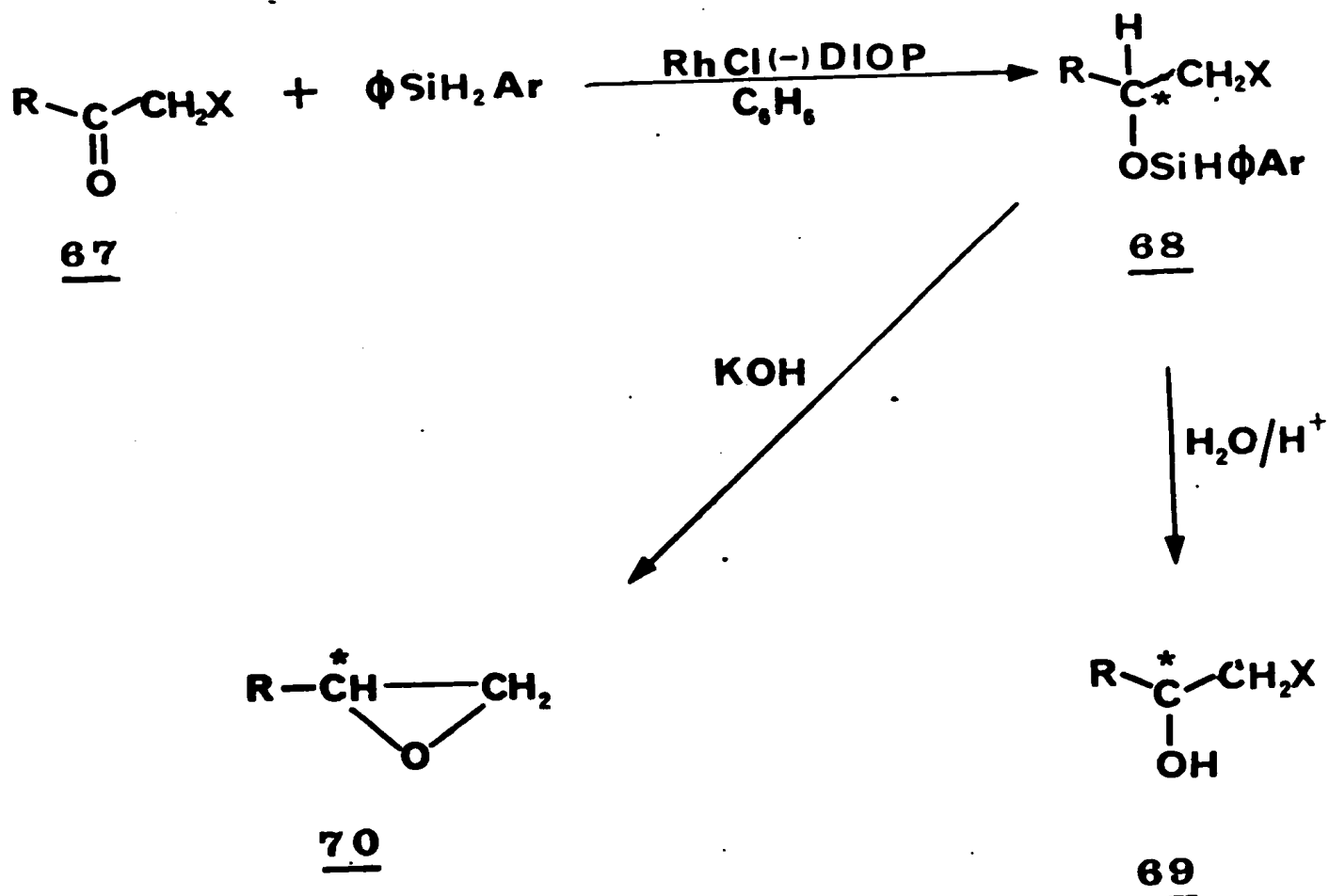
(f) Déterminée par corrélation avec le diol correspondant (152).

V. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES α -HALOGENEES

Nous avons montré que les cétones aromatiques portant un halogène sur le noyau aromatique pouvaient être hydrosilylés sans réduction de l'halogène. Nous avons également vérifié que l'halogène des cétones α -halogénées RCOCH_2X 67, n'était pas réduit dans les conditions de l'hydrosilylation. On obtient, en effet, des éthers silyliques d'halohydrines 68 (le spectre RMN du mélange réactionnel prouve l'absence d'autres produits tels que les produits déshalogénés). Les halohydrines 69 sont libérées par hydrolyse acide mais si l'hydrolyse est effectuée en présence d'un équivalent de potasse, on forme l'époxyde 70 (Schéma 29).

Les résultats figurent dans le tableau XXV.

Schéma 29 : Hydrosilylations asymétriques de cétones α -halogénées



$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Ar}$ catalysées par $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$ (a).

R	X	Ar (b)	Produit isolé	Rendement %	Pureté optique	Configuration absolue	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Cl	C_6H_5	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\overset{*}{\text{C}}\text{HOHCH}_2\text{Cl}$	81	25 (c)		
C_6H_5	Cl	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{C}}\text{HOHCH}_2\text{Cl}$	55	34,3 (d)	S	
		C_{10}H_7	"	71	62,7 (d)	S	
C_6H_5	Br	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{C}}\text{HOHCH}_2\text{Br}$	50	45	S (f)	
		C_{10}H_7	"	51	36,5	S (f)	
			C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{C}}\text{H}\begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	51	36	S
			C_{10}H_7	"	50	30,4	S

(a) Solvant : benzène ; température : 20°C ; Temps : 30-40 heures ; Rh/Substrat : 0,2% ; Silane/Substrat = 1,1 .

(b) $\text{C}_{10}\text{H}_7 = \alpha$ naphthyle. (c) Evaluée par RMN en présence de $\text{Eu}(\text{dicampholylméthane})_3$ (63).

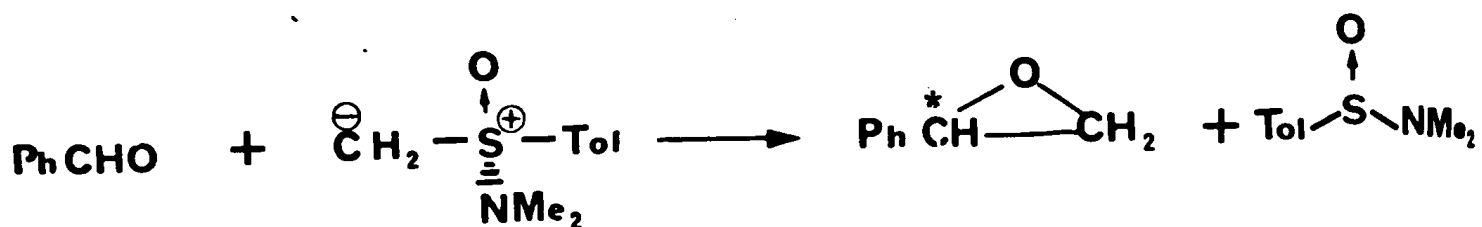
(d) Déterminée d'après la valeur $\{\alpha\}_D^{25} = -47,3$ (c = 2,8 cyclohexane) pour le R(-) chloro-2 phényl-1 éthanol (155).

(e) Déterminée d'après les valeurs $\{\alpha\}_D$, $\{\alpha\}_{546}$, $\{\alpha\}_{436}$ pour l'oxyde de styrène R(-) de pureté optique 95% (156) .

(f) Par corrélation avec l'oxyde de styrène S(+).

Les différences de pureté optique observées entre les bromhydrines et les époxydes provenant de la réduction de l' α -bromoacétophénone s'expliquent selon nous, par une légère racémisation de l'époxyde lors de l'hydrolyse alcaline ; l'optimisation des conditions de clivage devraient permettre d'éviter ce phénomène. Les rendements optiques sont meilleurs que ceux des hydrosilylations des cétones correspondantes, les configurations relatives des alcools et des halohydrines ou des époxydes étant les mêmes.

Les méthodes d'accès aux époxydes chiraux sont peu nombreuses et, hormis bien sûr, les méthodes biochimiques (157) ou de dédoublement (158), les puretés optiques obtenues sont souvent peu élevées. L'époxydation asymétrique des oléfines à l'aide des peracides chiraux donne l'oxyde de styrène avec un excès énantiomérique de l'ordre de 2 à 4 % (159). Un rendement optique de 20 % est observé dans la réaction d'un ylure dérivé d'un sulfonium chiral sur le benzaldéhyde qui conduit au même composé (160).



HIYAMA, utilisant une réaction analogue mais dans laquelle l'agent chiral était un catalyseur de transfert de phase, prétendait atteindre un rendement optique quasi quantitatif ; en fait, l'oxyde de styrène obtenu était contaminé par un produit de dégradation du catalyseur : les rendements optiques sont, en fait, beaucoup plus faibles (161). C'est également à l'aide de catalyseurs de transfert de phase chiraux que WYNBERG prépare des époxydes de pureté optique de l'ordre de 25 % par oxydation d'oléfines par le peroxyde d'hydrogène. L'époxydation par des peracides catalysée par un complexe chiral du molybdène permet d'isoler des époxydes de pureté optique allant jusqu'à 44 % (122).

L'hydrosilylation des cétones α -halogénées apparait donc comme une bonne méthode de préparation d'halohydrines et d'époxydes chiraux. Elle semble particulièrement adaptée aux époxydes aromatiques puisque nous observons une pureté optique supérieure à 60 %. Ces composés ont reçu récemment un intérêt certain, du fait, de leurs propriétés biologiques : ce sont, en effet, les intermédiaires primaires du métabolisme des produits aromatiques par les organismes vivants (79).

VI. HYDROSILYLATIONS DE DICETONES

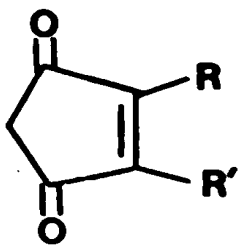
Nous donnons, dans ce paragraphe, les résultats d'hydrosilylations de précurseurs potentiels de composés d'intérêt biologique. Nous n'avons effectué que quelques expériences préliminaires.

1. Hydrosilylations de cyclopentène-2 diones-1,4

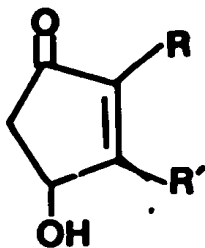
Les cyclopentène-2 diones-1,4 substituées en 2 et (ou 3) 71 sont des précurseurs intéressants tant pour l'accès aux prostaglandines (162) que pour la synthèse des réthrolones (163).

La réduction de ces dicétones conduit au mélange des isomères 72 et 73, résultant de l'attaque de l'un ou l'autre des carbonyles (164). SIH (162a) a tenté d'effectuer la réduction asymétrique du composé 72a par voie microbiologique. La plupart des microorganismes utilisés conduisent à un mélange des produits de réduction 72a et 73a dans lequel l'isomère 73a correspondant à la réduction du carbonyle le plus encombré est majoritaire.

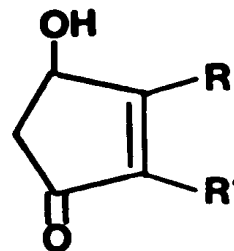
SIH et ses collaborateurs observent également dans certaines conditions la réduction de la double liaison.



71



72



73

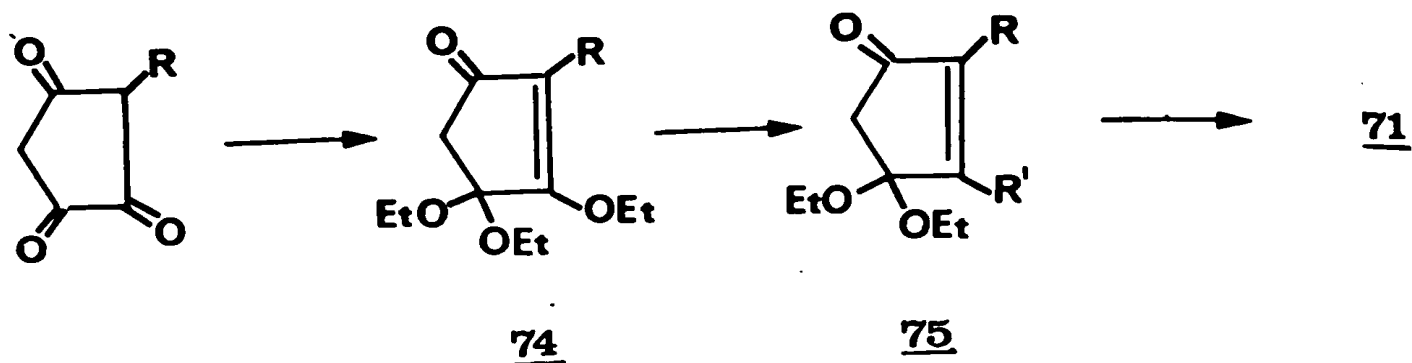
- a : R = $(\text{CH}_2)_6\text{-CO}_2\text{CH}_3$, R' = H
 b : R = R' = CH_3
 c : R = n-C₆H₁₃, R' = CH_3
 d : R = $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, R' = CH_3

Il était donc intéressant d'effectuer l'hydrosilylation asymétrique de tels composés puisque nous avons vu que le choix d'un silane approprié permettait d'éviter la réduction de la double liaison. En premier lieu, afin de nous affranchir du problème de la régiosélectivité (réduction préférentielle de l'un des deux carbonyles), nous avons effectué l'hydrosilylation asymétrique du composé symétrique 71b par le diphenylsilane en présence de $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Nous avons, ainsi, pu obtenir le cétole 72b dont la pureté optique a pu être mesurée par R_p en présence de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ (63). Elle est évaluée à 36 %. Nous n'avons pas déterminé la configuration absolue de ce produit. Il est probable que l'utilisation d'un silane tel que l' α -naphtylphénylsilane permettrait d'accroître dans une large mesure le rendement optique de cette réduction. Cependant, le rendement n'est que de 25 % environ. On récupère après hydrolyse, une quantité importante (50 % environ) de dicétone de départ. Nous pensons que ceci est dû à la réaction compétitive de formation de l'éther d'énol silylique semblable à celle observée dans le cas de l'acétophénone. Lors de l'hydrosilylation de l'acétylacétone

le triéthylsilane catalysée par le complexe de WILKINSON, OJIMA (129) a observé que cette réaction l'emportait complètement sur l'hydrosilylation. De la même façon, ont été hydrosilylées, la méthyl-2 n-hexyl-3 cyclopentène-2 dione-1,4 71c et la méthyl-2 allyl-3 cyclopentène-2 dione-1,4 71d. Ces composés conduisent respectivement, au mélange des cétoles 72c et 73c d'une part et 72d et 73d d'autre part. La composition des mélanges est évaluée par chromatographie en phase vapeur et par RMN. Disposant d'un échantillon de 72d pur (fourni par M. le Professeur VANDEWALLE), nous avons pu déterminer que celui-ci se formait de façon prépondérante ($72d/73d = 70/30$). Ceci indique que la réduction se fait, de préférence, sur le carbonyle le moins encombré. Il est raisonnable de penser qu'il en est de même pour les cétoles 72c et 73c ($72c/73c = 65/35$). Cette observation nous conduit à penser que l'hydrosilylation de la dicétone 71a, où les carbonyles sont nettement différenciés, devrait conduire à la formation largement prépondérante du cétole 72a contrairement à ce qui est observé dans les réductions microbiologiques (162a).

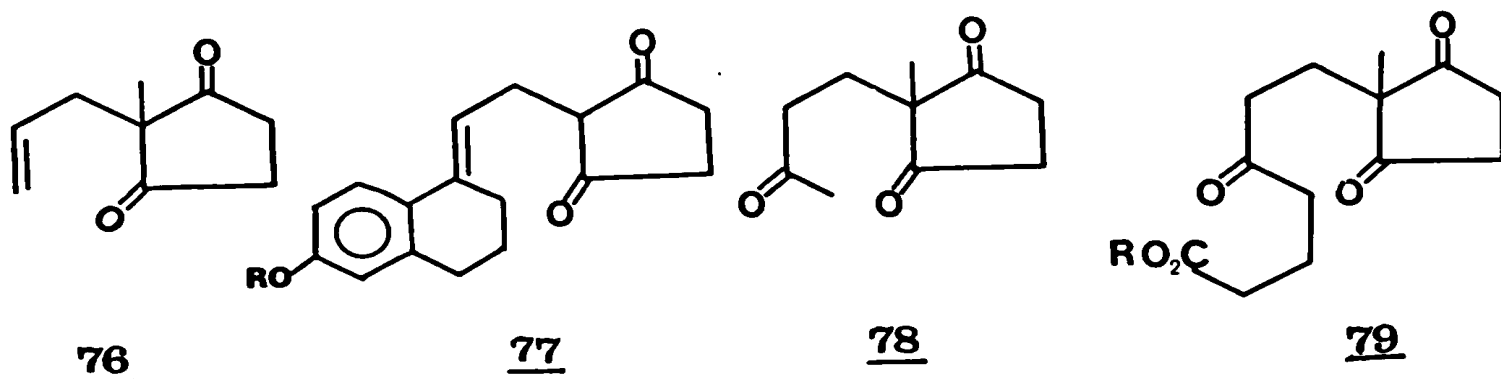
Il n'a pas été possible d'isoler les isomères purs par chromatographie sur couche mince. Nous n'avons donc pas pu mesurer le rendement optique de la réduction. Il est probable, cependant, que les cétoles 72c et 72d ont une pureté optique proche de 36 % du fait de l'analogie avec le cétole 72b. Une différenciation plus importante des deux carbonyles, par exemple, par une modification des tailles relatives des substituants R et R', devrait permettre d'augmenter la régiosélectivité. Le choix d'un silane plus encombré tel que l' α -naphtylphénylsilane devrait également être favorable de ce point de vue. Toutefois, une approche plus judicieuse consisterait à effectuer la réduction sur une forme bloquée de la dicétone (éther d'énol, monocétal,...) afin, d'une part, d'éviter la formation de l'éther d'énol silylique, d'autre part, de contrôler la régiosélectivité. Les composés 74 et 75, qui sont les intermédiaires de la synthèse des cyclopentène-2 dione-1,4 71 dans la séquence de VANDEWALLE (164), devraient pouvoir

être utilisés avec succès :



2. Hydrosilylations des méthyl-2 cyclopentanediones-1,3

Diverses méthyl-2 cyclopentanediones-1,3 telles que 76, 77, 78 ou 79 ont été utilisées comme précurseurs dans la synthèse totale des stéroïdes : la différenciation des deux carbonyles permet, en effet, de créer le carbone asymétrique 13 du squelette stéroïdique, elle peut être effectuée de diverses manières (165).



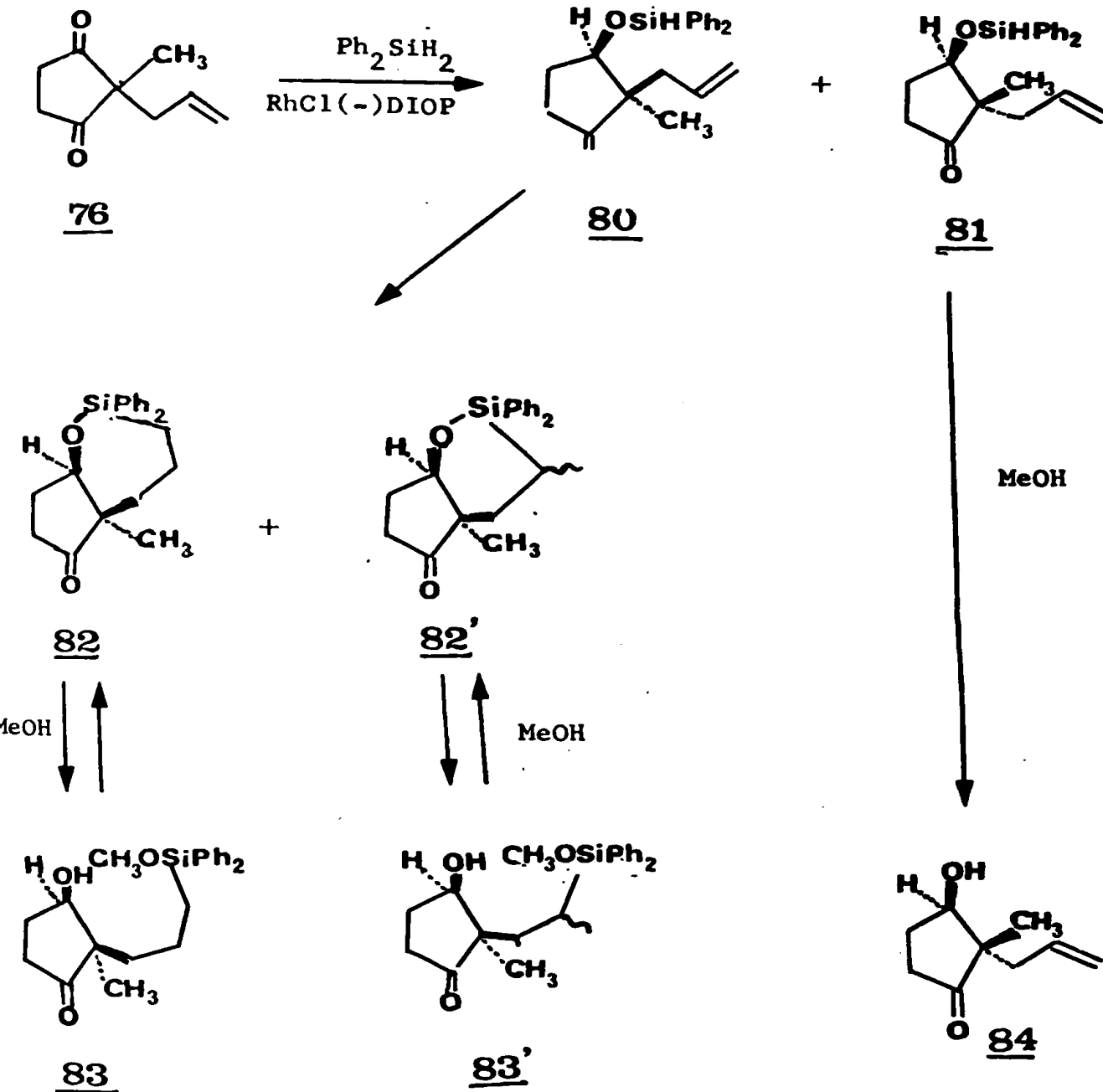
Nous avons voulu vérifier si l'hydrosilylation pouvait également être utilisée dans ce but. Aussi, avons-nous tenté l'hydrosilylation asymétrique de l'allyl-2 méthyl-2 cyclopentane dione-1,3 76 (considérée comme un modèle du composé 77) et de la méthyl-2(oxo-3 butyl)-2 cyclopentane dione-1,3 78.

Les premiers essais effectués sur ce dernier composé montrant une réduction prépondérante du carbonyle de la chaîne, nous n'avons pas poursuivi l'étude de la réduction de tricétones de ce type.

La réaction du diphenylsilane sur l'allyl-2 méthyl-2 cyclopentane dione-1,3 en présence de $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$ conduit après méthanolyse à un mélange de divers pro-

its résultant de l'hydrosilylation du carbonyle ou de la double liaison car-
ne-carbone. Les produits primaires sont probablement les éthers silyliques
cétols 80 et 81 (Schéma 30).

Schéma 30



L'isomère 80 dans lequel le groupe diphenylsilyloxy est en position cis par
rapport à la chaîne allyle, donne lieu à une hydrosilylation intramoléculaire
conduisant à un mélange des éthers silyliques cycliques 82 et 82' ; ce mélange
est isolé par chromatographie sur couche mince.

Cette réaction est similaire à celle observée par CORRIU et collaborateurs dans la réaction des dihydrosilanes sur des alcools insaturés (136).

L'isomère 81 (trans) ne peut donner lieu à cette hydrosilylation intramoléculaire aussi la méthanolyse permet-elle d'isoler le cétole 84 isomériquement pur (mais contaminé par un sous produit silylé, de sorte que nous n'avons pu en déterminer la pureté optique).

Dans le but d'éviter la double réduction observée, nous avons effectué l'hydrosilylation par le triéthylsilane. Nous avons observé alors la formation prépondérante du produit d'hydrosilylation de la double liaison carbone-carbone : méthyl-2 (triéthylsilyl-3 propyl)-2 cyclopentane dione-1,3.

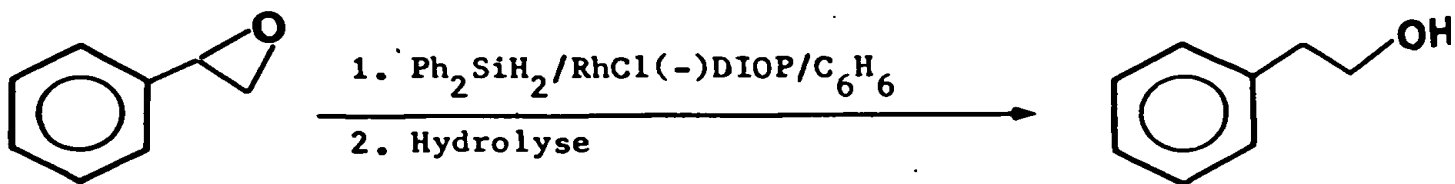
La réduction de la double liaison devrait, cependant, être limitée dans le cas du composé 77 en raison de son encombrement (voir ci-dessous § VII 4.)

VII. ETUDE DE L'HYDROSILYLATION DE DIVERS COMPOSES

Afin de mieux connaître la sélectivité de la réaction, nous avons étudié le comportement de quelques composés porteurs de diverses fonctions potentiellement réductibles dans les conditions de l'hydrosilylation catalytique.

1. Epoxyde

L'oxyde de styrène est hydrosilylé par le diphenylsilane en présence de RhCl DIOP pour donner (après hydrolyse) le phényl-2 éthanol (exempt de phényl-1 éthanol).

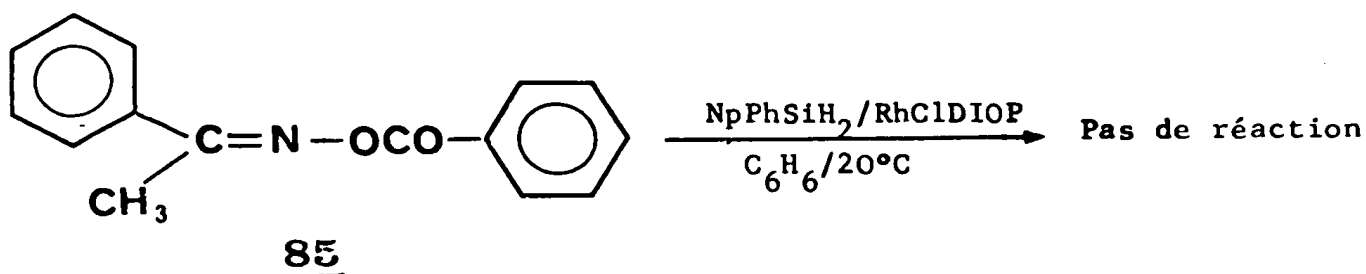


La réaction est lente : l'avancement mesuré par CPV n'est que de 40 % après 24 heures à 20°C. La réduction d'autres époxydes serait nécessaire afin de véri

fier la généralité de cette régiosélectivité inhabituelle.

2. Ester d'oxime

Par analogie avec la réduction des imines, nous avons tenté d'effectuer l'hydrosilylation de la N-benzoyloxyimino acétophénone 85 par l'1'-naphtylphénylsilane en présence de RhCl(-)DIOP dans le benzène.



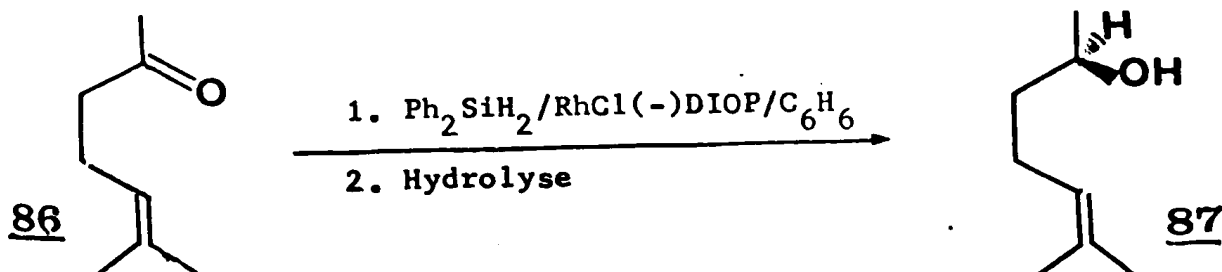
Après 2 semaines à 20°C aucune évolution n'est observée par RMN.

3. Nitrobenzène

La réaction du diphenylsilane (2 équivalents) sur le nitrobenzène en présence de RhCl DIOP entraîne la formation de produits colorés que nous n'avons pu identifier. Le nitrobenzène et le silane ont entièrement disparu (d'après CCM) après 4 jours à 20°C.

4. Cétone éthylénique

Nous avons effectué l'hydrosilylation de la méthyl-6 hepténone-2 86 par le diphenylsilane catalysée par Rh(-)DIOP ; nous obtenons avec un rendement de 80 % après distillation, le (R) méthyl-6 hepténol-2 87 (sulcatol). La pureté optique est de 15,7 % (déterminée par polarimétrie d'après la valeur $(\alpha)_D^{23} = + 14,4^\circ$ ($c = 0,998$ EtOH) pour le (S) sulcatol optiquement pur (166)).

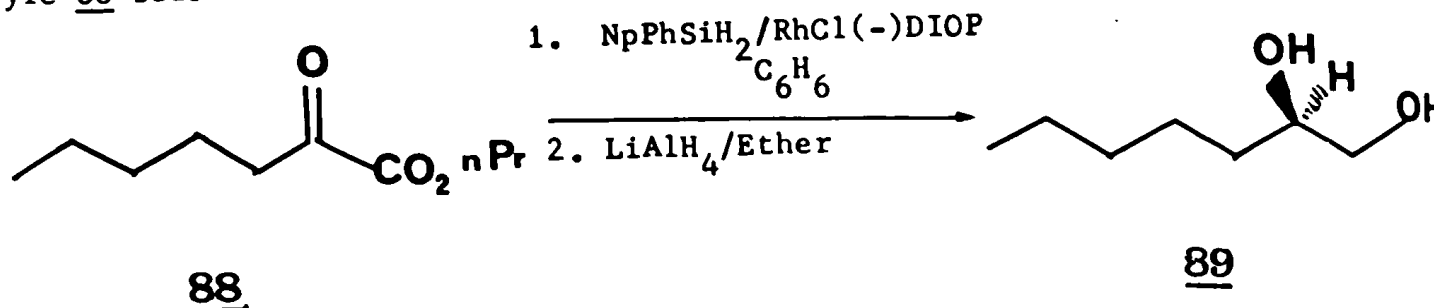


Nous n'avons pas observé de produits d'hydrosilylation de la double liaison carbone-carbone, probablement en raison de son encombrement.

5. α -céto ester

L'heptane diol-1,2 89 est un intermédiaire important dans une synthèse totale de prostaglandines mise au point par BARRY (154) dans ce laboratoire.

Nous avons préparé ce composé par hydrosilylation de l'oxo-2 heptanoate de propyle 88 selon la méthode de OJIMA (125).



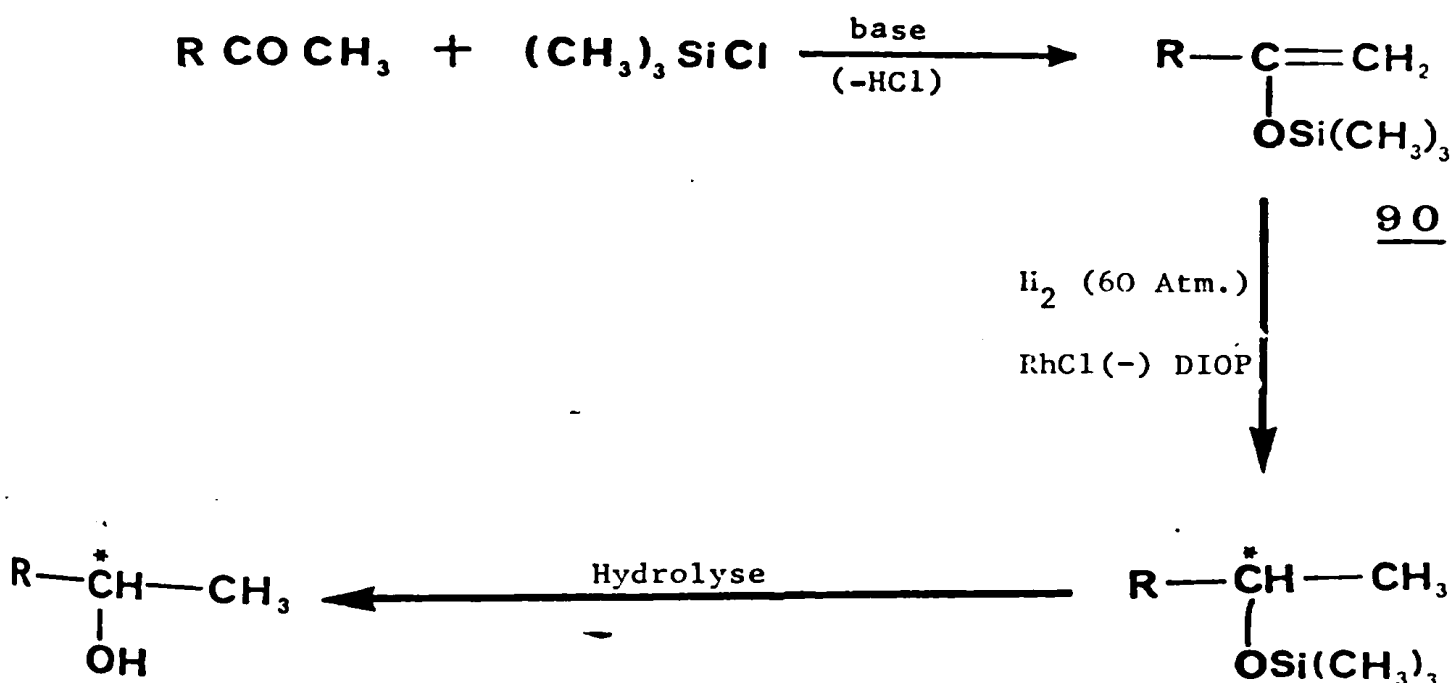
Le diol, isolé avec un rendement de 60 %, a une pureté optique de 66 %. Sa configuration absolue est R avec le catalyseur $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Ce rendement optique élevé semble caractéristique des α -cétoesters. OJIMA (125) obtient le (R) lactate de propyle avec un excès énantiomérique de 85,4 % par hydrosilylation du pyruvate de propyle par l' α -naphtylphénylsilane en présence de $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Cette forte sélectivité est attribuée à une interaction attractive entre le rhodium et le carbonyle de l'ester.

VIII. HYDROGENATION ASYMETRIQUE D'ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES

L'hydrogénation des éthers d'énol silyliques offre une méthode détournée pour la réduction des composés carbonylés (Schéma 31). Nous avons cherché à effectuer une réduction asymétrique par cette méthode en hydrogénant les éthers d'énols triméthylsilyliques 90 en présence du complexe RhCl(-)DIOP. L'hydrogénation est lente sous 1 atmosphère mais elle est complète en moins de 12 heures lorsqu'elle est effectuée sous 60 atmosphères à température ambiante. Les rendements optiques sont faibles ; toutefois, ils sont comparables à ceux observés dans les hydrosilylations par le triméthylsilane (9).

Il semble très probable qu'ils puissent être augmentés par l'accroissement de la taille du groupe silylique.

Schéma 31 : Réduction asymétrique de cétones par hydrogénation des éthers d'énol silyliques



a : R = C₆H₅ ; b : R = tC₄H₉

Pureté optique de l'alcool 35a : 7,1 % (configuration R)

35b : = 0 %

CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus, joints aux observations de KUMADA et OJIMA et leurs collaborateurs démontrent l'utilité de la réaction d'hydrosilylation comme méthode de réduction.

Ses avantages sont :

- Sa bonne sélectivité vis à vis des cétones et aldéhydes qui sont réduits rapidement. Les imines sont un peu moins réactives, les époxydes sont réduits lentement tandis que les esters ne sont, en général, pas affectés. La réduction des doubles liaisons carbone-carbone ne se produit que dans certains cas. La mono-réduction des composés polycétoniques est possible ; toutefois, des problèmes de régiosélectivité risquent de se poser selon la structure de départ.

- Les conditions douces de la réaction (température ambiante, milieu neutre).

- La possibilité d'isoler les intermédiaires silyliques qui constituent souvent des intermédiaires de synthèse utiles. Les alcools sont, par exemple, obtenus sous la forme protégée d'éthers silyliques. Les conditions de déblocage sont douces et variées et peuvent être adaptées au problème posé.

La réduction par hydrosilylation catalytique présente, par contre, deux inconvénients principaux :

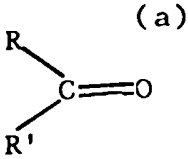
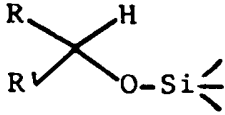
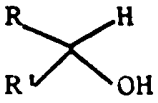
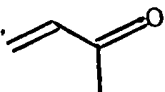
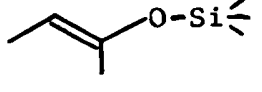
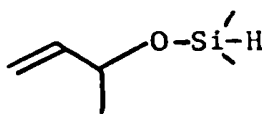
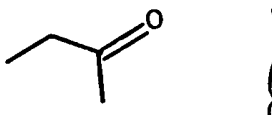
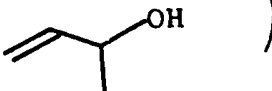
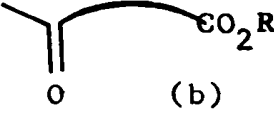
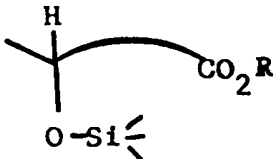
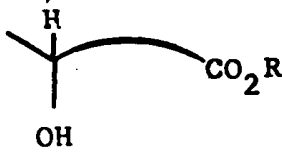

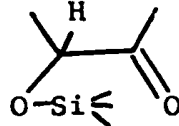
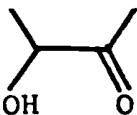
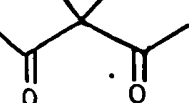
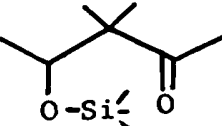
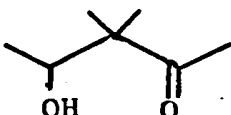
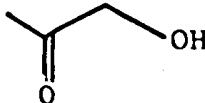
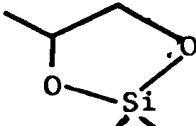

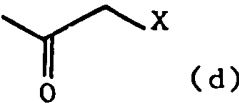
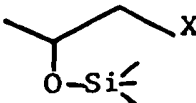
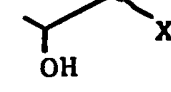

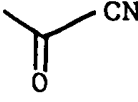
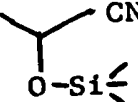

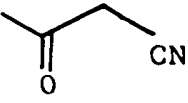
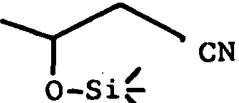
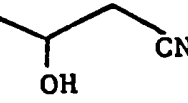
- La nécessité de protéger les fonctions comportant un hydrogène mobile (acides, alcools, amines primaires ou secondaires...) afin d'éviter la silylation de ces fonctions.

- La difficulté de séparation, dans certains cas, des co-produits silylés.

Dans le tableau XXVI, nous avons indiqué quels sont les composés réductibles, les intermédiaires silyliques et les produits finaux obtenus. Ce tableau ne veut être qu'une rapide revue des possibilités synthétiques de l'hydrosilylation.

Utilisée comme méthode de réduction asymétrique grâce à l'emploi de catalyseurs chiraux, l'hydrosilylation s'avère être une méthode efficace puisque, dans des cas variés, des rendements optiques élevés sont observés. L'amélioration de ces rendements optiques devrait être possible, en particulier, grâce à la mise au point de nouveaux ligands chiraux.

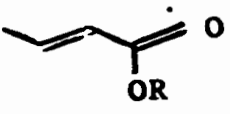
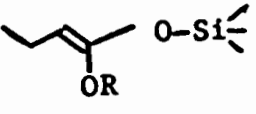
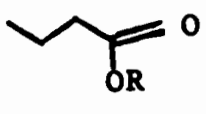
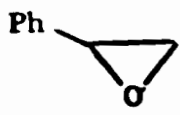
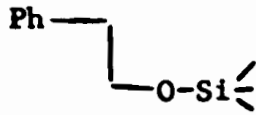

Tableau XXVI : Hydrosilylation de composés carbonylés divers

Substrat	Intermédiaire silylique	Produit final	Références
(a) 			(9)(68)(11) (129)(10) (c)
	 ou 	 	(127)(128) (c)
 (b)			(124)(125) (126)
			(129)
			(129) (c)
			(c)
 (d)		 ou 	(c)
			(129)
			(129)

(a) R = Alkyl, aryl, R ; R' = H, Alkyl, aryl. (b)^{α, β} ou ^γ céto-esters.

(c) Ce travail. (d) X = Cl, Br, OCOPh.

Tableau XXVI (suite)

Substrat	Intermédiaire silylé	Produit final	Références
$R-R'-C=N-R''$	$R-R'-CH-N \begin{matrix} R'' \\ \diagdown \\ Si \end{matrix}$	$\left\{ \begin{array}{l} R-R'-CH-N-R'' \\ \\ H \\ \text{ou } R-R'-CH-N-Ac \\ \\ R'' \end{array} \right.$	(29)(35)(67) (a)
$R-N=C=O$	$R-N-C-H \\ \quad \\ Si \quad O$	$\left\{ \begin{array}{l} R-NH-CH \\ \\ O \\ \text{ou} \\ R-NAc-CH \\ \\ O \end{array} \right.$	(30)
$R-N=C=N-R$	$R-N-C=N-R \\ \\ Si$	$\left\{ \begin{array}{l} R-NH-C=N-R \\ \text{ou } R-NAc-C=N-R \end{array} \right.$	(31)
			(130)
			(a)
Ph_2P-OR	$Ph_2P-Si \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$	Ph_2PH	(a)
$ArNO_2$?	?	(a)

(a) Ce travail

CHAPITRE - V

CHAPITRE V

DISCUSSION DU MECANISME DE L'HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de discuter du mécanisme de l'hydro-silylation et de l'origine de l'induction asymétrique en tenant compte des résultats exposés précédemment. Auparavant, nous décrirons une étude de résonance paramagnétique électronique, entreprise dans le but de mettre en évidence un mécanisme radicalaire éventuel, et qui a permis de préciser certaines étapes du cycle catalytique. Nous tenterons de faire le point sur les données disponibles concernant la géométrie des complexes silylés du rhodium, ce qui nous semble être nécessaire avant de discuter de l'induction asymétrique.

II. ETUDE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

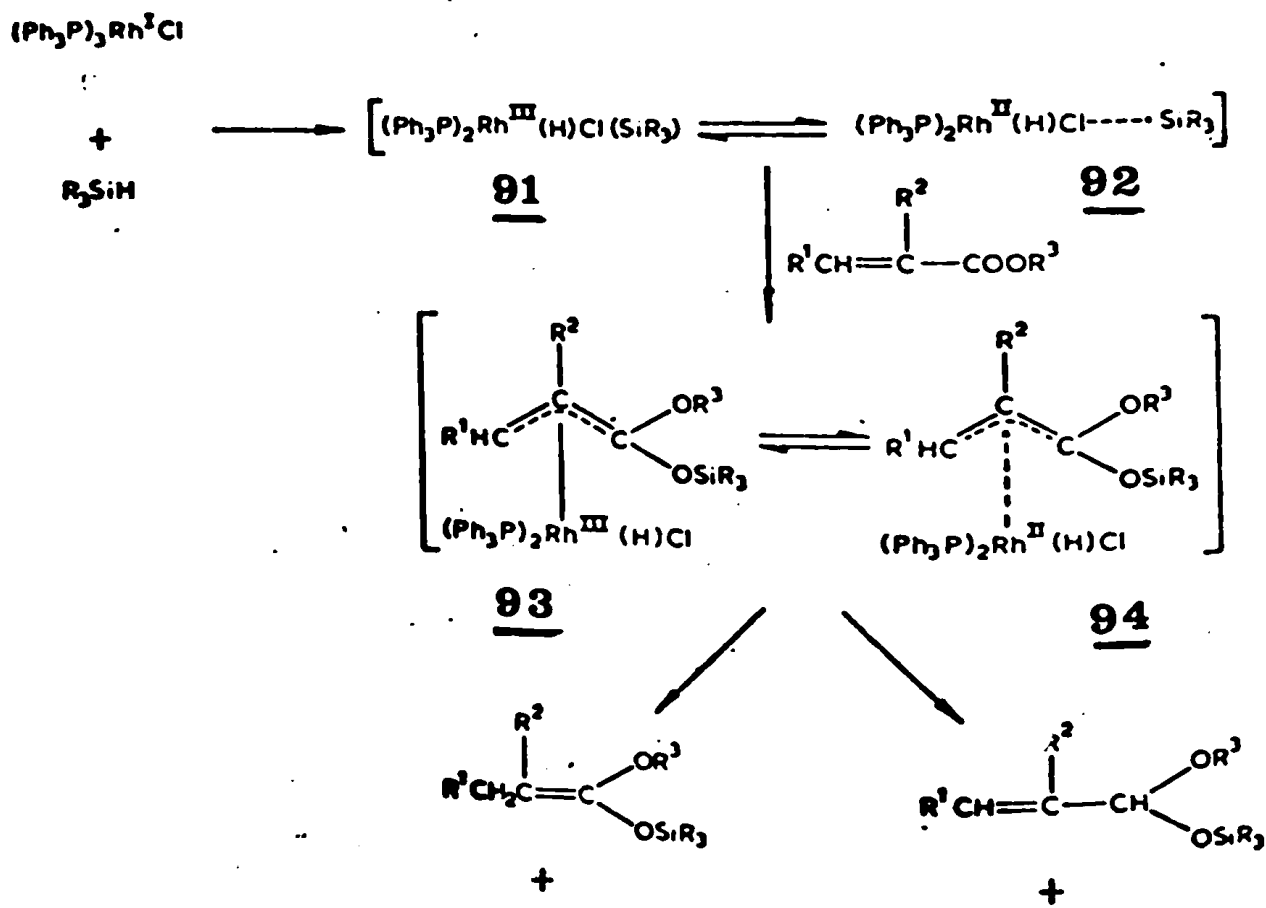
1. Introduction

Nous avons entrepris cette étude afin de déterminer quelle pouvait être l'importance d'un mécanisme radicalaire dans l'hydro-silylation catalysée par les complexes du rhodium. A l'origine de ce travail, se trouvent les observations d'OJIMA (130) concernant les hydro-silylations de nitriles et d'esters α , β -insa-

turés catalysées par $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. OJIMA interprète la régiosélectivité de l'addition du silane (addition 1-4 ou 1-2 ou sur la double liaison carbone-carbone en α ou β) en invoquant une compétition entre un mécanisme radicalaire et un mécanisme d'addition polaire. L'un ou l'autre de ces mécanismes serait prépondérant selon la nature du silane et le degré de substitution du substrat.

La température élevée requise dans ces réactions (jusqu'à 140°C) peut effectivement favoriser un mécanisme radicalaire ; l'argument principal d'OJIMA est le fait que l'introduction dans le milieu réactionnel d'un piège à radicaux entraîne une nette diminution de la vitesse de réaction. L'auteur ne propose pas, cependant, un mécanisme purement radicalaire (radicaux libres) ; il suppose seulement (Schéma 32) une dissociation importante de la liaison Rh-Si dans le complexe catalytique intermédiaire 91. Cette dissociation donnerait un complexe du rhodium II 92 porteur d'un radical silyle complexé ; l'action de l'ester insaturé conduit aux complexes 93 ou 94.

Schéma 32 (référence 130)



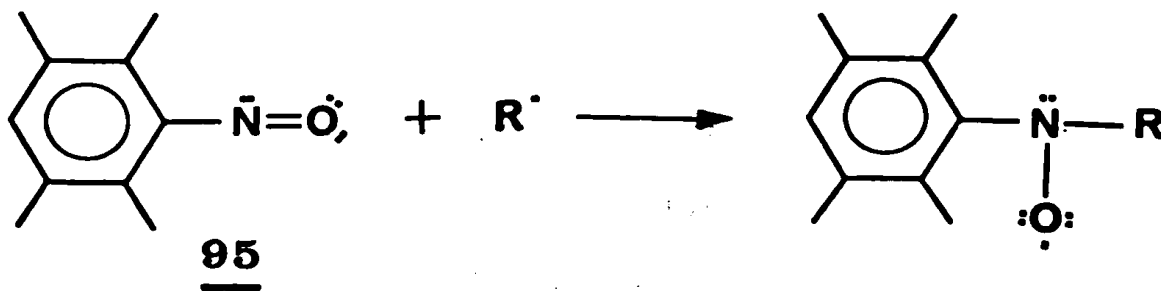
La distinction entre les espèces 91 et 92 (ou 93 et 94) nous paraît cependant un peu artificielle : il s'agit, en fait, plutôt de deux écritures limites d'une même entité.

Les formes 92 et 94 permettent cependant de comprendre l'action du piège à radical qui peut favoriser la rupture de la liaison Rh-Si ou Rh-C, et piéger le rhodium sous forme de complexe du rhodium II' inactif.

C'est pour mettre en évidence d'éventuels intermédiaires radicalaires que nous avons entrepris l'étude du système réactionnel d'hydrosilylation catalytique des cétones, par résonance paramagnétique électronique.

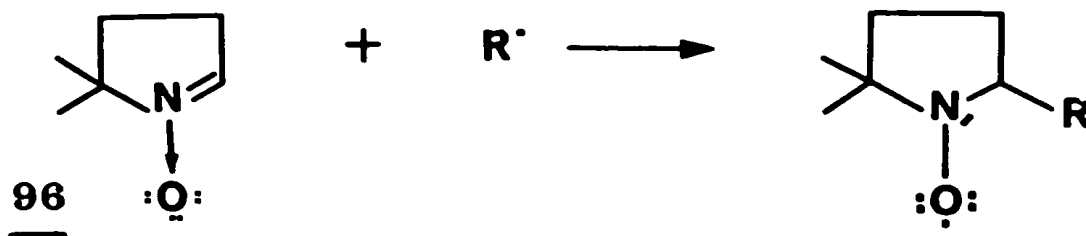
2. Résultats

Nous avons effectué une étude complète par RPE de l'hydrosilylation de l'acétophénone par l' α -naphthylphénylsilane en présence de RhClDIOP. Aucun signal de RPE n'ayant jamais pu être détecté pour diverses solutions contenant les constituants du système, en l'absence de piège à radicaux, nous en concluons qu'il n'existe pas d'espèces radicalaires à durée de vie importante. L'étude que nous avons faite est donc basée sur l'utilisation de pièges à radicaux (186). Nous avons employé essentiellement le nitrosodurène 95 (167) qui possède, par rapport par exemple, au méthyl-2 nitroso-2 propane (168), l'avantage d'être thermiquement et photochimiquement stable.



Il est utilisable pour une grande variété de radicaux (y compris les radicaux alcoyles $R'O^\bullet$).

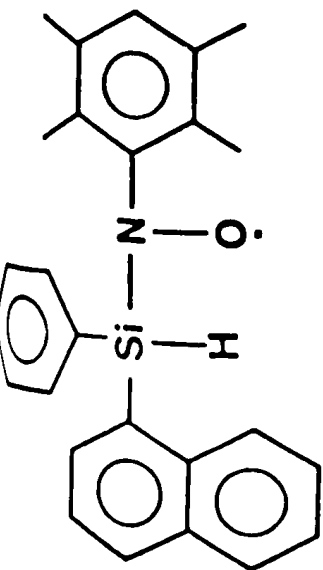
Nous avons également utilisé le diméthylpyrroline oxyde : (DMPO) 96 (187) qui permet de détecter, en particulier, les radicaux hydrogènes.



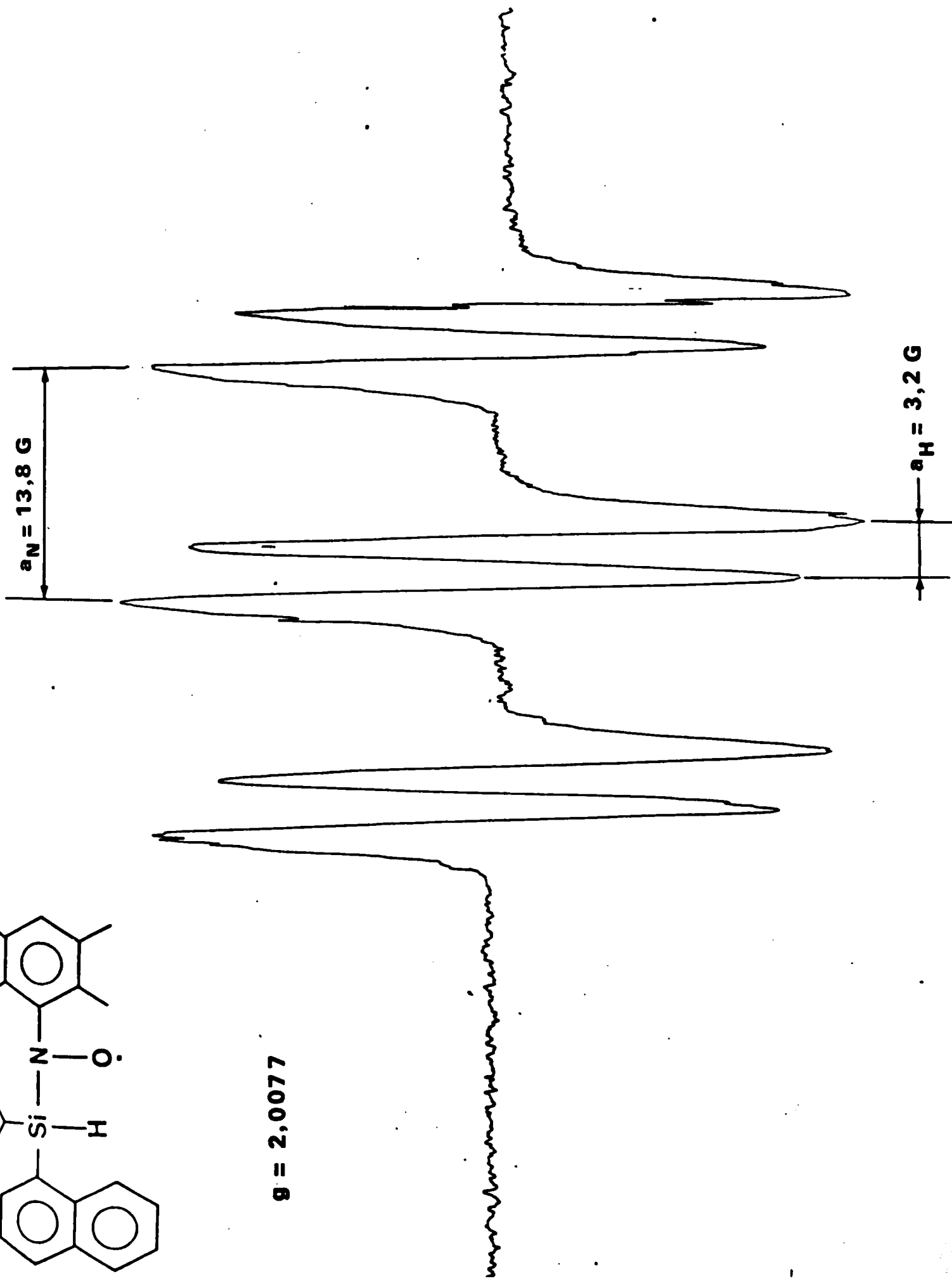
Les spectres enregistrés sont ceux de solutions toluéniques dégazées dans lesquelles les proportions de la cétone, du silane et (ou) du catalyseur ont été choisies aussi proches que possible des conditions expérimentales de la réaction d'hydrosilylation : $Rh/Cétone = 1 \text{ à } 2 \%$; $Cétone/Silane \sim 1$; $|Cétone| = |silane| \sim 1,5M$. Le piège à radicaux est en concentration (molaire) sensiblement égale du rhodium. La température est de $-20^\circ C$.

Nous avons effectué, en premier lieu, diverses expériences témoins. Aucun signal ne peut être détecté en l'absence de piège à radicaux. Il en est de même lorsque la solution ne contient pas de complexe de rhodium. La solution de $RhCl(-)DIOP$ donne (avec ou sans piège à radicaux) une faible absorption qui peut être attribué comme l'a fait WILKINSON (170) dans le cas de $RhCl(PPh_3)_3$ à la présence de traces de rhodium II. Une solution d'acétophénone et de $RhCl DIOP$ (2 % molaire) ne présente pas d'absorption même en présence du nitrosodurène. Par contre, on observe le spectre donné dans la figure 3 pour la solution d' α -naphtylphénylsilane et de $RhClDIOP$ (2 %) en présence de nitrosodurène. Ce spectre est un doublet de triplets ($g = 2,0077$) ; il s'agit donc d'un radical

Figure 3

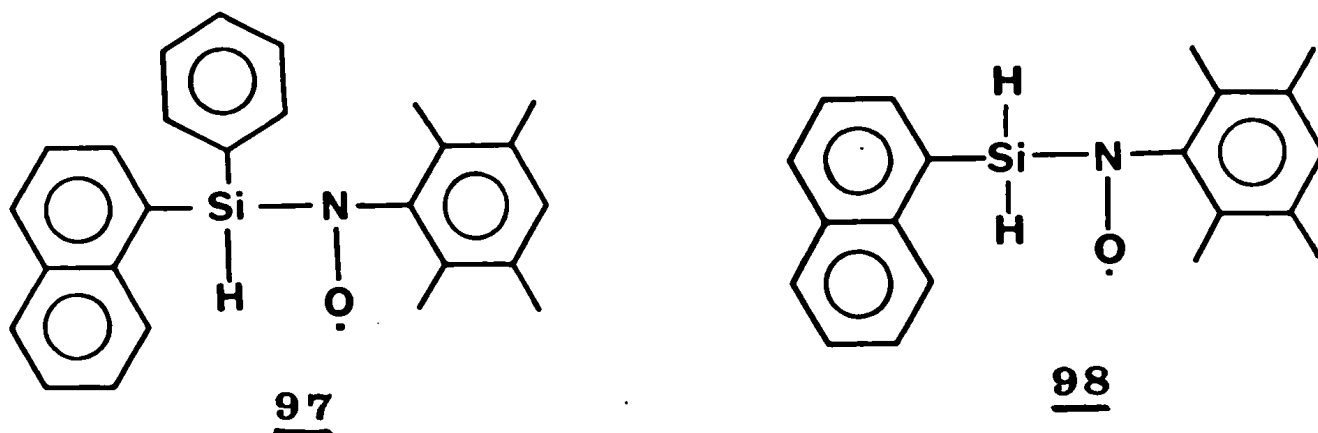


$g = 2,0077$

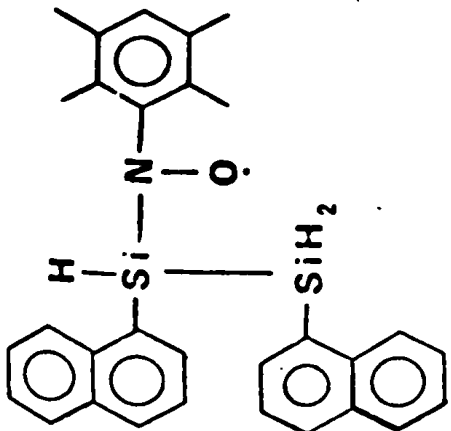


nitroxyde. Le couplage avec l'azote donne un triplet ($a_N = 13,8$) qui est ensuite dédoublé par couplage avec un noyau de spin 1/2. Nous sommes donc conduits à proposer la structure 97 pour ce radical. Le dédoublement serait, en effet, dû au couplage avec l'hydrogène porté par le silicium ($a_H = 3,2$). Un spectre similaire est obtenu en utilisant le méthyl-2 nitroso-2 propane (tBu-NO) à la place du nitrosodurène, mais il est superposé au spectre de $(tBu)_2N-O\cdot$ formé par décomposition du méthyl-2 nitroso-2 propane. En présence de DMPO 96, nous n'observons pas de signal.

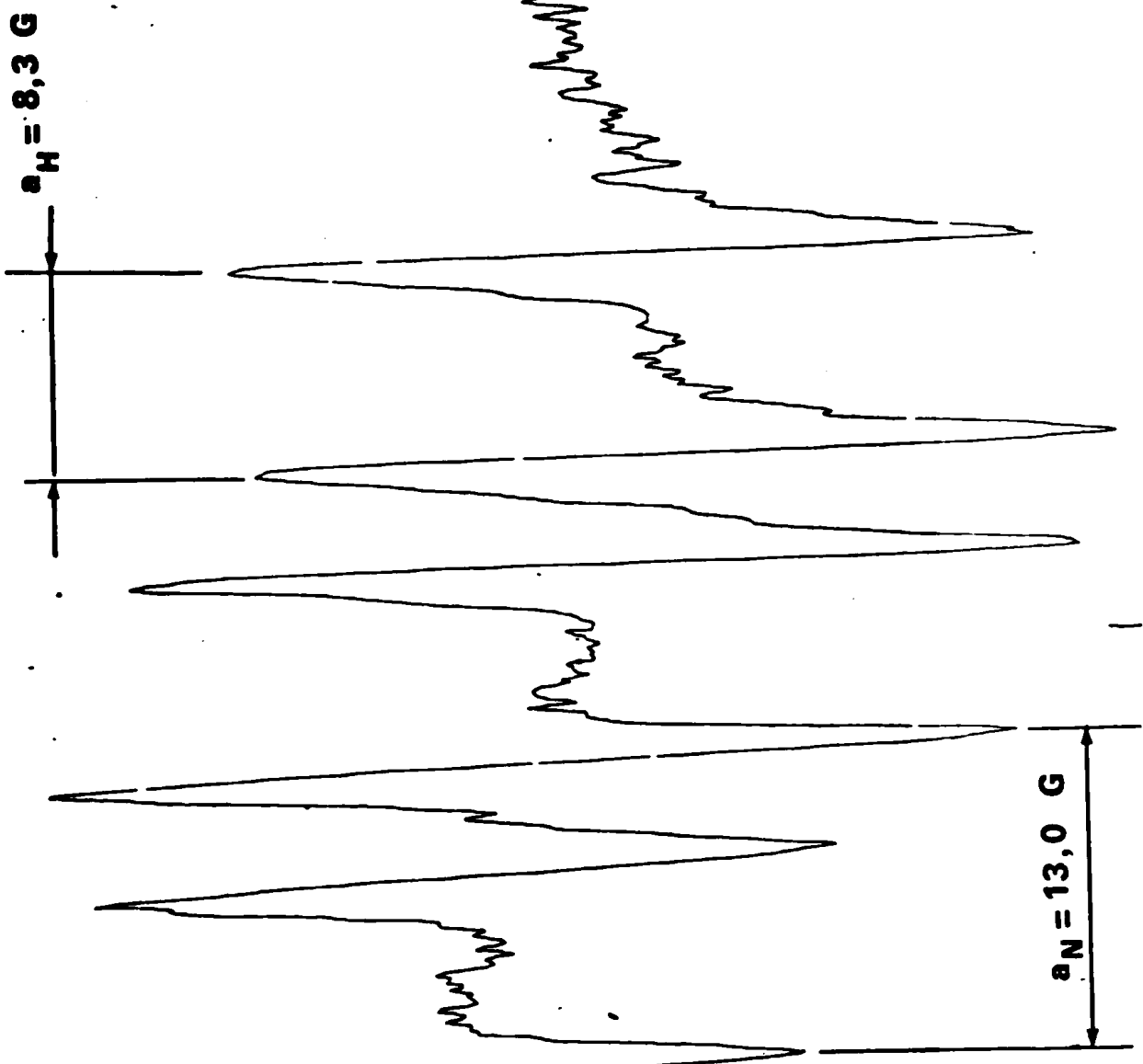
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué et enregistré le spectre d'une solution d' α -naphtylsilane ($\alpha-NpSiH_3$) en présence de RhCl DIOP et de nitrosodurène dans les mêmes conditions.

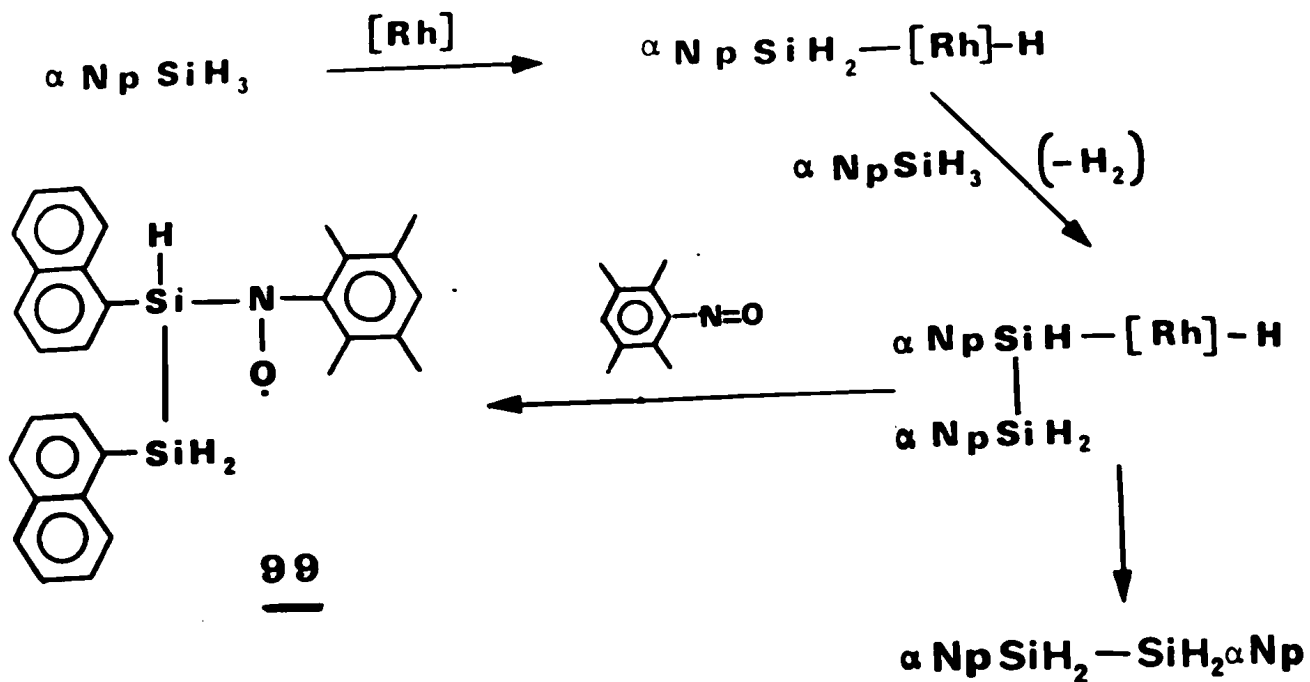


Nous n'observons pas le triplet de triplets attendu pour le radical 98 (couplage avec l'azote et avec deux hydrogènes sur le silicium) ; le spectre obtenu est celui de la figure 4 ; c'est encore un doublet de triplets ($g = 2,0066$, $a_N = 13,0$ Gauss, $a_H = 8,3$ Gauss) que nous attribuons au radical 99. Les polyhydrosilanes sont, en effet, connus pour se disproportionner en présence de complexes du rhodium (169) ; les trihydrosilanes sont particulièrement réactifs, aussi la formation rapide du di(α -naphtyl)-1,2 disilane est-elle envisageable. Ce composé conduirait au radical 99.



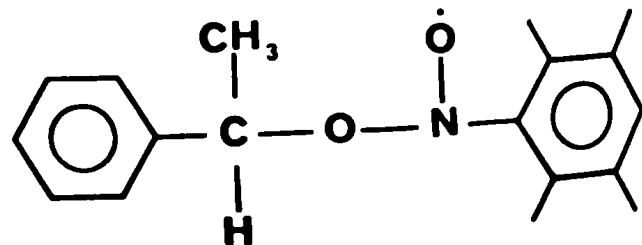
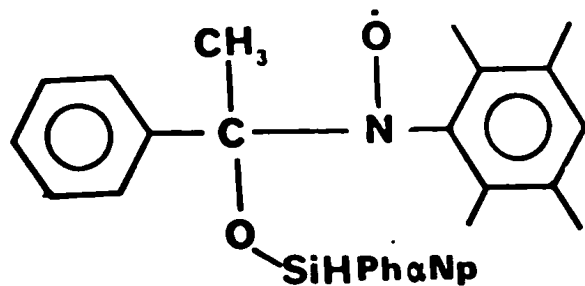
$g = 2,0066$

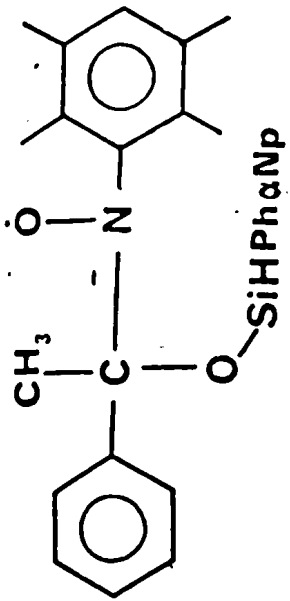




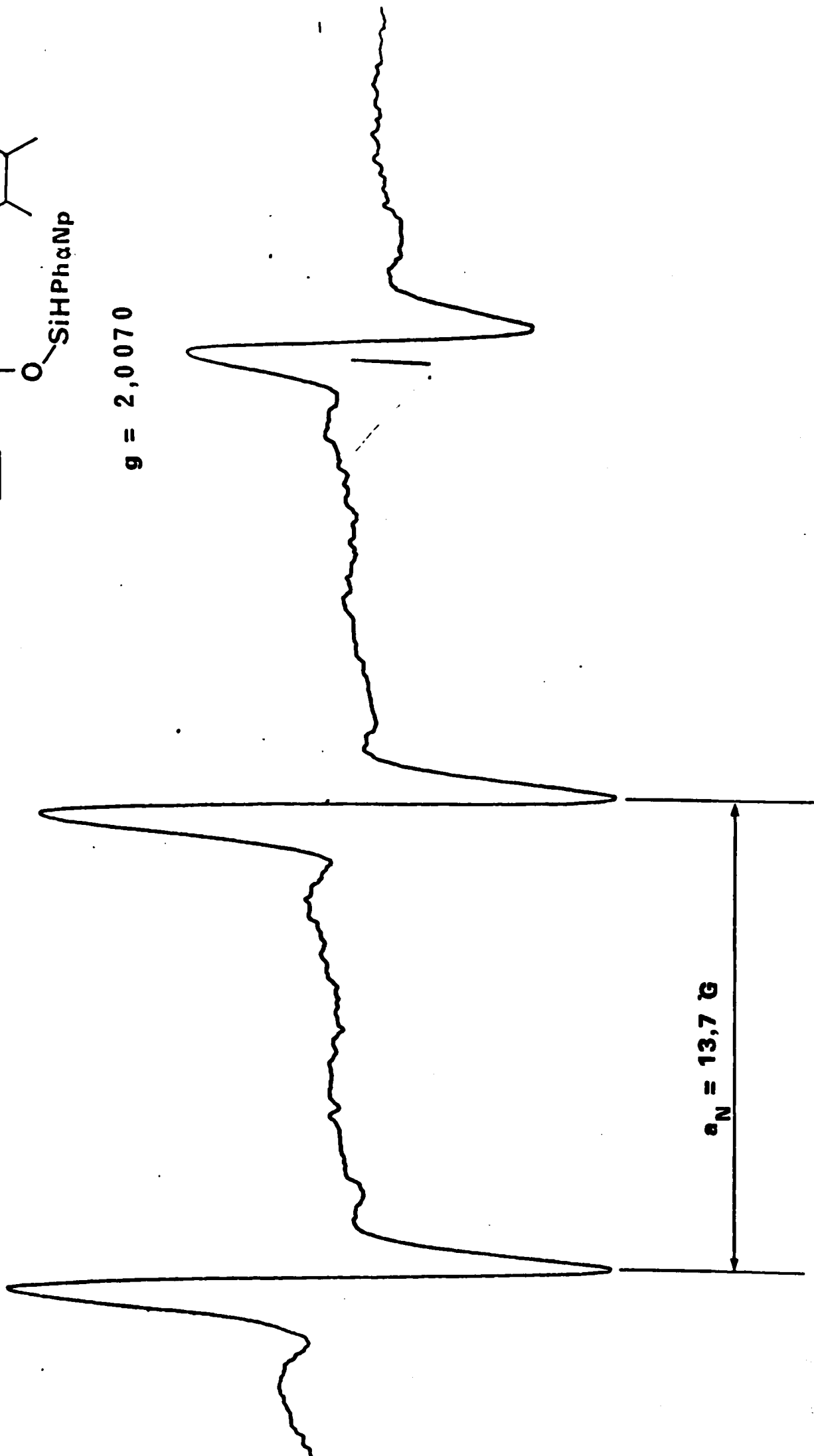
$\alpha \text{ Np} = \text{Naphtyle-1}$

Lorsque l'on ajoute le nitrosodurène à une solution d' α -naphtylphénylsilane d'acétophénone et de RhCl DIOP , on observe le spectre de la figure 5. C'est un triplet ($g = 2,0070$, $a_N = 13,7$ Gauss) qui est attribué à un radical nitroxyde non couplé ; deux structures sont possibles : 100 et 101 :





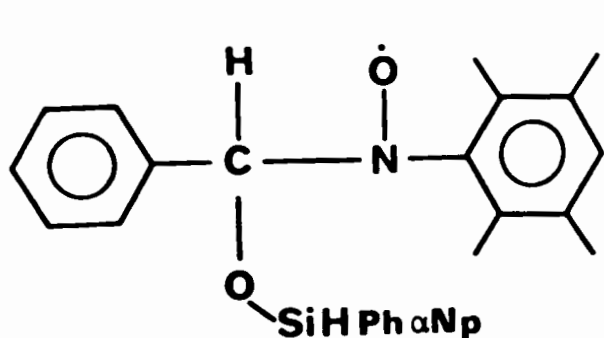
$g = 2,0070$



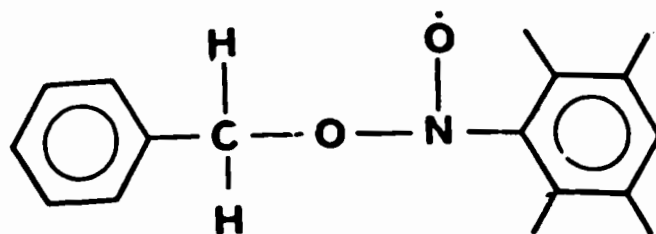
$a_N = 13,7 \text{ G}$

Figure 3

Afin de lever l'ambigüité et confirmer notre hypothèse, nous avons effectué la même expérience en remplaçant l'acétophénone par le benzaldéhyde. Les deux structures possibles sont alors 102 et 103 :



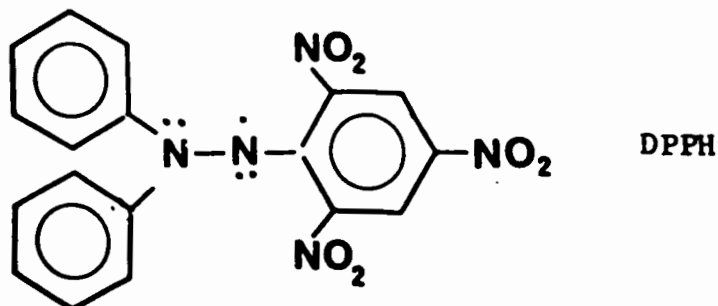
102



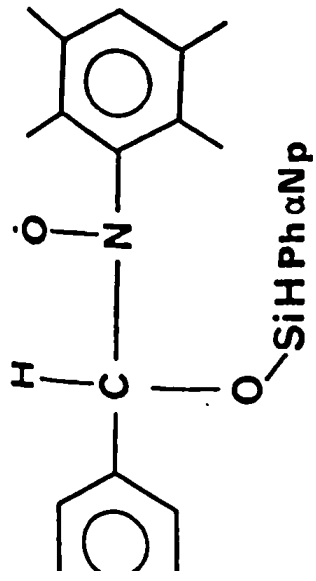
103

Le spectre observé est un doublet de triplets ($g = 2,0050$, $a_N = 12,5$ Gauss, $a_H = 6,8$ Gauss) (figure 6) qui est attribué sans ambigüité au radical 102. (103 donnerait un triplet semblable au spectre de 101).

Il était important de déterminer, ne serait-ce que de façon approximative, la concentration en radicaux libres dans la solution. Ainsi avons-nous comparé l'intensité des spectres enregistrés à celle d'une solution contenant une quantité connue d'un radical stable, le radical diphényl-1,1 picryl-2 hydrazyle :

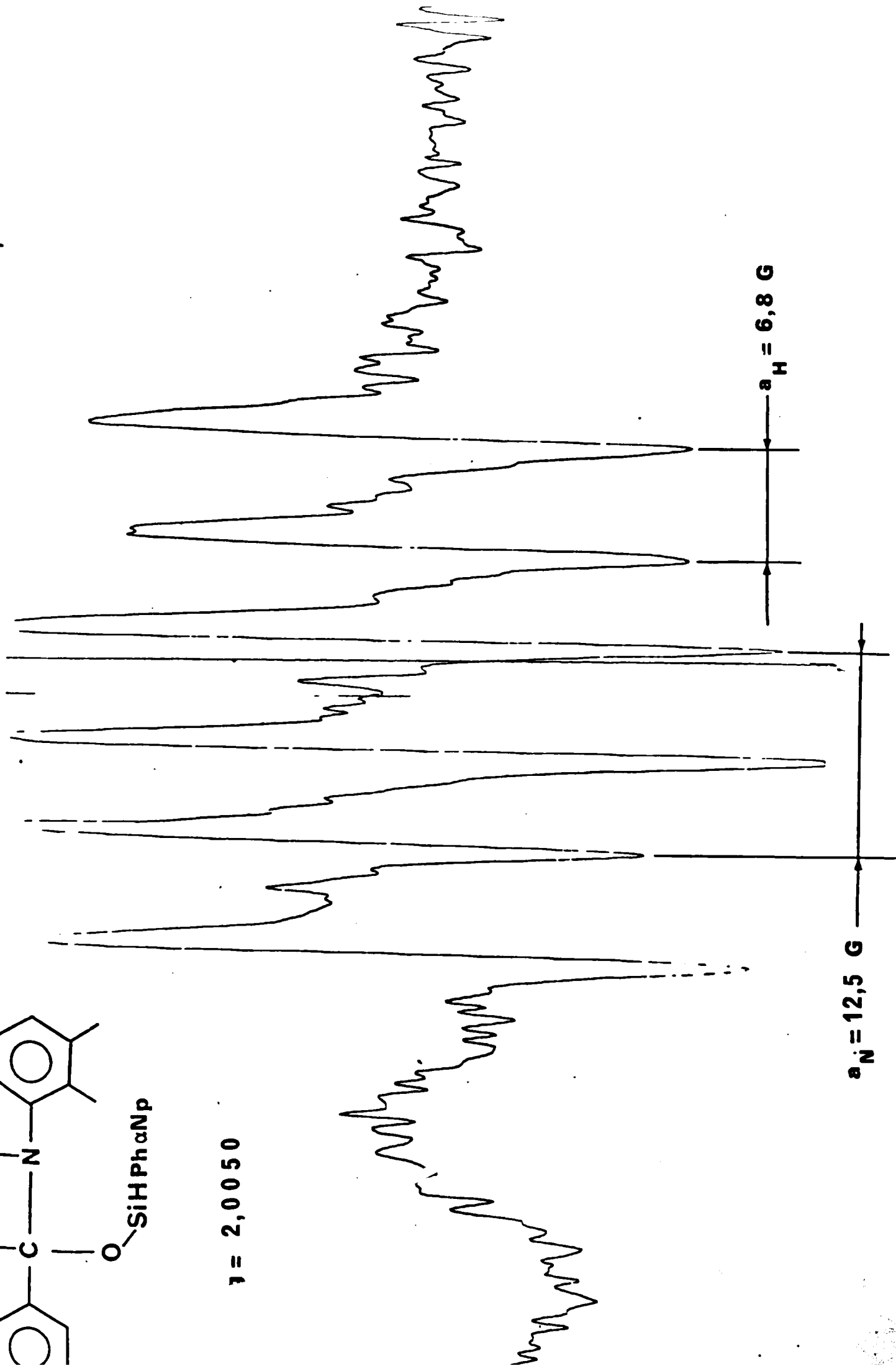


selon la technique proposée par BERSOHN et BAIRD (188). Pour effectuer cette comparaison tous les facteurs affectant l'intensité du signal doivent être identiques pour les deux spectres (vitesse de balayage du champ, fréquence, tempéra-



$\nu = 2,0050$

Figure 6



$a_N = 12,5 \text{ G}$

$a_H = 6,8 \text{ G}$

ture, réglages instrumentaux,...) à l'exception du gain d'amplification qui donne la mesure du rapport d'intensités.

Cette mesure nous permet d'évaluer de façon très approximative la concentration en radicaux piégés par le nitrosodurène : l'ordre de grandeur de la quantité de radicaux est de 1 pour 10.000 par rapport à la cétone et (ou) au silane soit environ 0,5 à 1 pour 100 par rapport au rhodium (et par rapport au piège à radicaux).

3. Discussion

La résonance paramagnétique électronique permet donc de mettre en évidence des espèces radicalaires en quantité non négligeable. Tout le problème est de savoir si ces radicaux existent réellement, à l'état libre, dans le milieu réactionnel d'une hydrosilylation catalysée par les complexes du rhodium. Plusieurs arguments vont à l'encontre de cette hypothèse :

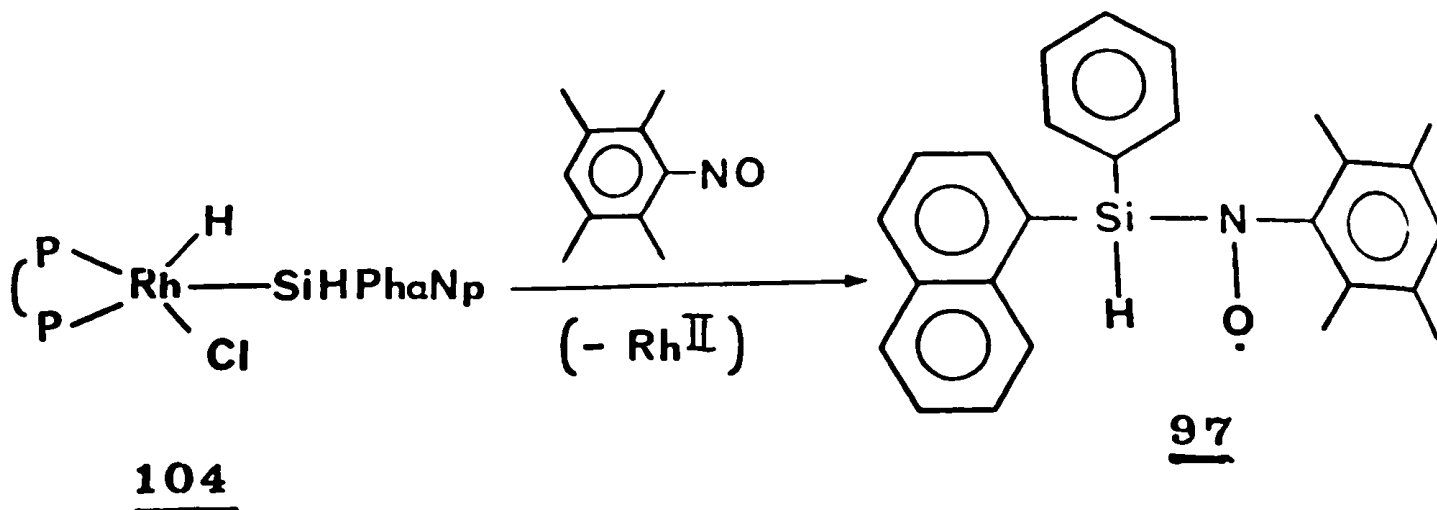
- Nous n'observons pas de radicaux par RPE en l'absence de piège à radicaux (il en est de même en l'absence de complexe de rhodium).
- Nous n'avons jamais détecté de produits de couplage de radicaux (pinacols) après hydrosilylation.
- La température basse à laquelle sont effectuées ces hydrosilylations ne favorise pas la formation de radicaux libres par voie thermique.

Un mécanisme purement radicalaire ne permettrait sans doute pas d'observer de fortes inductions asymétriques, mais une petite participation de ce type de mécanisme reste possible.

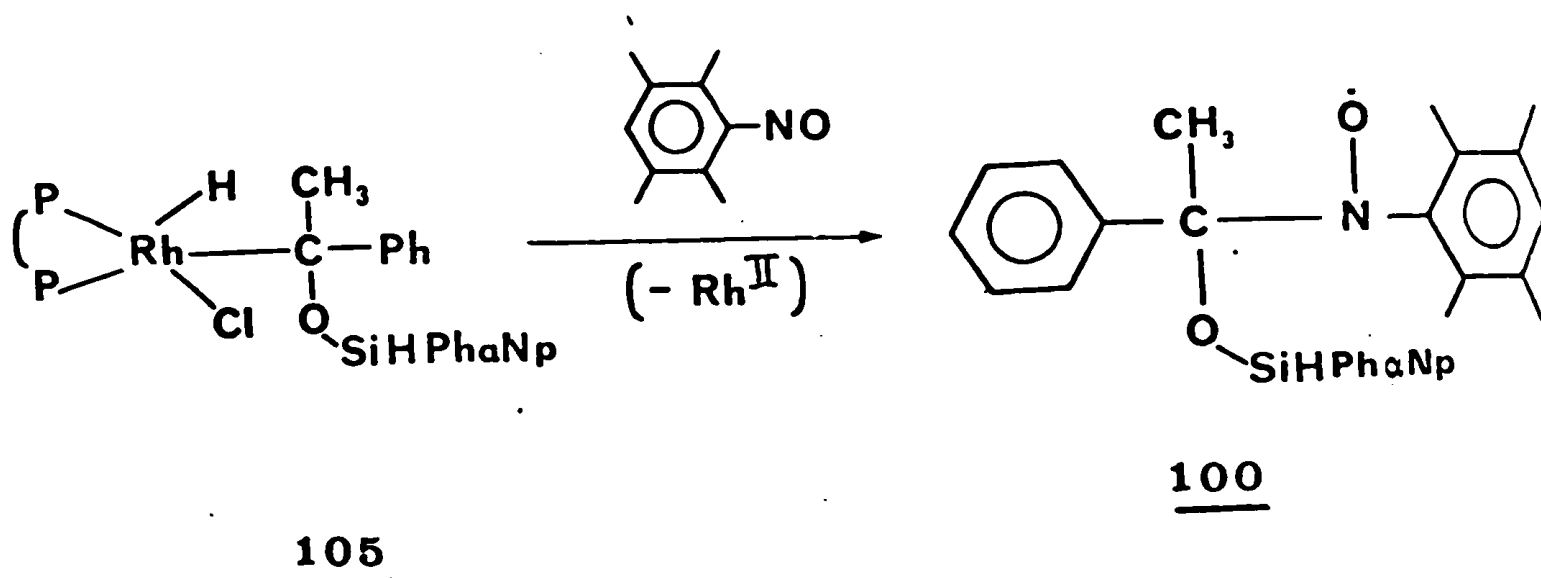
Il nous paraît, en fait, plus raisonnable de considérer que les radicaux que nous avons détectés (qui sont toujours des radicaux nitroxydes) proviennent d'une décomposition radicalaire de complexes alkyl ou silylrhodium induites par le piège à radicaux.

Cette hypothèse est, semble-t-il, celle qui est retenue par OJIMA (130) pour expliquer le ralentissement de la vitesse de réaction en présence de 0,1 équivalents (par rapport au substrat et au silane) d'un piège à radicaux : si celui-ci agissait sur des radicaux silylés ou alkyles libres, la suppression de la réaction devrait être limitée à 10 % ; une fois le piège consommé, la réaction évoluerait normalement. En fait, on observe un ralentissement uniforme et permanent de la réaction, ce qui indique clairement que le piège à radicaux s'attaque à certaines espèces catalytiques. Il ne peut s'agir des complexes du rhodium I $(PPh_3)_3RhCl$ ou $(PPh_3)_2RhCl$ car le ralentissement serait alors le même dans tous les cas (quelque soit le substrat ou le silane) contrairement à ce qui est observé. OJIMA en conclut donc que ce sont les complexes 92 ou 95 (Schéma 32) du rhodium II qui sont piégés. Il est, d'ailleurs, connu que les complexes du rhodium II forment des adduits avec les nitroxydes (171). D'autre part, des décompositions radicalaires de complexes organométalliques induites par les pièges à radicaux ont été suggérées (172) (173). En particulier, STILLE (173) a montré que le complexe $PhCH_2-PdCl(PPh_3)_2$ était décomposé par le méthyl-2 nitroso-2 propane avec production du radical $(PhCH_2)(tBu)N-O^\bullet$ mis en évidence par RPE. Cet auteur remet en question les conclusions de LAPPERT et WEDNOR (174) en faveur d'un mécanisme radicalaire de l'addition des halogénures d'alkyle au complexe $(PPh_3)_3Pt$ sur la base d'expériences de RPE en présence du même piège à radicaux.

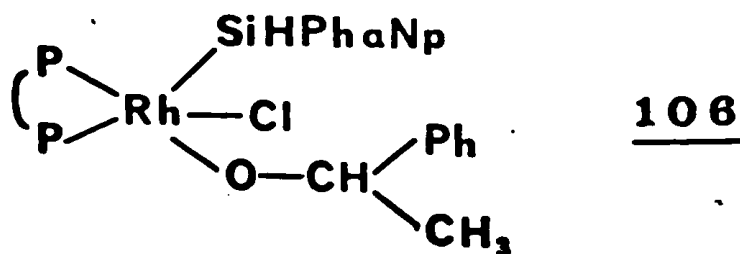
Nous pensons qu'une réaction analogue est responsable de la formation des radicaux que nous avons détectés. Cette réaction de décomposition par le nitrosodurène des complexes intermédiaires du rhodium silylés et alkyles nous permet alors d'en préciser la structure. La formation du radical 97 est attribuée à l'action du nitrosodurène sur le complexe 104 :



De façon analogue, le complexe 105, formé après complexation de la cétone et transfert du groupe silyle, serait décomposé pour donner le radical 100 :



Le fait que nous n'observions pas le radical 101 peut être un argument en faveur de l'absence du complexe 106 résultant du transfert d'hydrogène sur la cétone complexée avant transfert du silicium. Nous ne pouvons exclure, cependant que ce complexe ne soit pas attaqué par le nitrosodurène ou que le radical 101 soit trop instable pour être détecté. Ceci semble, toutefois, très peu probable puisque le nitrosodurène permet de piéger des radicaux oxygénés tels que $t\text{BuO}^\bullet$ (167).



Ce résultat est, à notre connaissance, la première preuve expérimentale directe de l'existence des complexes du type de 105 (notés 3 dans le schéma 2 page 6). Il n'est pas possible d'éliminer entièrement la possibilité du passage par des complexes du type de 106 (ou 4 dans le schéma 2), mais elle paraît très improbable. Il semble donc que le mécanisme de l'hydrosilylation implique bien après l'addition oxydante du silane et la complexation de la cétone le transfert de l'atome de silicium avant celui de l'hydrogène. Ceci a été postulé par OJIMA mais aucune preuve sérieuse n'avait été donnée (175). L'existence de l' α -silyloxyalkylrhodium 100 permet de rejeter un mécanisme à quatre centres pour la formation des liaisons Si-O et C-H, hypothèse qui a été formulée par BENES et HETFLEJS⁽⁵¹⁾. Un mécanisme en deux étapes est confirmé par la mise en évidence du complexe 100.

Nous ne pouvons pas conclure définitivement à l'absence d'une voie radicalaire. Elle nous semble, toutefois, peu probable dans les hydrosilylations que nous avons effectuées. Les résultats de l'étude RPE peuvent être interprétés plus raisonnablement, par une décomposition des complexes intermédiaires par le piège à radicaux.

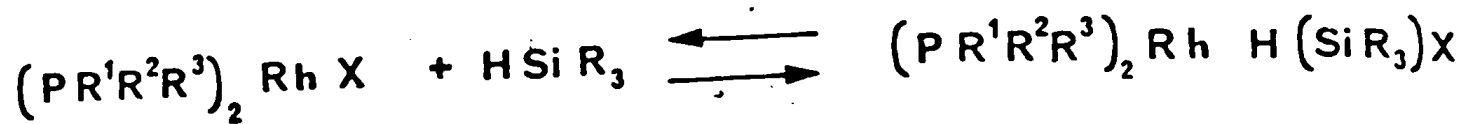
III. GEOMETRIE DES COMPLEXES DU RHODIUM

Avant d'entreprendre une discussion sur l'origine de l'induction asymétrique dans les complexes catalytiques permettant l'hydrosilylation asymétrique, il convient de préciser la géométrie de ces complexes.

1. Complexes rhodium-silane

Des complexes formés par addition oxydante de silanes sur des complexes du rhodium I ont été isolés par OJIMA (26) à partir du mélange réactionnel d'hydrosilylation. Il n'est donc pas douteux que ces complexes constituent des intermédiaires du cycle catalytique.

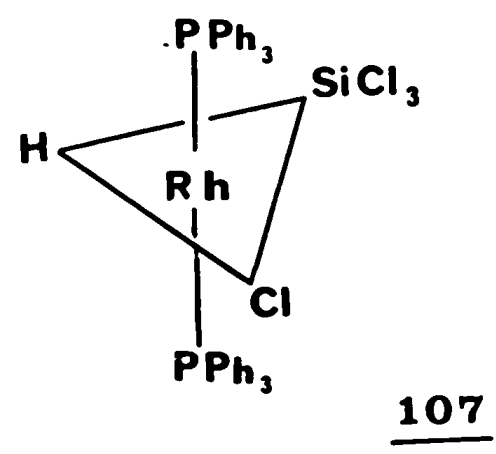
HASZELDINE (42) et WILKINSON (41) avaient synthétisé des complexes variés du type $L_2RhH(SiR_3)X$ où $X = Cl, Br, I$, $L =$ monophosphine (triaryl, diarylalkyl ou dialkylaryl) et $R = Cl, OEt, Me, Et, Ph, \dots$



L'addition du silane est rapide ; ceci a été confirmé par CORRIU et MOREAU (97) par l'étude de l'échange hydrogène-deutérium entre le triéthylsilane et le triphényldeutérosilane catalysé par le complexe $(PPh_3)_3RhCl$.

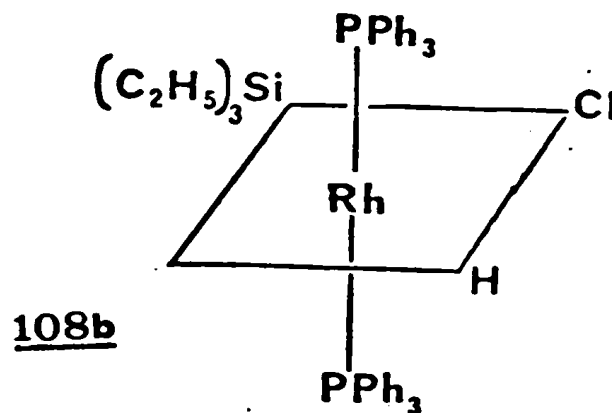
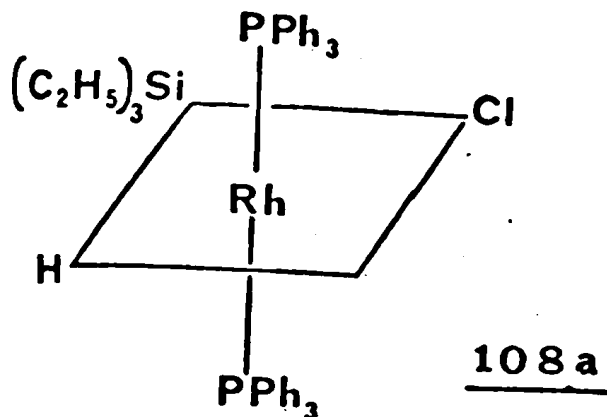
La stabilité des complexes vis à vis de la dissociation (qui redonne le complexe du rhodium I et le silane) varie considérablement suivant la nature des substituants du silane et de la phosphine. Les complexes avec le trichlorosilane et le triéthoxysilane sont les plus stables tandis que les dérivés des trialkylsilyl ou triarylsilyl sont très dissocié en solution.

HASZELDINE et ses collaborateurs proposaient sur la base des données spectroscopiques, la structure 107 pour le complexe $(PPh_3)_2RhH(SiCl_3)Cl$.



Cette structure a été confirmée par MUIR et IBERS (176) par diffraction des rayons X. Le polyèdre de coordination est selon ces auteurs, une bipyramide trigonale déformée (quoiqu'il puisse également être considéré comme une pyramide tétragonale déformée). Une coordination octaédrique est également envisagée en considérant que l'un des hydrogènes ortho de la triphénylphosphine fait partie

de la sphère de coordination. OJIMA (129) postule également une structure octaédrique pour le complexe $(PPh_3)_2Rh(H)SiEt_3Cl$ obtenu comme intermédiaire dans les hydrosilylations par le triéthylsilane catalysée par $(PPh_3)_3RhCl$. Ce complexe existerait sous deux formes isomères 108a et 108b ; ceci expliquerait l'observation de deux bandes de vibration dans la région ν Rh-H, de même que pour la vibration ν Rh-Cl, faite par OJIMA (129) et par WILKINSON (41).



La non-équivalence de ces structures implique, selon nous, l'occupation du site de coordination libre, par exemple, par un hydrogène de la phosphine. La position cis des ligands chlore et silyle est déduite de la sensibilité de la fréquence de vibration Rh-Cl aux changements structuraux du groupe silyle.

WILKINSON et ses collaborateurs (41) ont tenté de préparer par action du diphénylsilane (en excès) sur $(PPh_3)_3RhCl$, un complexe analogue aux précédents comportant le groupe diphénylsilyle Ph_2HSi- . Une réaction rapide a effectivement lieu, qui conduit à un composé pour lequel les auteurs n'ont pu obtenir d'analyse satisfaisante. Il s'agit probablement d'un mélange de complexes hydrosilylés : des bandes dues aux vibrations Rh-H et Si-H sont présentes dans le spectre infrarouge et l'on observe un signal RMN attribuable à un proton lié à un atome de rhodium portant deux phosphores équivalents. La réaction du diphénylsilane sur le complexe $(PPh_3)_3RhCl$ s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène que WILKINSON évalue à environ 2 moles pour 1 mole de rhodium. Cette formation d'hydrogène peut être interprétée comme résultant d'une dismutation du silane (169) avec formation

de diphénylsilane, triphénylsilane, tétraphényldisilane ; chacun de ces composés pouvant donner lieu à la formation de complexes silylés, on conçoit que WILKINSON n'ait pu obtenir d'analyse correcte ou indicative d'une stoechiométrie unique. Par action d'un large excès de diéthylsilane sur le complexe $(PPh_3)_4RhH$, OJIMA et ses collaborateurs (177) obtiennent le complexe $(PPh_3)_2RhH_2(SiHEt_2)$.

Dans les additions oxydantes sur des complexes du platine et du nickel, les monohydrosilanes et dihydrosilanes ont toutefois des comportements identiques (75) (76).

Les dihydrosilanes semblent donc avoir un comportement analogue à celui des monohydrosilanes mais des différences de propriétés peuvent provenir, entre autre, de la présence d'un deuxième hydrogène sur le silicium. Les résultats obtenus pour les monohydrosilanes ne peuvent être transposés au cas des dihydrosilanes qu'avec précautions : il suffit pour s'en convaincre de considérer la grande différence entre ces deux types de silanes en ce qui concerne la réactivité ou la régiosélectivité de l'addition aux systèmes conjugués. Toutefois, en l'absence de données propres aux dihydrosilanes, nous admettons, dans la discussion qui va suivre, que les structures des complexes rhodium-silane sont les mêmes dans les deux cas.

2. Complexes avec des diphosphines chélatantes

A notre connaissance, aucun complexe rhodium-silane comportant de ligand diphosphine chélatante n'a été isolé ou étudié ; ce point est important car le cycle de chélation par une diphosphine, telle que la DIOP, ne peut s'accommoder d'une géométrie dans laquelle les deux phosphines sont en position transdiapicale comme dans le complexe 107. Il s'ensuit que les complexes $DIOP Rh H(SiR_3)Cl$ 109 doivent avoir une structure différente. Nous avons tenté de préparer un complexe de ce type (R = OEt) par action du triéthoxysilane sur le complexe $RhCl(-) DIOP$ (préparé, mais non isolé par action de la DIOP sur le complexe précurseur

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$). Nous obtenons un solide jaune pâle dont le spectre IR peut être en accord avec la structure proposée ; malheureusement, en raison de l'instabilité du complexe, nous n'avons pu en poursuivre l'étude.

Nous sommes donc amenés à proposer une structure pour les complexes 109 à partir des seules données disponibles dans la littérature concernant les complexes 107 et les complexes comportant le ligand DIOP dont la structure est connue.

La structure du complexe $[\text{Ir COD ((+) DIOP)]^+ \text{ClO}_4^-$ 110 (COD = cyclooctadiène-1,5) a été déterminée par analyse radiocristallographique (178).

Ce complexe a la géométrie d'une bipyramide trigonale déformée dans laquelle la DIOP se comporte comme un ligand bidenté apical équatorial, de même que le cyclooctadiène-1,5; le chlore occupe une position équatoriale (Figure 7).

Il est vraisemblable que la DIOP adopte une géométrie identique dans les complexes DIOP Rh H (SiR₃) Cl. Nous admettons donc que la DIOP est en position apicale-équatoriale contrairement à ce qui a été postulé de façon générale (10) (44) (126). Cette disposition des deux ligands phosphine tient compte de l'apicophilie de ce type de ligand (qui apparaît dans le complexe 107), et des contraintes imposées par la chélation.

Il nous semble, par contre, raisonnable de placer le groupe silyle en position apicale comme le supposent CORRIU (10) et GLASER (44). L'apicophilie d'un ligand diarylsilyle doit, en effet, être semblable à celle d'une triarylphosphine. Les ligands silyle et phosphine ont des propriétés similaires comme l'a montré HARROD (179) dans le cas des complexes analogues de l'iridium.

Les structures les plus probables des complexes DIOP Rh H SiR₃Cl sont donc celles qui sont indiquées ci-dessous.

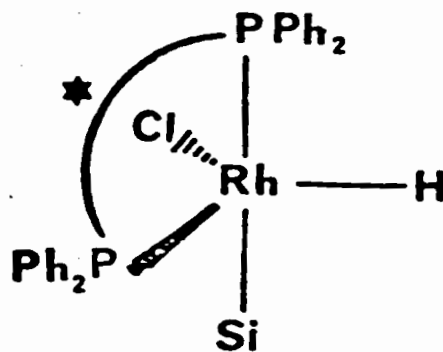
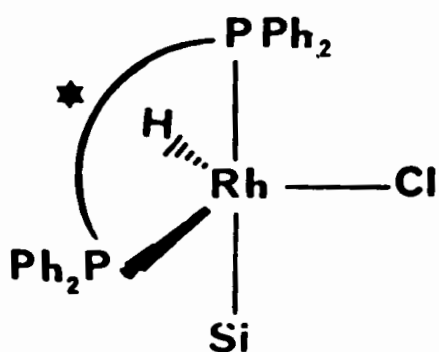
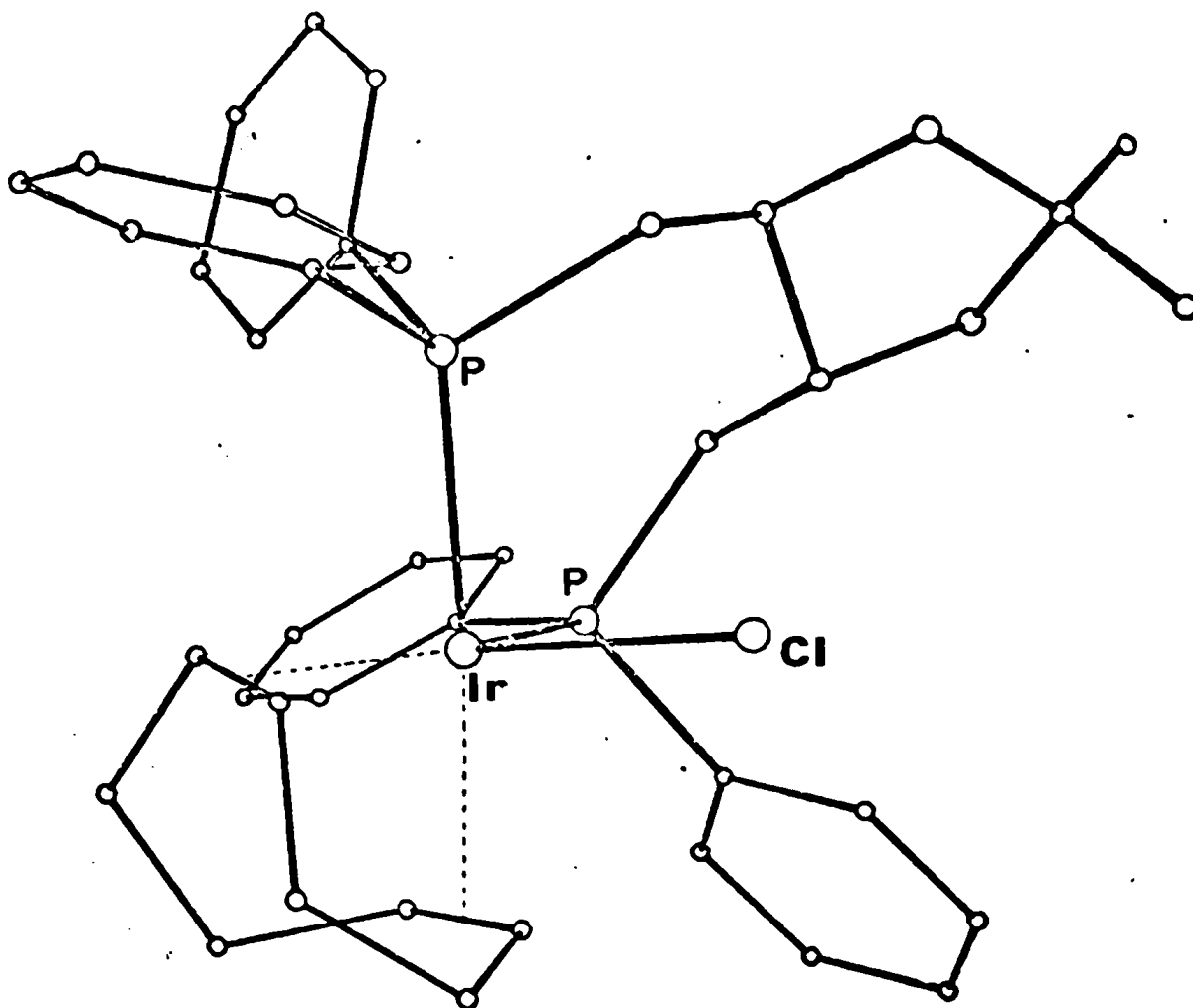


Figure 7 : Structure du complexe $[\text{IrCOD}(+)\text{DIOP}]^+ \text{ClO}_4^-$ (Référence 178)



Il n'est pas possible de définir la configuration absolue du rhodium dans ces complexes (position des ligands hydrogène et chlore).

3. Complexation de la cétone

La complexation de la cétone peut se faire de deux façons différentes : par les orbitales π du groupe carbonyle ou par les doublets libres de l'oxygène. La première possibilité est envisagée par GLASER (44) et KAGAN (5) mais la plupart des auteurs semble préférer la complexation par les doublets libres (10) (11) (51) (68) bien que les preuves expérimentales en faveur de cette hypothèse manquent.

SCHROCK et OSBORN (49) examinent la variation de la fréquence infra rouge du carbonyle de la cétone ou de l'amide, dans les complexes cationiques

$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{S}]^+ \text{A}^-$ solvatés par l'acétone, le diméthylformamide ou le diméthylacétamide. L'abaissement important de la fréquence (de 25 à 50 cm^{-1}) par rapport à celle du groupe carbonyle non complexé serait plus compatible avec une complexation par les doublets libres de l'oxygène qu'avec une complexation latérale par les orbitales π . Les auteurs n'excluent pas, cependant, totalement cette dernière possibilité. SCHROCK et OSBORN (15) ont également montré que les complexes cationiques $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhH}_2\text{S}_2]^+ \text{A}^-$ (S = solvant) catalysent l'hydrogénation des cétones ; dans le mécanisme proposé, la cétone est supposée se complexer par les paires libres de l'oxygène.

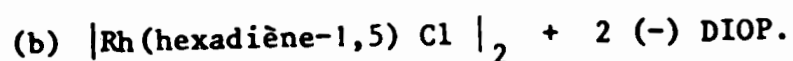
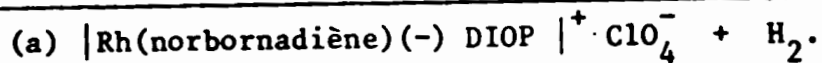
Un autre argument en faveur de la complexation par les doublets libres est proposé par YAMAMOTO, HAYASHI et KUMADA (27). Ces auteurs font remarquer la différence de stéréosélectivité de l'hydrosilylation de l' α -méthylstyrène et de l'acétophénone par le méthyldichlorosilane catalysée par le complexe $[(\text{R})\text{BMPP Pt Cl}_2]_2$. L'addition du silane sur l'oléfine, pour laquelle la coordination π est indubitable, se fait sur la face pro-R tandis que c'est la face pro-S qui est attaquée dans le cas de la cétone. Ce résultat traduirait, dans la mesure où les encombrements stériques sont semblables dans les deux substrats, un mode de complexation différent pour la cétone et pour l'oléfine. La pureté optique des produits est cependant faible ; il n'est pas prouvé que ce résultat puisse être extrapolé au cas des complexes du rhodium.

Il faut noter que la complexation de la cétone par les doublets libres n'a pas été démontrée dans le cas des complexes neutres du rhodium. Bien qu'elle semble plausible pour les complexes cationiques d'après les résultats de SCHROCK et OSBORN (49), la différence de comportement entre les complexes cationiques et neutres nous porte à croire qu'il n'en est pas de même pour ces derniers.

Nous comparons, dans le tableau XXVIII, les résultats d'hydrogénations catalytiques de l'acétophénone catalysées par des complexes neutres et cationiques du rhodium comportant le ligand (-) DIOP.

Tableau XXVIII : Hydrogénations asymétriques de l'acétophénone par des complexes neutres et cationiques du rhodium comportant le ligand (-) DIOP.

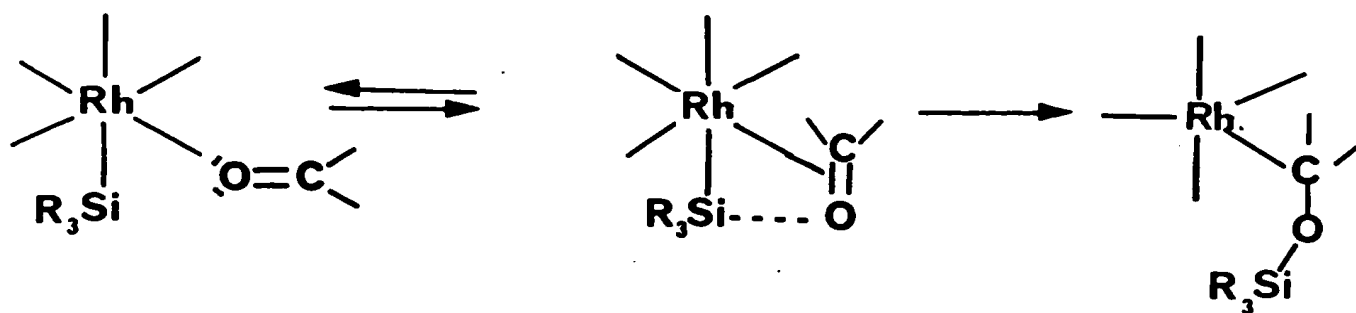
Catalyseur	Pression H ₂ Température	Pureté optique	Configuration absolue	Ref.
$[\text{Rh H}_2(-) \text{DIOP S}_2]^+ \text{ClO}_4^-$ (a)	1 atm. 20°C	8,6	R	(180)
Rh H ₂ (-) DIOP Cl S (b)	1 atm. 50°C	50,6	S	(14)



La grande différence entre les complexes neutre et cationique (rendement optique, configuration absolue, activité) nous semble indiquer un mode de complexation différent pour la cétones. Le rendement optique est nettement plus élevé pour le complexe neutre que pour le complexe cationique. Ceci peut traduire le fait que la complexation π du carbonyle (complexe neutre) implique une contrainte stérique plus importante que la complexation par les doublets libres (complexe cationique) ; cette complexation "en bout" rejette les substituants du carbonyle plus loin du centre métallique, les contraintes stériques seraient alors moins importantes.

Cependant, les analogies entre l'hydrogénation et l'hydrosilylation des cétones ne doivent pas être poussées trop loin. La preuve en est que c'est l'alcool S qui est obtenu avec un rendement optique de 50,6 % par hydrogénation de

l'acétophénone catalysée par RhCl(-)DIOP tandis que l'hydrosilylation catalysée par le même complexe donne, quel que soit le silane utilisé l'alcool de configuration R (voir chapitre II). Il est donc difficile de transposer les conclusions relatives à l'hydrogénation au cas de l'hydrosilylation. Nous ne pouvons conclure, quant au mode de complexation de la cétone. Mais, même si la complexation initiale a lieu par les doublets libres de l'oxygène, le transfert de l'atome de silicium pour donner l' α -silyloxyalkyl rhodium intermédiaire, implique une rotation de la cétone et la passage par une complexation π :



IV. ORIGINE DE L'INDUCTION ASYMETRIQUE

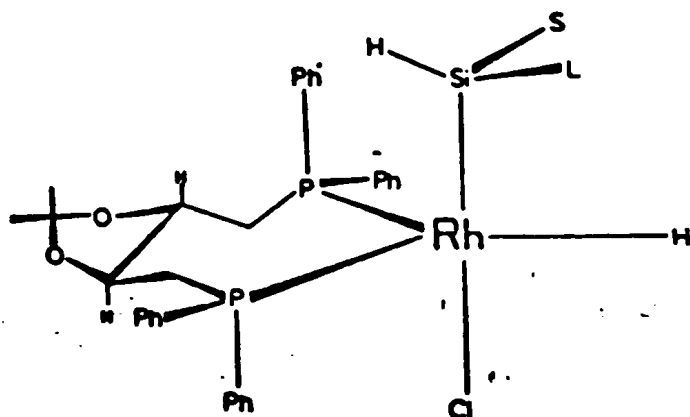
Plusieurs auteurs ont proposé un mécanisme pour l'induction de l'asymétrie dans les hydrosilylations des cétones catalysées par les complexes chiraux du rhodium. Le modèle proposé par CORRIU et MOREAU (10) permet la prévision de la stéréochimie au niveau de l'atome de silicium dans les hydrosilylations catalysées par les complexes rhodium-DIOP. Le modèle d'OJIMA (11) est basé sur les résultats des hydrosilylations de cétones par les complexes du rhodium comportant le ligand BMPP. Récemment, cet auteur a adapté ce modèle au cas des hydrosilylations des cétoesters catalysées par les complexes rhodium-DIOP (181).

GLASER (44) a repris les résultats publiés pour proposer un modèle permettant de prévoir à la fois la stéréochimie du carbone et du silicium.

Nous discuterons de la validité de ces modèles et de leurs aptitude à rendre compte de nos propres résultats.

1. Stéréochimie de l'atome de silicium

Les expériences de CORRIU et MOREAU (10) que nous avons rappelées dans le tableau XIV (entrées 1 et 2, page 69), avaient conduit ces auteurs à proposer un modèle permettant la prévision de la configuration absolue du silane. Ce schéma est basé sur des considérations d'ordre stérique. Il suggère que la configuration préférentielle de l'atome de silicium, dans les complexes 27 (ci-dessous), est celle dans laquelle les interactions stériques sont minimales compte tenu d'une stéréochimie particulière du complexe du rhodium avec la DIOP. Les auteurs postulent, en effet, que la présence de la DIOP impose une conformation du complexe dans laquelle l'un des phényles de chaque phosphore est en position quasi axiale (par rapport au plan moyen du cycle de chélation), l'autre se trouvant en position quasi équatoriale. Dans ce modèle, les interactions stériques imposent alors au silicium une configuration dans laquelle le petit substituant (S) se trouve du côté du phényle axial (l'hydrogène étant au préalable placé du côté de l'encombrement maximal). L représente le substituant le plus encombrant.



27

Ce modèle permet de prédire la configuration absolue du silane formé dans le cas où $L = \alpha \text{ Np}$ et $S = \text{Ph, Me ou Et}$. Cependant, on comprend mal la chute de la pureté optique mesurée dans les expériences (1, 2 et 4 tableau XIV) où l'on accentue la différence d'encombrement stérique entre L et S en remplaçant le phényle

par les groupements éthyle puis méthyle. De plus, le modèle est mis en défaut dans le cas des hydrosilylations effectuées ultérieurement par ces auteurs (99) avec le méthylphénylsilane puisque l'examen de la stéréochimie du complexe 28c (Schéma 33) montre que le phényle et le méthyle jouent respectivement les rôles de S et L (c'est-à-dire méthyle plus encombrant que phényle).

Le résultat de l'hydrosilylation que nous avons effectuée avec le phénylcyclohexylsilane (exp. 5 tableau XIV), ne peut non plus être interprété à l'aide de ce modèle puisqu'il conduirait à attribuer un encombrement du noyau phényle supérieur à celui du groupe cyclohexyle ; celui-ci semble, en effet, se placer du côté de l'encombrement maximal (formule 28e schéma 33) tel qu'il est défini dans ce modèle. Ces deux derniers résultats conduiraient alors à une séquence d'encombrement $Me > Ph > Cy$ qui nous paraît peu probable. Notons, cependant, que la faible pureté optique du cyclohexyl α -naphtylphénylsilane (exp. 6 tableau XIV) peut être comprise, dans le cadre de ce modèle, en considérant que les groupes α -naphtyle et cyclohexyle ont des encombrements stériques sensiblement identiques.

Le modèle de GLASER, qui suppose une conformation légèrement différente pour la DIOP, n'est pas fondamentalement différent de celui de CORRIU. Dans ces modèles la DIOP est supposée diapicale ; la structure du complexe $[IrCOD (+) DIOP]^+ ClO_4^-$ montre qu'elle se trouve plus probablement en position apicale-équatoriale. En outre, ces schémas ne peuvent être qu'approchés puisqu'ils ne tiennent pas compte de l'influence de la cétone. Il est vrai que celle-ci n'est pas déterminante puisque la configuration du silane final ne dépend pas de la cétone utilisée. Cependant, le fait que la pureté optique varie selon la cétone choisie indique que tout ne se joue pas au niveau de l'équilibre entre les complexes 27 et 27' mais plutôt en fonction des concentrations et réactivités relatives des complexes 28 et 28' formés par la complexation de la cétone (voir schéma 12 p. Ces intermédiaires existent sous plusieurs configuration selon la face de

complexation de la cétone et selon l'arrangement des différents ligands autour du métal.

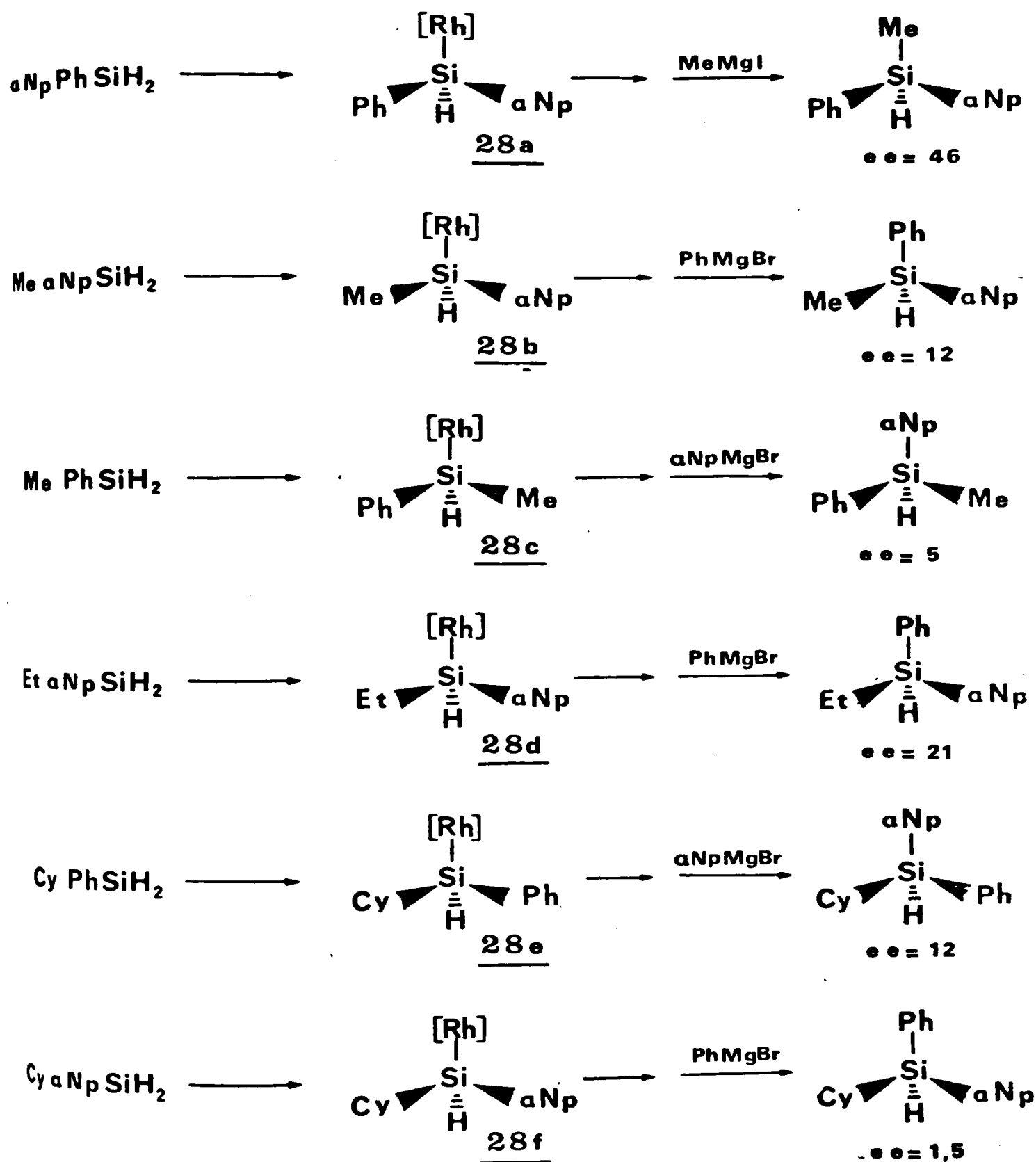
La présence de la cétone dans la sphère de coordination au rhodium modifie les encombrements stériques autour du silicium. Les stabilités relatives des complexes 28 et 28' peuvent donc être légèrement différentes de celles des complexes 27 et 27' (Schéma 12) ce qui expliquerait les variations de pureté optique du silane selon le choix de la cétone hydrosilylée.

Les résultats du tableau XIV, repris dans le schéma 33 ne peuvent pas non plus être interprétés uniquement sur la base d'interactions électroniques dues aux substituants aromatiques. Dans les complexes 28b, 28d, 28e et 28f, le noyau aromatique se place de préférence à droite (dans la représentation choisie) ceci peut traduire un encombrement plus important des groupes aromatiques ou une interaction électronique. Cette dernière pourrait être une répulsion causée par un groupement placé dans la partie gauche ou une interaction attractive avec un groupe se trouvant à droite.

Le cas du complexe 28a pourrait encore rentrer dans cette classification si l'on considère que l'interaction électronique est plus forte avec le noyau naphthyle qu'avec le phényle mais la compétition entre les deux groupes devrait entraîner une diminution de la pureté optique contrairement à ce qui est observé (Tableau XXV).

De plus, la formation préférentielle du complexe 28c n'est pas compatible avec cette interprétation. Cet exemple, qui ne peut être interprété ni par les effets stériques, ni par des interactions électroniques, démontre la difficulté de l'élaboration d'un modèle général de l'induction asymétrique au niveau du silicium.

Schéma 33 : Configuration du silicium dans les complexes intermédiaires formés au cours d'hydrosilylations de la pentanone-3 catalysées par Rh Cl (+) DIOP . (voir tableau XIV).



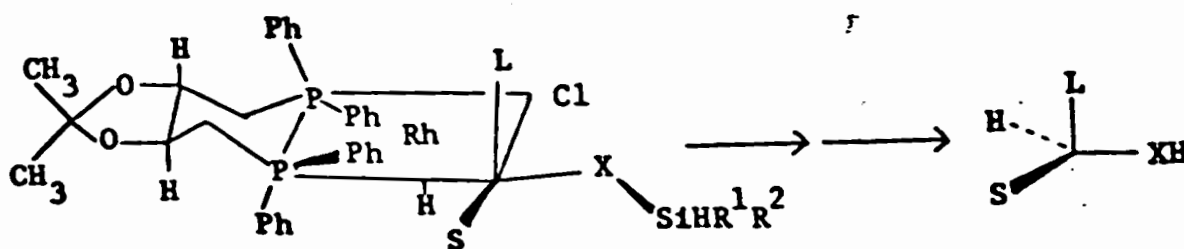
[Rh] = (+) DIOP Rh(H)Cl(Et₂CO)

Cy = cyclohexyle

2. Induction asymétrique au niveau du carbone

Dans les mécanismes d'inductions asymétriques que propose OJIMA (11) (181), les α -silyloxyalkylrhodium intermédiaires jouent un rôle prépondérant. Ce modèle est, en effet, basé sur le concept du "product development control" (183) ; l'induction asymétrique serait produite lors de l'insertion du carbonyle de l'acétone dans la liaison silicium-rhodium. Les règles de prévision de la configuration absolue de l'alcool sont basées sur l'examen des configurations préférentielles du carbone dans les complexes 111 (complexes avec la (S) BMPP) en fonction des tailles relatives des substituants L, S de la cétone et du groupe silyloxy.

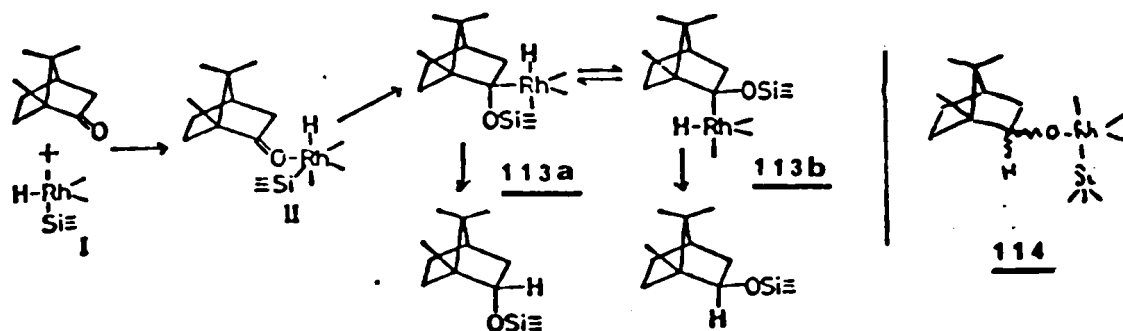
OJIMA propose une séquence d'encombrements de ces groupes qui lui permet de prévoir la configuration de l'alcool par des règles plus ou moins empiriques. Il faut noter qu'OJIMA invoque la possibilité d'effets électroniques des noyaux aromatiques du silane de la cétone ou de la phosphine pour justifier certaines anomalies dans cette séquence. Dans les hydrosilylations de cétones aliphatiques la séquence est modifiée pour tenir compte de l'absence d'effets électroniques (11). OJIMA affirme que ce type de modèle est également valide dans le cas des hydrosilylations avec le complexe $[\text{RhCl}(+)\text{DIOP}]$:



Il semble, en outre, qu'OJIMA suppose un contrôle thermodynamique de la stéréochimie des α -silyloxyalkyl rhodium intermédiaires. Cela ressort, en particulier, du mécanisme proposé pour rendre compte de la stéréosélectivité des hydrosilylations de cétones terpéniques (175) (184). Dans cette réaction, il est, en effet, suggéré que les deux complexes diastéréoisomères 113a et 113b sont en équilibre et la stéréochimie du produit final est dictée par leurs sta-

bilités relatives. OJIMA fait également appel à des considérations thermodynamiques pour exclure la formation des alcoxyrhodium 114 qui résulteraient d'un transfert initial de l'hydrogène (175) (Schéma 34).

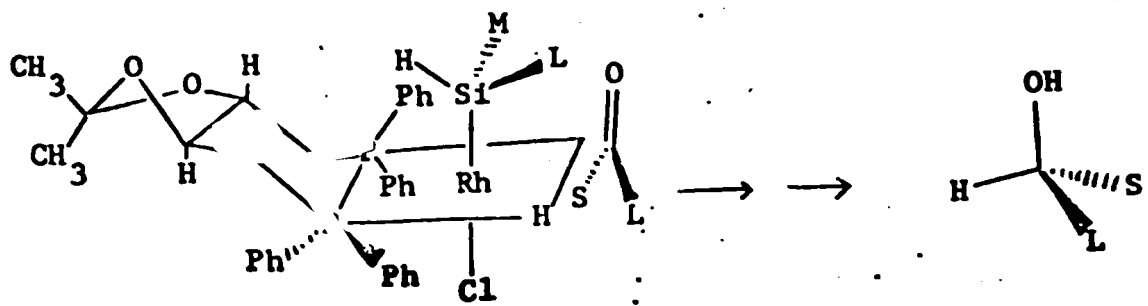
Schéma 34 (Référence 175)



Un mécanisme différent a été proposé par GLASER (44) pour justifier l'induction asymétrique dans les hydrosilylations catalysées par les complexes Rh Cl(-) DIOP. Ce schéma repose sur une conception différente de celui d'OJIMA puisqu'il suppose un contrôle stérique de l'approche du substrat comme étape déterminante de l'induction asymétrique ("Steric approach control" (185))

On peut reprocher à ce modèle de postuler à priori la similarité des complexes mis en jeu dans l'hydrogénation des oléfines (et des cétones) et l'hydrosilylation des cétones. Nous avons fait remarquer que les stéréochimies des deux réactions sont très différentes dans le cas des réductions de l'acétophénone.

Par ailleurs, dans ce modèle la DIOP est supposée être en position diéquatoriale contrairement à ce qui a été démontré pour $[\text{Ir COD DIOP}]^+ \text{ClO}_4^-$ (178).



GLASER admet que son modèle n'est qu'une première approximation puisqu'il ne tient pas compte d'effets polaires ni de la participation de groupes fonctionnels du substrat comme ligands supplémentaires.

Ce schéma paraît donc peu plausible, en particulier, en raison des hypothèses trop arbitraires concernant la stéréochimie du complexe intermédiaire. Comme le fait remarquer OJIMA (181), de faibles modifications de la structure de complexe conduiraient à inverser toutes les prévisions de GLASER. Cependant, l'idée du contrôle stérique de l'approche du substrat nous paraît à retenir. En effet, seul un mécanisme dans lequel le substrat joue un rôle important dans l'induction asymétrique nous paraît apte à expliquer nos résultats.

En particulier, le fait que le rendement optique varie avec l'aptitude de la cétone à donner lieu à des interactions de type de transfert de charge (chapitres II et III) indique qu'au moment où se produit l'induction asymétrique le substrat est encore sous forme cétonique.

Après transfert du silicium, c'est-à-dire, dans les complexes 111 et 112, les noyaux aromatiques provenant de la cétone, ne sont plus suffisamment appauvris en électrons pour pouvoir donner lieu à une interaction de transfert de charge. Ils n'interviendraient plus alors que par leur encombrement purement stérique et l'on ne pourrait expliquer les variations du rendement optique des acétophénone parasubstituées par CH_3O et CF_3 . Au contraire, si l'induction asymétrique est due au choix de la face complexée comme dans le modèle de GLASER, il est très probable que la possibilité d'interactions électroniques diverses au niveau du substrat, soit un facteur important.

Nous pensons donc qu'il est plus raisonnable de conclure que l'étape déterminante pour l'induction asymétrique dans l'hydrosilylation asymétrique des cétones est l'étape de complexation du substrat ("steric control approach").

CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Ce travail permet de mieux connaître la réaction d'hydrosilylation catalysée par les complexes solubles et insolubilisés du rhodium. L'influence de nombreux facteurs sur le cours stérique de l'hydrosilylation asymétrique a été mise en évidence ; bien qu'il ne soit pas toujours possible d'interpréter les variations observées, nos résultats permettent de définir des conditions optimisées pour l'obtention des rendements optiques élevés.

L'étude du système a permis de préciser certaines étapes du cycle catalytique en mettant en évidence des complexes intermédiaires jusqu'à présent postulés. Nous avons montré qu'une grande variété de ligands chiraux peut être utilisée pour l'élaboration de catalyseurs d'hydrosilylation. Toutefois, les meilleurs résultats en synthèse asymétrique sont obtenus avec le ligand DIOP.

La structure du silane utilisé comme réactif apparaît extrêmement importante à plusieurs titres : réactivité chimique, sélectivité de la réduction, stéréochimie et efficacité de la synthèse asymétrique. Nous avons définis quelques critères d'obtention d'un réactif efficace à ce triple point de vue.

Ce travail a montré que les facteurs stériques couramment invoqués pour l'interprétation de la stéréochimie de réactions asymétriques ne peuvent rendre compte de tous les résultats expérimentaux. L'intervention de facteurs électro-
niques est apparue à plusieurs reprises. La discussion des résultats et la confir-

mation de nos hypothèses sont, cependant, rendues délicates par le fait qu'il y a constamment superposition des effets stériques et électroniques qui, de plus, peuvent jouer de façon contradictoire au cours des différentes étapes permettant l'induction asymétrique. Nos résultats sont, selon nous, en faveur d'un mécanisme de l'induction asymétrique lié au contrôle stérique de l'approche du substrat. Nous nous gardons, cependant, de proposer un modèle général susceptible de rendre compte des résultats obtenus. Un tel modèle aurait en effet, un caractère trop spéculatif en l'état actuel des connaissances, en particulier, en ce qui concerne la géométrie des complexes catalytiques intermédiaires.

Il nous a paru plus intéressant d'examiner l'utilité synthétique de la réaction d'hydrosilylation à des composés carbonylés polyfonctionnels divers. Cette étude démontre la bonne sélectivité de cette méthode de réduction pour les composés cétoniques et aldéhydiques en présence de fonctions (esters, halogénés,...) sensibles à d'autres agents réducteurs classiques. Les conditions douces et neutres de la réaction en sont un avantage important.

En ce qui concerne la synthèse asymétrique d'alcools chiraux, l'hydrosilylation catalytique apparaît comme une méthode intéressante qui vient compléter utilement l'arsenal mis à la disposition du chimiste dans ce domaine, mais avec les avantages propres à la catalyse asymétrique (que l'on ne retrouve guère que dans le cas de l'hydrogénation). L'hydrosilylation asymétrique semble, en effet, supérieure à d'autres méthodes classiques dans certains cas. Citons à titre d'exemple, celui des cétones aliphatiques (cf références (3) (208) (209)) ou celui des benzophénones (cf références (92) (93) (118) (119)).

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

I. APPAREILLAGE ET TECHNIQUES GENERALES

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER R-32 90 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm mesurés par rapport au TMS (référence interne). Les spectres sont décrits en utilisant les abréviations suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = massif.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrographe PERKIN-ELMER 257, sur les liquides purs ou dans le nujol pour les solides, entre lamelles de KBr. Seuls les spectres des produits nouveaux sont décrits. Dans tous les autres cas, ils sont en accord avec les structures attendues. (δ = déformation)

Les spectres de RPE ont été enregistrés à l'aide d'un appareil BRUCKER ER 42 avec température variable et accumulateur de spectres.

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à l'aide d'un polarimètre automatique PERKIN-ELMER 141 avec des cuves thermostatées de 1 dm ou 0,1 dm.

Les analyses de chromatographie en phase vapeur ont été réalisées sur des chromatographes CARLO ERBA Fractovap GI à détecteur à ionisation de flamme. Les intégrations des signaux sont effectuées soit par triangulation soit à l'aide d'un intégrateur numérique LTT 2101.

Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante RIECHERT.

Pour les réactions devant être effectuées en atmosphère inerte, nous avons utilisé des tubes de Schlenk munis de bouchons septum permettant l'injection de réactifs à l'aide de seringues à verrou de sûreté. Les appareils sont purgés de l'air par mise en communication alternativement avec la ligne d'azote (Azote purifié R ou U Air Liquide) ou avec la ligne de vide (≈ 1 mm Hg) d'une rampe à vide. La même technique est utilisée pour le dégazage des réactifs.

II. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS CARBONYLES (SUBSTRATS)

1. α -énone

* Méthyl-3 cyclohexène-2 one ($C_7H_{10}O$, M = 110,16)

Elle est préparée selon CRONYN et al. (191) par condensation du formaldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle.

Rendement : 57 %

Eb : 86-88°/18 mm Hg (litt. (191) : 88-90°/18 mmHg)

2. Cétones α -halogénées

Les cétones α -bromées sont obtenues, selon les modes opératoires décrits par BRETTE et SPASSKY (152), par bromation des cétones correspondantes.

* Bromo-1 méthyl-3 butanone-2 (C_5H_9BrO , M = 165)

Rendement : 46 %

Eb : 60-62°/15 mm Hg (litt.(152) : 89°/65 mm Hg)

* Bromo-1 diméthyl-3,3 butanone-2 ($C_6H_{11}BrO$, M = 179)

Rendement : 72 %

Eb : 65-70°/11 mm Hg (litt.(152) : 75°/15 mm Hg)

* α -bromo acétophénone (C_8H_7BrO , M = 199)

Rendement : 66 %

PF = 49°C (litt.(152) : PF = 49-51°C)

* la chloro-1 heptanone-2 nous a été fournie par BARRY (154).

3. α -cétols

Les α -cétols sont préparés par action du formiate de potassium sec sur la bromo-cétone dans le méthanol absolu selon GUETTE et SPASSKY (152)

* Méthyl-3 hydroxy-1 butanone-2 ($C_5H_{10}O_2$, M = 102)

Rendement : 70 %

Eb : 50-51°/13 mm Hg (litt. (152) : 76°/43 mm Hg)

* Diméthyl-3,3 hydroxy-1 butanone-2 ($C_6H_{12}O_2$, M = 116)

Rendement : 69 %

Eb : 49°/11 mm Hg (litt.(152) : 52-53°/12 mm Hg)

* α -hydroxy acétophénone ($C_8H_8O_2$, M = 136)

Rendement : 49 %

PF = 88°C (litt. : 89,5-90,5°C anhydre ; 73-74°C hydrate (210)).

4. Esters des α -cétols

a. Les acétates sont obtenus par estérification des cétols par le chlorure d'acétyle en présence de pyridine dans l'éther : à 60 mMoles de cétol et 70 mMole de pyridine dans 40 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte le chlorure d'acétyle dissout dans 40 ml d'éther et on porte à reflux pendant 1 heure. On verse dans 100 ml d'eau. La phase organique, lavée à l'eau à neutralité et séchée sur Na_2SO_4 , est concentrée. Le résidu est distillé ou recristallisé.

* Acétoxy-1 méthyl-3 butanone-2 ($C_7H_{12}O_3$, M = 144)

Rendement : 54 %

Eb : 81°/15 mm Hg

* α -acétoxy acétophénone ($C_{10}H_{10}O_3$, M = 178)

Rendement : 88 %

PF = 48°C (litt. (206) : 49°C)

* Acétoxy-1 diméthyl-3,3 butanone-2 ($C_8H_{14}O_3$, M = 158)

Rendement : 85 %

Eb : 98°/27 mm Hg

b. Les benzoates (à l'exception de l' α -(dinitro-3,5 benzoyloxy) acétophénone)

sont préparés par action du benzoate de sodium anhydre sur la bromocétone (ou la chlorocétone) dans le DMF absolu :

30 mMoles de cétone halogénée et 30 mMoles de benzoate de sodium sont agités dans 25 ml de DMF anhydre pendant 4 heures. Le DMF est évaporé sous vide (2 mm Hg).

Le résidu repris à l'éther est lavé à l'eau, les lavages étant réextraits à l'éther. Les phases organiques jointes sont séchées et concentrées. Le résidu est distillé ou recristallisé.

* Benzoyloxy-1 diméthyl-3,3 butanone ($C_{13}H_{16}O_3$, M = 220)

Rendement : 80 %

PF = 83-84,5°C (hexane - éther 50/50)

* Benzoyloxy-1 heptanone-2 ($C_{14}H_{18}O_3$, M = 234)

Rendement : 46 % (à partir de la cétone chlorée)

Eb : 180°/25 mm Hg

RMN (CCl_4) : t $\delta = 0,89$ (3H) (J = 5Hz) : CH_3-
m $\delta = 1,1$ à $1,8$ (6H) : $-(CH_2)_3$
t $\delta = 2,39$ (2H) (J = 7,5Hz) : $-CH_2-CH_2CO$
s $\delta = 4,73$ (2H) : $COCH_2OCO$
dd $\delta = 8,2$ (2H) ($J_{OM} = 7Hz$, $J_{OP} = 1,5Hz$) : protons ortho
m $\delta = 7,3$ à $7,6$ (3H) : protons méta et para.

IR (liq.pur) ν C=O : benzoate et cétone confondus en une bande large à 1715 cm^{-1} .

* α -benzoyloxy acétophénone ($C_{15}H_{12}O_3$, M = 240)

Rendement : 81 %

PF = 120-120,5°C (Hexane-éther 50/50) (litt. (206) PF = 119-120°C)

* α -(dinitro-3,5 benzoyloxy) acétophénone ($C_{15}H_{10}N_2O_7$, M = 330)

A la solution de 6,4 g de chlorure de dinitro-3,5 benzoyle dans 50 ml de pyridine sèche, on ajoute 3,8 g d' α -hydroxy acétophénone et on agite pendant 7 heures à 20°C. On verse dans 300 ml de solution à 5 % de bicarbonate de sodium dans l'eau. Le précipité est essoré, lavé par $NaHCO_3$ à 5 % puis à l'eau et séché au dessiccateur sur P_2O_5 sous 15 mm Hg.

Rendement : 78 %

PF = 138-139°C

RMN ($CDCl_3$) : d δ = 5,72 (2H) (J = 1,5Hz) : $COCH_2OCO$
m δ = 7,4 à 8,1 (5H) : aromatiques ($PhCOCH_2$)
2s δ = 9,21 et 9,23 (3H) : aromatiques (dinitrobenzoyl)

5. Dicétones

* Allyl-2 méthyl-2 cyclopentane dione-1,3 (76, $C_9H_{12}O_2$, M = 152)

Ce composé est préparé par allylation de la méthyl-2 cyclopentane dione-1,3 par le bromure d'allyle selon NEWMAN et MANHART (207)

Rendement : 38 % après purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/éther : 50/50)

* Oxo-3 butyl-2 méthyl-2 cyclopentane dione-1,4 (78, $C_{10}H_{14}O_3$, M = 182)

Selon HAJOS et PARRISH (192) par condensation en milieu aqueux de la butanone et de la méthyl-2 cyclopentane dione.

Rendement : 78 %

Eb : 90-92°/0,05 mm Hg (litt. (192) Eb : 100-109°/0,08-1 mm Hg)

* Diméthyl-2,3 cyclopentène-2 dione-1,4 (71b, $C_7H_8O_2$, M = 124)

Synthétisée selon VANDEWALLE et MADELEYN (164)

Rendement : 62 %

PF = 47,5°C (litt.(164) : 47-48°C)

* Allyl-2 méthyl-3 cyclopentène-2 dione-1,4 (71d, $C_9H_{10}O_2$, M = 150)

Préparée suivant la même voie de synthèse (164)

Rendement : 68 % (après chromatographie sur colonne de silice,
éluant : Hexane/acétate d'éthyle 96/4).

* n-hexyl-2 méthyl-3 cyclopentène-2 dione-1,4 (71c, $C_{12}H_{18}O_2$, M = 194)

On obtient ce produit de la même façon avec un rendement de 30 %

6. Cétones aromatiques

Les acétophénones et benzophénones substituées que nous avons utilisées sont disponibles commercialement, à l'exception des cétones trifluorométhylées.

La trifluorométhyl-4 acétophénone est préparée selon NOVOTNY, COLLINS et STARKS (193). Le magnésien du trifluorométhyl-4 chlorobenzène est préparé dans l'éther par entraînement par le magnésien du bromure d'éthyle, puis traité par l'acétaldéhyde. On obtient :

* le (trifluorométhyl-4 phényl)-1 éthanol ($C_9H_9F_3O$, M = 190)

Rendement : 42 %

Eb : 96-8°/14 mm Hg (litt.(193) Eb : 106-7°/18 mm Hg)

Cet alcool est oxydé ($Na_2Cr_2O_7$ /acide acétique) en :

* trifluorométhyl-4 acétophénone ($C_9H_7F_3O$, M = 188)

Rendement : 71 % (après recristallisation dans l'hexane)

PF = 30°C (litt.(193) PF = 30-1°C)

Nous avons préparé la trifluorométhyl-4 benzophénone en suivant le mode opératoire de CAPILLON (93) sauf en ce qui concerne la préparation du magnésien du trifluorométhyl-4 chlorobenzène pour lequel nous avons repris la technique citée plus haut. Nous obtenons :

* le trifluorométhyl-4 benzhydrol ($C_{14}H_{11}F_3O$, M = 252)

Rendement 39 %

Eb : 135-40°/1,2-1,5 mm Hg (litt.(93) : 122-123°/0,4-0,45 mm Hg)

L'oxydation par CrO_3 / Pyridine conduit à

* la trifluorométhyl-4 benzophénone ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$, M = 250)

Rendement : 82 %

PF = 116°C (après recristallisation dans l'éthanol aqueux)
(litt.(93) PF = 116-8°C).

III. AUTRES SUBSTRATS : ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES

* Diméthyl-3,3 triméthylsilyloxy-2 butène-1 ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{OSi}$, M = 172)

Le produit est préparé par action du chltriméthylsilane dans le DMF au reflux sur la diméthyl-3,3 butanone-2 en présence de triéthylamine suivie d'un traitement aqueux et distillation à la colonne à bande tournante selon STORK et HUDRLIK (149a). Une deuxième distillation est nécessaire pour éliminer totalement la cétone.

Rendement : 25 %

Eb : 139° (litt.(149b) : 140-142°)

* Triméthylsilyloxy styrène ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OSi}$, M = 192)

Même méthode

Rendement : 20 %

Eb : 99°/16 mm Hg (litt.(149a) : 89-90/12 mm Hg)

* Diphénylsilyloxy styrène ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OSi}$, M = 302)

L'action du diphénylchlorosilane sur l'acétophénone pendant 24 heures au reflux du DMF permet probablement de former le produit mais, lors du traitement aqueux l'hydrolyse de la fonction Si-H est complète.

Le système catalytique $\text{PdCl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ préconisé par NAGAI (194) pour la préparation des éthers d'énol silyliques des monohydrosilanes conduit dans le cas du diphénylsilane à un couplage de ce dernier en tétraphényldisilane.

IV. SYNTHÈSE DES SILANES

1. Trialcoxysilanes

* Triéthoxysilane ($C_6H_{15}O_3Si$, M = 164)

Préparé par éthanolyse du trichlorosilane dans le benzène selon HAVILL, JOFFE et POST (195).

1,8 Moles d'éthanol sont additionnées goutte à goutte à la solution de trichlorosilane (0,6M) dans 180 ml de benzène sec maintenue vers 0°C. On laisse sous agitation pendant 1/2 heure à 0°C. On distille sous pression atmosphérique pour obtenir 51,1 g de triéthoxysilane.

Rendement : 52 %

Eb : 130-132°/760 mm Hg (litt.(195) : 128-135°/760 mm Hg)

* Phényltriméthoxysilane ($C_9H_{14}O_3Si$, M = 198)

400 g (1,89M) de phényltrichlorosilane sont dissous dans 750 ml d'éther. On ajoute assez rapidement 500 ml de méthanol en maintenant à 0°C (bain de glace). Après une nuit à 20°C, on chasse les solvants. La distillation donne 356 g de produit. (Le produit brut est, toutefois, suffisamment pur pour être utilisé sans distillation).

Rendement : 95 %

Eb : 111°/26 mm Hg (litt.(196) : 103°/20 mm Hg)

* Naphtyl-1 triéthoxysilane ($C_{16}H_{22}O_3Si$, M = 290)

La solution de bromure de naphtyl magnésium dans un mélange d'éther-benzène (2/1) préparée à partir de 343 g de bromo-1 naphtalène) est additionnée sous azote à la solution de tétraéthoxysilane (350 g dans 500 ml d'éther). On porte au reflux 4 heures puis on laisse sous agitation à 20°C pendant 80 heures. A défaut de pouvoir filtrer les sels minéraux, on concentre et on décante. Le surnageant est distillé sous 2 mm Hg pour donner 143 g de produit.

Rendement : 30 %

(litt.(196) : 220-230°/18 mm Hg)
Eb : 150°/2 mm Hg

(N.B. Le faible rendement est dû au fait que les sels minéraux retiennent beaucoup de produit). Il faut donc préférer un traitement aqueux comme ci-dessous.

2. Silanes disubstitués

Les diarylsilanes et dialkylsilanes symétriques sont préparés par action du réactif de Grignard approprié (2 Moles) sur le tétraéthoxysilane (1 Mole) dans l'éther (méthode B).

Les phénylaryl (ou alkyl) silanes sont obtenus par action d'un magnésien (1 Mole) sur le phényltriméthoxysilane (1 Mole) dans l'éther (méthode A) ou sur le phénylsilane dans le THF (méthode E) (voir schéma 11).

Les naphtylaryl (ou alkyl) silanes sont obtenus, de façon analogue, par traitement du naphtyltriéthoxysilane par le magnésien approprié dans l'éther. Les rendements sont calculées par rapport au produit silylé de départ ((EtO)₄Si, (PhSi(OMe)₃, α -NpSi(OEt)₃ ou PhSiH₃).

* Diphénylsilane (C₁₂H₁₂Si, M = 184)

Ce produit est disponible commercialement, mais il nous a semblé plus avantageux de le préparer à partir du diphényldichlorosilane par réduction par l'hydrure d'aluminium et lithium d'après BENKERER, LANDESMAN et FORSTER (197).

Le dichlorodiphénylsilane (150 g = 0,593M) est additionné goutte à goutte à la suspension de LiAlH₄ (16 g excès 40 %) dans 400 ml d'éther anhydre (1/2 heure de façon à maintenir un léger reflux). Après addition, on porte au reflux pendant 3 heures, puis, on laisse reposer une nuit. On traite à 0°C par 50 ml d'acétate d'éthyle goutte à goutte en agitant, puis par 200ml d'HCl 10 % et enfin par 50 ml d'HCl pur (d = 1,18). La phase organique est décantée rapidement et lavée à l'eau à neutralité. Les phases aqueuses sont réextraites à l'éther. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, concentrées et distillées pour donner 101,5 g de

diphénylsilane.

Rendement 97 %

Eb : 86°/1,3 mm Hg (litt.(197) : 75-76°/0,5 mm Hg)

* Naphtyl-1-phénylsilane (C₁₆H₁₄Si, M = 234)

Le bromure de naphtyl-1 magnésium (préparé à partir de 310 g (1,5M) de bromo-1 naphtalène) dans un mélange de 900 ml d'éther et 500 ml de benzène est additionné sous azote à l'aide d'une canule à la solution de phényl triméthoxysilane (300 g = 1,5M) dans 500 ml d'éther (addition en 4 heures environ). On chauffe au reflux pendant 14 heures. Après refroidissement, on filtre les sels minéraux. Le filtrat est additionné goutte à goutte sous azote à la suspension de LiAlH₄ dans l'éther (34 g dans 600 ml (excès 20 %)). On porte au reflux 20 heures, puis on refroidit à 0°C avant de traiter avec précaution par 150 ml d'acétate d'éthyle, puis 200 ml d'eau et enfin 1 litre de HCl 10 %. On lave la phase organique à neutralité puis on sèche et on concentre pour obtenir le produit brut qui est distillé.

Rendement : 60 %

Eb : 130-140°/0,5 mm Hg (litt.(90) : 197°/18 mm Hg)

RMN et IR : spectres en accord avec la structure.

De façon analogue, sont préparés les silanes suivants :

* Mésitylphénylsilane (C₁₅H₁₈Si, M = 226)

Rendement : 61,9 % (à partir de 17,4 g de phényltriméthoxysilane)

Eb : 126-130°/0,8-1 mm Hg

RMN (CCl₄) : s δ = 2,24 (3H) : CH₃ para (mésityle)
s δ = 2,40 (6H) : 2 CH₃ ortho (mésityle)
s δ = 5,98 (2H) : SiH₂
s δ = 6,98 (2H) : 2 H aromatiques (mésityle)
m δ = 7,15 à 7,55 (5H) : aromatiques (phényle)

IR (liq.pur) √ Si-H : 2180 cm⁻¹
√ Si-Phényl : 1435 cm⁻¹ et 1130 cm⁻¹
√ Si-Mésityle : 1385 cm⁻¹ et 1090 cm⁻¹ (?)
δ Si-H₂ : 980 et 860 (ou 870) cm⁻¹

Analyse : Calculé pour $C_{15}H_{18}Si$ C = 79,58 % H = 8,01 %
 Trouvé C = 79,22 % H = 8,05 %

* Phényl tolyl-2 silane ($C_{13}H_{14}Si$, M = 198)

Le dérivé lithien est préparé à partir du chloro-2 toluène dans l'éther et additionné "via canula" sous azote à la solution de phényl triméthoxysilane dans l'éther. Après addition, on agite 20 heures à 25°C. La réduction et le traitement selon le mode opératoire général permettent d'isoler 12 g de phényl tolyl-2 silane après distillation.

Rendement : 23,6 %

Eb : 175-180°/0,1 mm Hg

RMN (CCl_4) : s δ = 2,33 (3H) : \underline{CH}_3
 s δ = 4,95 (2H) : $\underline{Si-H}_2$
 m δ = 6,9 à 7,7 (9H) : aromatiques

IR (liq.pur) ν_{Si-H} : 2160 cm^{-1} ν_{Si-Ph} : 1435 et 1025 cm^{-1}
 δ_{SiH_2} : 950 et 860 cm^{-1} $\nu_{Si-O.Tol}$: 1040 (?) cm^{-1}

* Phényl(tolyl-3)silane ($C_{13}H_{14}Si$, M = 198)

Le réactif de Grignard est préparé à partir de 27 g de chloro-3 toluène dans 80 ml de THF (rendement : 82 %). La solution du magnésien est ajoutée goutte à goutte (1 heure) à 34,5 g de phényltriméthoxysilane. On porte au reflux pendant 20 heures. La réduction et le traitement sont effectués de la même façon que pour la préparation de l' α -naphtylphénylsilane.

Rendement : 46 %

Eb : 103°C/1 mm Hg

RMN (CCl_4) : s δ = 2,29 (3H) : \underline{CH}_3
 s δ = 4,93 (2H) : $\underline{Si-H}_2$
 m δ = 7 à 7,7 (9H) : aromatiques

IR (liq.pur) ν_{Si-H} : 2170 cm^{-1}
 ν_{Si-Ph} : 1435 et 1135 cm^{-1}
 $\nu_{Si-Tolyl}$: 1125 cm^{-1}
 δ_{SiH_2} : 950 et 860 cm^{-1}
 δ_{ArH} (monosubstitué) : 720 cm^{-1} et métadisubstitué : 765 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour $C_{13}H_{14}Si$ C = 78,72 % H = 7,11
 Trouvé C = 76,65 % H = 6,96 %

* Cyclohexyl phénylsilane ($C_{12}H_{13}Si$, M = 190)

A 30,4 g (0,2 Mole) de phényltriéthoxysilane dans 250 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte 170 ml de solution étherée (1,15M) de bromure de cyclohexylmagnésien. On porte au reflux 20 heures après addition, filtre les sels minéraux et additionne le filtrat lentement à une suspension de 7,6 g d'hydrure de lithium et d'aluminium. Après 20 heures au reflux, l'excès d'hydrure est détruit par 50 ml d'acétate d'éthyle ; on ajoute 15 ml d'eau puis, après 30 minutes d'agitation, on sèche sur Na_2SO_4 , filtre, concentre le filtrat et distille le résidu sous vide.

Rendement : 66,5 %

Eb : 89°/1,4 mm Hg (litt. (89) : 135°/20 mm Hg)

* Cyclohexyl α -naphtylsilane ($C_{16}H_{20}Si$, M = 240)

Ce produit est obtenu par un mode opératoire analogue au précédent à partir de 65,5 g (0,225 Mole) d' α -naphtyl triéthoxysilane (Il est accompagné d'une quantité importante d' α -naphtylsilane. Ce qui indique une substitution très incomplète).

Rendement : 17 %

Eb : 133-134°/0,08 mm Hg

RMN (CCl_4) : m δ = 1,0 à 2,1 (11H) : cyclohexyle)
 s δ = 4,47 (2H) : Si-H₂
 m δ = 7,2 à 8,2 (7H) : aromatiques (naphtyle)

IR (liq.pur) ν Si-H : 2160 cm^{-1} δ SiH₂ : 950 et 855 cm^{-1}
 ν Si-Ph: 1435 et 1130 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour $C_{16}H_{20}Si$ C = 79,19 % H = 8,38 %
 Trouvé C = 80,15 % H = 8,35 %

* Naphtyl-1 tolyl-3 silane ($C_{17}H_{16}Si$, M = 248)

Ce produit est obtenu de façon similaire par action de 0,174 Mole de chlorure de tolyl-3 magnésium dans 125 ml de THF sur 50,5 g (0,174 Mole) de naphtyl-1 triéthoxysilane.

Rendement : 29 %

Eb : 176-180°/1 mm Hg

RMN (CCl₄) : s δ = 2,22 (3H) : CH₃
s δ = 5,17 (2H) : SiH₂
m δ = 6,9 à 7,52 (7H) : aromatiques
m δ = 7,5 à 8,1 (4H) : aromatiques

IR (liq. pur) : ν Si-H : 2160 cm⁻¹ ν Si-m.Tol : 1035 (?) cm⁻¹
 ν SiH₂ : 955, 885 et 860 cm⁻¹

Analyse : Calculé pour C₁₇H₁₆Si C = 82,20 % ; H = 6,49 %
Trouvé C = 82,05 % ; H = 6,60 %

* (Méthoxy-4 phényl) phénylsilane (C₁₃H₁₄O₂Si, M = 214)

Le magnésien du bromoanisole (45 g, 0,24 Mole) est préparé dans 200 ml de THF sec puis, on ajoute rapidement le phénylsilane (26 g, 0,24 Mole) dissout dans 50 ml de THF. On agite à 20°C pendant 18 heures puis on porte au reflux 1 heure, on refroidit dans un bain de glace-sel avant d'hydrolyser en coulant lentement 250 ml d'acide chlorhydrique à 5 % (v/v). Les phases aqueuses sont lavées à l'éther (4 fois) ; les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et concentrées. Le résidu (42,6 g) est recristallisé dans 50 ml de méthanol.

Rendement : 51,5 %

PF = 45°C (litt.(87) PF = 45-7°C/méthanol)

* (Trifluorométhyl-4 phényl) phénylsilane (C₁₃H₁₁F₃Si, M = 252)

Après addition du phénylsilane (16,6 g dans 80 ml de THF) au magnésien (préparé dans 130 ml de THF sec à partir de 30,9 g de trifluorométhyl-4 bromobenzène). Le mélange réactionnel est agité pendant 60 h à 20°C puis traité comme précédemment.

Rendement : 50 %

Eb = 94-100°C/1,5-2,5 mm Hg

RMN (CCl₄) : s δ = 4,87 (2H) : SiH₂
m δ = 7,1 à 7,7 (9H) : aromatiques

(on distingue le motif caractéristique d'un phényle lié à ArSi et un système "AB" dû à un phényle paradisubstitué)

IR (liq.pur) : ν Si-H : 2180 cm^{-1}
 ν Si-Ph: 1475 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} (?)
 ν Si-Ph. PCF_3 : 1400 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} (?)
 ν CF : 1340, 1190 et 1150 cm^{-1} (CF_3Ar)
 δ SiH₂ : 950, 870 cm^{-1}
 δ Ar-H (monosubstitué) : 725 cm^{-1} et paradisubstitué : 850 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour C₁₃H₁₁F₃Si C = 61,88 % H = 4,39 % Si = 11,13 %
 Trouvé C = 62,01 % H = 4,40 % Si = 11,08 %

*(Trifluorométhyl-3 phényl)phénylsilane (C₁₃H₁₁F₃Si , M = 252)

Ce produit est obtenu à partir du trifluoro méthyl-3 bromobenzène (0,2 Mole) de la même façon que son isomère parasubstitué

Rendement : 66 %

Eb : 96-7°/1 mm Hg

RMN (CCl₄) : s $\delta = 4,89$ (2H) : SiH₂
 m $\delta = 7,1$ à $7,7$ (8H) : aromatiques
 s $\delta = 7,8$ (1H) : H aromatique en 2

IR (liq.pur) ν SiH : 2180 cm^{-1}
 ν Si-Ph : 1470 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}
 ν Si- PmCF_3 : 1420 et 1090 cm^{-1}
 ν C-F : 1330, 1180 et 1140 cm^{-1} (ArCF_3)
 δ SiH₂ : 950 et 870 cm^{-1}
 δ Ar-H : (monosubstitué) 725 cm^{-1}
 (métadisubstitué) 820 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour C₁₃H₁₁F₃Si : C = 61,88 % ; H = 4,39 % ; Si = 11,13 %
 Trouvé C = 61,94 % ; H = 4,59 % ; Si = 10,92 %

* (-)-phénylmenthylsilane (C₁₆H₂₆Si , M = 246)

On prépare le magnésien dans le THF (150 ml) à partir de 27,6 g (0,158 Mole) d'un mélange environ 50/50 de chlorures de menthyle et néomenthyle (obtenu par action du chlorure de thionyle sur le (-) menthol dans la pyridine). Le phénylsilane (170 g, 0,158 Mole) est additionné rapidement dans 100 ml de THF et le mélange réactionnel porté au reflux pendant 60 heures puis traité comme ci-dessus.

Rendement : 48 %

Eb : 126-30°/1,5-2,5 mm Hg

$\alpha_{578}^{25} = -22,9^\circ$ (liquide pur, l = 0,1 dm)

RMN (CCl₄) : s $\delta = 4,27$ (2H) : SiH₂
 m $\delta = 0,7$ à 2,2 (19H) : menthyle
 2 multiplets $\delta = 7,3$ et 7,5 (5H) : SiH₂-C₆H₅

IR (CCl₄) : ν SiH : 2160 cm⁻¹
 δ SiH₂ : 960, 885 et 860 cm⁻¹
 ν Si-Ph : 1435 et 1130 cm⁻¹

2. Silanes disubstitués symétriques

* Bis(naphtyl-1)silane (C₂₀H₁₆Si, M = 284)

La solution de bromure de naphtyl-1 magnésium (préparée à partir de 228 g de bromo-1 naphtalène) dans un mélange de 750 ml d'éther et 250 ml de benzène est additionnée sous azote à la solution de tétraéthoxysilane (104 g dans 200 ml d'éther. On porte au reflux une nuit puis on filtre les sels minéraux. Le filtrat est additionné à la suspension de 14,3 g (excès 50 %) de LiAlH₄ dans 500 ml d'éther sous azote. Après 40 heures de reflux, on traite par l'acétate d'éthyle, par de l'eau et enfin par 800 ml de HCl dilué (10 % v/v). On extrait à l'éther, lave à l'eau à neutralité, sèche (MgSO₄) et concentre. Une distillation sous 0,5 mm Hg permet d'éliminer du naphtalène et du naphtyl-1 silane. Le résidu est dissout à chaud dans l'éther de pétrole 100-130°C. Après plusieurs heures vers + 5°C, le produit cristallise ; il est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Rendement : 49,4 %

PF = 100°C (litt.(85) : 98,5-99°C (AcOEt))

Les silanes suivants sont préparés de façon analogue.

* Bis(tolyl-3)silane (C₁₄H₁₆Si, M = 212)

Ce produit est obtenu par action de 0,35 Mole du magnésien du chloro-3 toluène préparé dans le THF (250 ml) sur 0,174 Mole de tétraéthoxysilane suivie par une réduction par l'alanate de lithium LiAlH₄ en excès.

Rendement : 35 %

Eb : 118°/0,8 mm Hg

RMN (CCl₄) : s δ = 2,27 (6H) : CH₃
s δ = 4,79 (2H) : SiH₂
m δ = 6,9 à 7,4 (8H) : aromatiques

IR (liq.pur) ν SiH : 2170 cm⁻¹
ν SiAr : 1405 cm⁻¹ δ SiH₂ : 950, 885 et 860 cm⁻¹

Analyse : Calculé pour C₁₄H₁₆Si C = 79,18 % H = 7,59 %
 Trouvé C = 79,46 % H = 7,65 %

* Dicyclohexylsilane (C₁₂H₂₄Si , M = 196)

Le produit est obtenu par addition de 0,36 Mole de bromure de cyclohexylmagnésium dans 320 ml d'éther à 0,18 Mole de tétraéthoxysilane dans 100 ml d'éther. La réduction est effectuée, sans séparer les sels minéraux, par addition d'une suspension de LiAlH₄ dans le THF.

Rendement : 24,3 %

Eb : 137°/21 mm Hg (litt.(85) : 140-141°/23 mm Hg)

RMN (CCl₄) : m δ = 0,7 à 2 (22H) : cyclohexyles
t δ = 3,38 (J = 7Hz) (2H) : SiH₂

IR (liq.pur) : identique au spectre décrit (85)

* Bis(bromo-4-phényl)silane (C₁₂H₁₀Br₂Si , M = 342)

Un solution du monomagnésien du paradibromobenzène (0,35 Mole) dans 1,5 l d'éther-benzène 2/1, est ajoutée à 0,175 Mole de tétraéthoxysilane dans 200 ml d'éther. On porte au reflux pendant 60 heures, puis on ajoute, après refroidissement, 5 g de LiAlH₄ solide. Après reflux pendant 24 heures, le traitement habituel donne 51,9 g de résidu huileux que l'on distille sous vide ; le produit passe vers 160°C sous 1 mm Hg. On recristallise dans l'acétate d'éthyle.

Rendement : 16,5 %

PF = 66°C (AcOEt)

RMN (CCl₄) : s δ = 4,83 (2H) : SiH₂
système AB centré à 7,41 (8H) : aromatiques (paradisubstitué)

Rendement : 49 %

Eb : 112°/13 mm Hg (litt.(203) : 49,5°/0,025 mm Hg)

RMN (CCl₄) : s $\delta = 4,42$ (3H) : SiH₃
m $\delta = 7,1$ à 8 (7H) : aromatiques

IR (liq.pur) : ν SiH : 2180 cm⁻¹
 δ SiH₃ : 965, 950 et 935 cm⁻¹

* Mésitylsilane (C₉H₁₄Si , M = 150)

Ce produit a été isolé lors d'une tentative de préparation du bis(mésityl)silane par réduction du mésityl triéthoxysilane formé et n'ayant pas réagi plus complètement

Rendement : 43,4 %

Eb : 90°/18 mm Hg

RMN (CCl₄) : s $\delta = 2,2$ (3H) et $\delta = 2,35$ (6H) : Méthyles para et ortho
s $\delta = 4,12$ (3H) : SiH₃
s $\delta = 6,72$ (2H) : aromatiques

IR (liq.pur) : ν Si-H : 2180 cm⁻¹ δ SiH₃ : 970, 955 et 945 cm⁻¹
 ν Si-Ar : 1385 et 1190 cm⁻¹

5. Triméthylsilane (C₃H₁₀Si , M = 74)

Ce silane est préparé d'après TANNENBAUM et al. (200) par réduction du chlorure de triméthylsilyle par l'alanate de lithium (LiAlH₄) dans le dioxanne. Le silane est distillé au fur et à mesure de sa formation et recueilli dans un piège à carboglace.

Rendement : 76 %

6. Chlorosilanes

* Diphénylchlorosilane (C₁₂H₁₁ClSi , M = 218,8)

Ce produit a été préparé par action du pentachlorure de phosphore sur le diphénylsilane à 25°C dans CCl₄ pendant 24 heures selon MAWAZINY (198)

Rendement : 90 %

* Phénylchlorosilane (C_6H_7ClSi , $M = 142,7$)

1. Selon la méthode précédente

Rendement : 90 %

Eb : 160-162°/760 mm Hg (litt.(196) : 160-162°/760 mm Hg)

2. Par échange entre le phénylsilane et le phényltrichlorosilane en présence de chlorure ou bromure de tétrabutyl ammonium d'après WEYENBERG, BEY et ELLISON (199) 19,3 g de phénylsilane (0,178M) et 18,8 g de phényltrichlorosilane (0,89M) sont chauffés au reflux (140°C) en présence de bromure de tétrabutylammonium (500 mg) pendant 21 heures. Le réfrigérant est remplacé par un appareil à distiller (Vi-greux : h = 15 cm, $\phi = 1,5$ cm). On distille en tête 12,4 g de mélange de $PhSiH_3$ et $PhSiH_2Cl$ (Eb : 118 à 161°C) puis 7,63 g de phénylchlorosilane (Rdt : 30 %) (Eb : 161-163°C ; litt.(196) : 160-2°C). La tête est recyclée avec le résidu et portée de nouveau au reflux avec 500 mg de NBu_4Br pendant 22 heures. Une nouvelle distillation permet de récupérer 6,8 g de $PhSiH_2Cl$ contenant un peu de $PhSiH_3$ et $PhSiHCl_2$.

Rendement en 2 cycles : env. 40 % (par rapport à $PhSiH_3 + PhSiCl_3$)

RMN (CCl_4) : s $\delta = 5,16$ (2H) : SiH_2Cl
m $\delta = 7,1$ à $7,7$ (5H) : aromatiques

IR (liq.pur) : ν $SiH = 2205\text{ cm}^{-1}$ δ $SiH : 955\text{ cm}^{-1}$
 ν $Si-Ph = 1435$ et 1135 cm^{-1}

6. Silanes chiraux

* (+) trichlorosilyl-2 paramenthène-6 (36, $C_{10}H_{19}Cl_3Si$, $M = 269,7$)

Dans un autoclave de 250 ml, on place 1,63 g de $NiCl_2(PPh_3)_2$; on purge et remplit d'azote avant d'introduire un mélange de trichlorosilane (50 ml soit environ 67 g) et de (+) α -pinène ($[\alpha]_D^{20} = 46,5^\circ$; 40,8 g soit 0,3 Mole). On porte à 140° pendant 12 jours. Le mélange réactionnel brut est distillé sous vide.

Rendement : 41 %

Eb : 128°/11 mm Hg (litt.(205) : 129-131°/ 15 mm Hg)

RMN (CCl₄) : d $\delta = 0,93$ (J = 6Hz) (6H) : (CH₃)₂CH
s $\delta = 1,83$ (3H) : CH₃ éthylénique
massif non résolu $\delta = 1,1$ à $2,5$ (7H)
m $\delta = 5,55$ (1H) : éthylénique

IR (liq.pur) : ν C-H (éthylénique) : 3020 cm^{-1}
 ν C=C $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ (très faible)

$(\alpha)_D^{23} = + 70,5^\circ$ (c = 2,5 CCl₄)

Analyse : Calculé pour C₁₀H₁₉Cl₃Si C = 44,54 % ; H = 5,61 % ; Cl = 39,44 %
Si = 10,41 %

Trouvé C = 43,98 % ; H = 6,23 % ; Cl = 39,35 %
Si = 10,58 %

* (+) triméthoxysilyl-2-paramenthène-6 (38, C₁₃H₂₄O₃Si, M = 256,8)

Le brut réactionnel obtenu de façon identique à l'expérience précédente d'hydro-silylation de l' α -pinène par le trichlorosilane est dissout dans 300 ml d'éther anhydre et refroidit à 0°C. Un mélange de 100 g de pyridine et 100 g de méthanol absolu est ajouté en 1 heure. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure, puis on filtre le chlorhydrate de pyridine. Le filtrat est concentré et le résidu, distillé sous vide.

Rendement : 38 % (29,2 g)

Eb : 125-7°/14 mm Hg (produit pur à 90 % d'après CPV)

RMN (CCl₄) : d $\delta = 0,95$ (J = 5,5 Hz) (6H) : (CH₃)₂CH-
m $\delta = 0,8$ à $2,2$ et s = 1,63 (10H) : CH₃ éthylénique et cycle
s $\delta = 3,55$ (9H) : (CH₃O)₃Si
multiplet $\delta = 5,3$ (1H) : éthylénique

IR (liq.pur) : ν C-H (éthylénique) : 3025 cm^{-1}
 ν C=C = 1665 cm^{-1} (très faible)
 ν Si-O-C (2 bandes larges) : 1200 et 1100 cm^{-1}

$\alpha_D^{25} = + 104,4$ (liquide pur, l = 0,1 dm)

Analyse : Calculé pour C₁₃H₂₄O₃Si C = 60,82 % ; H = 9,42 % ; Si = 10,94 %
Trouvé C = 60,67 % ; H = 9,44 % ; Si = 10,66 %

* (1)-(para-menthène-5-yl)-2-silane (37, $C_{10}H_{22}Si$, M = 170)

2 g (7,8 mmoles) de triméthoxysilyl-2 paramenthène-5 38 sont dissous dans 30 ml d'éther et ajoutés à 450 mg de $LiAlH_4$ dans 20 ml d'éther. Après 24 heures au reflux, on ajoute 5 ml d(AcOEt puis 20 ml d'HCl à 10 %. Extraction, séchage (Na_2SO_4) et distillation permettent d'isoler le produit.

Rendement : 61 %

Eb : 60-62°/12 mm Hg)

RMN (CCl_4) : d $\delta = 0,91$ (J ~6Hz) (6H) : isopropyle

m $\delta = 0,8$ à 2,2 : cycle

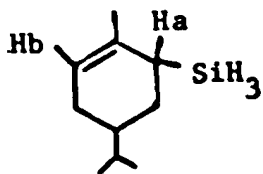
s $\delta = 1,7$ (3H) : CH_3 éthylénique

d $\delta = 3,6$ (J 3Hz) (3H) : SiH_3

(découplé par irradiation vers $\delta = 2$ ppm (Ha))

multiplet non résolu = 5,3 (1H) : Hb éthylénique

(découplé par irradiation sur Ha)



IR (liq. pur) : νSiH : 2180 cm^{-1} δSiH_3 : 940 et 960 cm^{-1}
 $\nu C=C$: 1665 cm^{-1} (faible)

$\alpha_{578}^{25} = + 142,3^\circ$ (liquide pur, l = 0,1 dm)

* Triéthoxysilyl-2 para menthane ($C_{16}H_{34}O_3Si$, M = 302,5)

10 mmoles de triméthoxysilyl-2 paramenthène-5 sont hydrogénés sur Nickel de Raney sous 1 atmosphère à température ambiante dans l'éthanol absolu. Après 3 semaines, on filtre le catalyseur et distille. Le produit obtenu résulte de l'échange des méthoxyles du silicium par des groupes éthoxyles

Rendement : 60 %

Eb : 135-140°/15 mm Hg

RMN (CCl_4) : m $\delta = 0,8$ à 2 (28H) : protons alicycliques et aliphatiques

δ dont triplet (J = 7Hz) d0 à $(CH_3CH_2O)_3Si$

q $\delta = 3,8$ (J = 7Hz) (6H) : $(CH_3CH_2O)_3Si$

IR (liq.pur) : $\nu Si-O-C$: 1090 et 1120 cm^{-1} (larges et fortes)

L'hydrogénation du triméthoxysilyl-2 paramenthène-5 sur oxyde de platine Adams et sous pression (60 atm.) dans le méthanol absolu en présence d'acide acétique (MeOH/AcOH = 96/4), est très incomplète après 10 jours à température ambiante.

8. Silanes insolubilisés

a. 1^{ère} méthode (résine 43a)

83g de résine polystyrène (Prolabo XAD 2) purifiée sont bromés par action de 57g de brome dans 800ml de CCl_4 en présence de chlorure ferrique selon WEINSHENKER et al. (106). La résine obtenue (108 g, 3,45 méq.Br/g) est mise en suspension sous azote dans 650 ml de THF sec et traitée par 1,3 Moles de butyllithium dans l'éther (106). A la suspension de résine lithiée, on ajoute à 0°C 0,5 Mole de phényltrichlorosilane, puis on agite 20 heures après retour à 20°C. A la suspension obtenue, on ajoute 11 g de LiAlH_4 en suspension dans le THF et on agite 72 heures à température ambiante. On traite par AcOEt, puis à l'eau. La résine est essorée et lavée successivement par : eau, dioxanne/eau 50/50 (6 x 200 ml), eau (6 x 200 ml), THF/eau 50/50 (3 x 200 ml), THF (3 x 200 ml) et éther sec (3 x 200 ml). On sèche sous vide (1 mm Hg) à 50°C jusqu'à poids constant.

IR (Nujol) : ν SiH : 2160 cm^{-1}

δ SiH₂ : 950 et 860 cm^{-1}

Analyse : Si = 1,85 % (0,65 méq.Si/g)

b. 2^{ème} méthode (résine 43b)

Le complexe BuLi-TMEDA est préparé dans un tube de Schlenk sous azote par addition de 100 ml de solution 1,2M de butyllithium dans l'hexane à 0,12 Mole de tétraméthyléthylène diamine (distillée sur potasse avant emploi). Le polystyrène (32,4 g de Beads SX-1 200-400 mesh, réticulé 1 %) est placé dans un tube de Schlenk de 500 ml et dégazé puis mis en suspension sous azote dans 200 ml de cyclohexane dégazé et séché sur alumine basique). On ajoute BuLi-TMEDA à 20°C, puis on porte à 60°C le mélange réactionnel qui a pris une coloration rouge orangé. On agite pendant 85 heures, puis on décante et siphonne le solvant avant de laver la résine lithiée (rouge) par 150 ml de cyclohexane puis 2 x 100 ml d'éther. La résine est suspendue dans 200 ml d'éther sec puis on ajoute une solution de 9,6 g de phényltrichlorosilane dans 20 ml d'éther : la résine est immédiatement décolorée (alors

que l'action du phénylsilane dans des conditions analogues n'entraîne pas de décoloration). Après une nuit à 20°C, on essore et lave par :

1) Ether (4 x 50 ml) ; 2) NH₄Cl 10 % dans dioxanne-eau 50/50 (5 x 60 ml) ; 3) dioxanne-eau 50/50 (4 x 50 ml) ; 4) THF (3 x 50 ml) ; 5) THF-C₆H₆ 75/25 (60 ml), 50/50 (60 ml), 25/75 (60 ml) ; 6) C₆H₆ (3 x 50 ml).

On sèche sous vide (4 mm Hg) à 50°C pendant 2 heures à l'évaporateur rotatif.

On obtient 40 g de résine.

Analyse : Si = 3,71 ± 0,1 % (1,32 méq.Si/g)

1. HYDROSILYLATIONS

A. GENERALITES

Les solvants pour hydrosilylations (benzène, toluène,...) sont purifiés par passage sur colonne d'alumine basique puis distillés sur hydrure de sodium en atmosphère d'azote ; ils sont conservés sous azote et prélevés à l'aide de seringues préalablement purgées.

Le complexe précurseur $[\text{Rh}(\text{cyclooctadiène})\text{Cl}]_2$ est préparé à partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ selon le mode opératoire de CHATT et VENANZI (211)

Les solutions catalytiques sont obtenues en agitant sous atmosphère d'azote pendant 1/4 d'heure à 20°C, le complexe précurseur $(\text{RhCODCl})_2$ et le ligand en solution dans le benzène.

La solution obtenue est injectée (seringue ou canule) dans le tube de Schlenk contenant le silane et le composé carbonyle préalablement dégazés et mis sous atmosphère d'azote. L'apport de solvant est généralement limité à la quantité nécessaire à la préparation du catalyseur sauf dans le cas où l'un des réactifs (silane ou cétone) est solide. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante (sauf indication contraire).

L'avancement de la réaction peut être suivie de 3 façons différentes par analyse de prélèvements effectués à la seringue :

- Infra-Rouge · disparition de la bande $\nu \text{C=O}$ du dérivé carbonyle
apparition de la bande $\nu \text{Si-O-C}$ (vers 1100 cm^{-1})
disparition de la bande $\nu \text{Si-H}$ (cas des monohydrosilanes)
disparition de la bande $\delta \text{Si-H}_2$ (vers 950 cm^{-1}) (cas de dihydrosilanes)
- RMN : disparition des signaux des produits de départ (SiH , COCH_3 ,...)
apparition des signaux de l'éther silylique formé.

- CPV : (cas des réductions de l'acétophénone) la quantité de cétone restante est déterminée par comparaison avec un étalon interne (n-Hexadécane) après étalonnage.

La fin de la réaction (disparition totale du dérivé carbonylé) est déterminée par au moins deux de ces méthodes.

Le solvant est évaporé sous vide. L'éther silylique intermédiaire peut alors être isolé par distillation ou chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane). Dans le cas le plus fréquent, le résidu est hydrolysé ou méthanolysé :

- addition d'une solution d'acide paratoluènesulfonique dans le méthanol (0,5 g/100 ml) (méthanolyse).

- addition d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'acétone aqueuse (acétone/HCl aqueux 10 % v/v : 80/20) (hydrolyse), éventuellement après évaporation sous vide d'une partie ou de la totalité du solvant.

On agite 2 heures à 20°C. On évapore le solvant et on chromatographie sur silice ou alumine (cas de la méthanolyse). Dans le cas de l'hydrolyse, le mélange réactionnel est dilué par addition d'eau et d'éther ; la phase aqueuse est lavée à l'éther et les phases organiques jointes sont lavées à l'eau à neutralité et séchées sur Na_2SO_4 , puis concentrées. Le résidu est distillé sous vide ou chromatographié. Dans les réductions de l'acétophénone, le rendement en phényl-1 éthanol est déterminé par CPV à l'aide de l'étalon interne (n Hexadécane) avant distillation. Dans les autres cas (sauf spécification contraire), les rendements correspondent à des produits isolés par chromatographie ou distillation. Ces rendements n'ont pas été optimisés. La distillation a été retenue chaque fois que possible, car elle permet d'obtenir rapidement le produit quoique souvent avec un rendement plus faible que la chromatographie. L'examen des spectres (en particulier, de RMN) du brut réactionnel indique très généralement la formation quantitative des éthers silyliques attendus.

B. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES ALIPHATIQUES

Les synthèses des produits suivants sont donnés à titre d'exemple.

* R(-) octanol-2 ($C_8H_{18}O$, M = 96)

L'octanone-2 (10 mMoles) est hydrosilylée par le phénylcyclohexylsilane (11 mMoles) dans 2 ml de benzène en présence de $RhCl(-)DIOP$ (0,2 % molaire).

Après 6 heures à 20°C, les spectres de RMN et IR du brut réactionnel indiquent la formation quantitative de l'éther silylique (phénylcyclohexylsilyloxy-2 octane).

RMN(CCl_4) : m $\delta = 0,7$ à 2 (27H) : nC_6H_{13} et cyclohexyle
hexuplet $\delta = 3,8$ (J 6Hz) (1H) : $SiOCH(CH_3)C_6H_{13}$
s(élargi) $\delta = 4,83$: $SiHO-$
m $\delta = 7,3$ et 7,6 (5H) : aromatiques ($Si-C_6H_5$)

IR : νSiH : 2130 cm^{-1}

$\nu Si-O-C$: bande large et intense à 1080 cm^{-1}

Après hydrolyse et traitement suivant le mode opératoire général, on obtient l'octanol-2 par double distillation ; le produit obtenu après la première distillation (rendement : 70 %) étant légèrement contaminé par un dérivé silylique.

Rendement : 51 %

Eb : 74°/10 mm Hg

$(\alpha)_D^{20} = -4,2^\circ$ (liquide pur, $d_4^{20} = 0,82$, $l = 0,1$)

* R(-) méthyl-6 heptène- ol-2 (Sulcatol 87, $C_8H_{16}O$, M = 128)

Le produit est obtenu de façon analogue ; l'hydrosilylation de la méthyl-6 heptène-2 one (12,5 mMoles) étant réalisée par le diphenylsilane (15 mMoles).

Rendement : 80 %

Eb : 72°/15 mm Hg (litt.(166) : 89°/32 mm Hg)

C. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES AROMATIQUES

Nous décrivons à titre d'exemple, quelques préparations d'arylkylcarbinols et de benzhydrols. Le catalyseur utilisé est toujours $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$ (0,2 % molaire) et le benzène est pris comme solvant. Les spectres RMN et IR des produits sont en accord avec les structures.

* R(+)-p.tolyl-1 éthanol ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, M = 136)

Hydrosilylation de la méthyl-4 acétophénone par 1' α -naphtylphénylsilane (16,5 mMoles) (benzène : 2 ml, une nuit à 20°C), hydrolyse et traitement selon le mode opératoire général.

Rendement : 76 %

$$\alpha_D^{22} = + 18,3^\circ \quad (\text{liquide pur}, l = 0,1 \text{ dm})$$

* R(+)-méthoxy-4phényl-1 éthanol ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, M = 152)

Hydrosilylation de la méthoxy-4 acétophénone (15 mMoles) par 1' α -naphtylphénylsilane (16,5 mMoles) (benzène : 2 ml, 6h à 20°C)

Rendement : 62 %

Eb : 90°/2 mm Hg

$$(\alpha)_D^{25} = + 5,15^\circ \quad (c = 5,1 - \text{CHCl}_3)$$

* R(+)-bromo-4 phényl-1 éthanol ($\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$, M = 201)

Hydrosilylation de la bromo-4 acétophénone (15 mMoles) par 1' α -naphtylphénylsilane (16,5 mMoles) (benzène : 2 ml, une nuit à 20°C)

Rendement : 60 %

$$(\alpha)_D^{25} = + 16,6^\circ \quad (c = 7,22 - \text{CHCl}_3)$$

* R(+)-trifluorométhyl-4 phényl-1 éthanol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$, M = 190)

Hydrosilylation de la trifluorométhyl-4 acétophénone par 1' α -naphtylphénylsilane (benzène : 2 ml, 3h à 20°C)

Rendement : 68 %

Eb : 96-98°/14 mm Hg (litt.(193) : 106-7°/18 mm Hg)

$$(\alpha)_D^{20} = + 13,0 \quad (c = 4,82 - \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

* R(+) (naphtyl-2)-1 éthanol ($C_{12}H_{12}O$, M = 172)

Hydrosilylation de l'acétyl-2 naphtalène par l' α -naphtylphénylsilane (benzène : 2 ml, 5h à 20°C)

Rendement : 81 %

Eb : 120-2°/1 mm Hg

PF = 66-67°C

$(\alpha)_D^{23} = + 22,34^\circ$ (c = 4,83 - $CHCl_3$)

* R(-) tétralol-1 ($C_{10}H_{12}O$, M = 148)

Hydrosilylation de la tétralone-1 par l' α -naphtylphénylsilane (benzène : 2 ml, 2h à 20°C)

Rendement : 55 %

Eb : 120°/17 mm Hg

$(\alpha)_D^{22} = - 7,6$ (c = 5,1 - C_6H_6)

* S(-) méthoxy-4 benzhydrol ($C_{14}H_{14}O_2$, M = 214)

Hydrosilylation de la méthoxy-4 benzophénone (10 mMoles) par le (méthoxy-4 phényl)phénylsilane (15 mMoles) (benzène : 5 ml, 16h à 20°C)

Le produit est obtenu par chromatographie sur colonne de silice (100 g - éluant : hexane/éther 70/30)

Rendement : 98 %

PF = 60-61°C (litt.(93) : 66-67°C (racémique))

$(\alpha)_D^{25} = - 3,54^\circ$ (c = 5,05 - C_6H_6)

Lorsque l'hydrosilylation est effectuée par l' α -naphtylphénylsilane, on obtient de la même façon le S(-) méthoxy-4 benzhydrol

Rendement : 60 %

PF = 58-60°C

$(\alpha)_D^{25} = - 4,76^\circ$ (c = 5 - C_6H_6)

* S(-) méthyl-4 benzhydrol ($C_{14}H_{14}O$, M = 198)

Hydrosilylation de la méthyl-4 benzophénone (5mMoles) par le (méthoxy-4 phényl) phénylsilane (5,5 mMoles) (benzène : 2 ml, 24h à 20°C)

Rendement : 82 %

PF = 50-51°C (litt.(93) : 53-54°C (racémique))

$(\alpha)_D^{22} = -0,85$ (c = 5,0 - C_6H_6)

* S(+) bromo-4 benzhydrol ($C_{13}H_{11}BrO$, M = 263)

Hydrosilylation de la bromo-4 benzophénone (5. mMoles) par le (trifluorométhyl-4 phényl) phénylsilane (5,5 mMoles) (benzène : 2 ml, 28h à 20°C, avancement < 50%)

Rendement : 24 %

PF = 62-63°C (litt.(93) : 65°C (racémique))

$(\alpha)_{578}^{22} = + 3,96$ (c = 5 - C_6H_6)

* S(+) trifluorométhyl-4 benzhydrol ($C_{14}H_{11}F_3O$, M = 252)

Hydrosilylation de la trifluorométhyl-4 benzophénone (10 mMoles) par le (trifluorométhyl-4 phényl) phénylsilane (11 mMoles) (benzène : 5 ml, 24h à 20°C)

Rendement : 95 %

PF = 59-60°C (litt.(93): 61-63°C (racémique))

$(\alpha)_D^{22} = + 3,1$ (c = 5 - C_6H_6)

D. SYNTHÈSE DE SILANES CHIRAUX PAR HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE

1. Cyclohexyl(naphtyl-1)phénylsilane ($C_{22}H_{24}Si$, M = 316)

a. Hydrosilylation de la pentanone-2 par le cyclohexyl α -naphtylsilane

La solution catalytique est préparée en dissolvant sous azote 4,9 mg de $(RhCODCl)_2$ et 10 mg de (-)DIOP dans 5 ml de benzène et injectée dans un tube de Schlenk contenant la solution (dégazée et sous azote) de pentanone-3 (10 mMoles) et de cyclohexyl α -naphtylsilane (10 mMoles) dans 10 ml de benzène.

Après 40 heures à 20°C, il ne reste plus de cétone (spectre IR) ; on concentre

structure attendue (cyclohexyl α naphtylisopentoxysilane)

RMN (CCl_4) : m $\delta = 0,7$ à 2 (21H) : superposition des signaux (2 massifs $\delta = 1,2$ et $1,7$) dûs au cyclohexyle et au système éthyle (t $\delta = 0,9$ et quadruplet $\delta = 1,45$) dûs au groupe isopentoxy
 quintuplet $\delta = 3,60$ ($J = 6\text{Hz}$) (1H) : SiOCHEt_2
 d (mal résolu) $\delta = 5,05$ (1H) : SiH
 m $\delta = 7,2$ à $8,1$ (7H) : $\text{Si}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$

IR (liq.pur) : νSiH 2140 cm^{-1}
 νSiOC 1100 à

Ce produit brut est dissout dans 20 ml d'éther anhydre et traité par un excès de bromure de phénylmagnésium dans le THF au reflux. Après contrôle en CCM de la disparition de l'alcoxysilane, on hydrolyse. Le cyclohexyl α -naphtyl phénylsilane est isolé par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane) sous forme d'huile incolore.

RMN (CCl_4) : m $\delta = 0,9$ (1H) pouvant être analysé comme un doublet ($J \sim 1\text{Hz}$) quintuplets ($J = 4\text{Hz}$) et attribué à $\text{Ph}\alpha \text{NpSiH-CH}(\text{CH}_2)_5$
 2 massifs $\delta = 1,2$ et $1,7$ (10H) : CH_2 du cyclohexyle
 d (mal résolu) $\delta = 5,02$ ($J \sim 1\text{Hz}$) (1H) : SiH
 m $\delta = 7,1$ à 8 (12H) : caractéristique de $(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$

IR (liq.pur) : νSiH 2140 cm^{-1}
 νSiPh 1435 et 1120 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Si}$ C = 83,48 % ; H = 7,64 %
 C = 83,10 % ; H = 7,64 %

$(\alpha)_{578}^{25} = + 0,1^\circ$ (c = 3,8 - pentane)

• Hydrosilylation de la pentanone-3 par le cyclohexylphénylsilane

On procède comme précédemment. Le cyclohexylphényl isopentoxysilane intermédiaire brut (caractérisé par les spectres de RMN et IR) est traité par un excès de bromure d' α -naphtylmagnésium dans le THF au reflux. On isole de la même façon le cyclohexyl α -naphtylphénylsilane identique à l'échantillon précédemment obtenu.

$(\alpha)_{578}^{25} = - 5,8^\circ$ (c = 3,8 - pentane)

2. Détermination de la configuration absolue et du pouvoir rotatoire du cyclohexyl α -naphtylphénylsilane.

Nous avons procédé par corrélation avec l' α -naphtylméthylphénylsilane dont les caractéristiques chiroptiques sont connues (11).

On prépare 30 mmoles d' α -naphtylphényl(phényl-1 éthoxy)silane optiquement actif par hydrosilylation de l'acétophénone par l' α -naphtylphénylsilane catalysée par $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Le produit brut obtenu (caractérisé par ses spectres RMN et IR) est divisé en deux parts égales .

- L'une est traitée par 30 mmoles d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther à 20°C. Après contrôle de la disparition de l'alcoxysilane par CCM, on hydrolyse. Le produit est isolé par chromatographie sur colonne.

On obtient le S(-) méthyl α -naphtylphénylsilane

$$(\alpha)_D^{23} = - 12,2^\circ \text{ (c = 13,9 - pentane) donc de pureté optique 33,9 \% (11)}$$

- L'autre partie de l' α -naphtylphényl(phényl-1 éthoxy)silane est traitée de la même façon par le bromure de cyclohexylmagnésium pour donner le S(-) cyclohexyl α -naphtylphénylsilane identique à l'échantillon authentique. La pureté optique et la configuration absolue sont les mêmes que celles du méthyl α -naphtylphénylsilane obtenu précédemment. D'après cette valeur de 33,9 % de la pureté optique nous calculons les valeurs du pouvoir rotatoire maximum du (S) cyclohexyl α -naphtylphénylsilane données ci-dessous (c = 3,8 -pentane)

Longueurs d'onde (nm) :	589	578	546
$(\alpha)_D^{25}$ (P.O. = 33,9 %)	- 1,87	- 1,97	- 2,37
$(\alpha)_D^{25}$ max. calculé	- 5,52	- 2,37	- 6,99

E. HYDROSILYLATIONS DE CETONES FONCTIONNELLES (Chapitre IV)

1. Hydrosilylations des cétones α,β -insaturées

* Triéthylsilyloxy-1 méthyl-3 cyclohexène ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O Si}$, M = 226)

Préparé par hydrosilylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one par le triéthylsilane catalysée par $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (2h30 à 50°C)

Rendement : 52 %

Eb : 65-75°/0,1-0,2 mm Hg

RMN (CCl₄) : t $\delta = 0,65$ (6H) : CH₂Si
m $\delta = 0,9-1$ (12H) : CH₃CH₂Si et CH₃CH
m $\delta = 1,3$ à $2,5$ (7H) : protons du cycle
multiplet non résolu $\delta = 4,75$: proton éthylénique

* Triméthylsilyloxy-1 méthyl-3 cyclohexène (C₁₀H₂₀OSi , M = 184)

Préparé de façon analogue par hydrosilylation avec le triméthylsilane (en autoclave)

Rendement : 32 %

Eb : 60°/14 mm Hg

identique à un échantillon préparé (rdt : 18 %) selon POSNER et al. (151)

* Diphénylsilyloxy-1 méthyl-3 cyclohexène (C₁₉H₂₂OSi , M = 294)

Hydrosilylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one par le diphénylsilane catalysée par (PPh₃)₃RhCl

Eb : 105-110°/0,5 mm Hg

RMN (CCl₄) : multiplet non résolu $\delta = 1,88$: CH₃
m $\delta = 1,6$ à $2,1$: CH₂ du cycle
multiplet non résolu $\delta = 4,4$ (1H) : éthylénique
s $\delta = 5,51$ (1H) : SiH
m $\delta = 7,3$ à $7,8$ (10H) : aromatiques

IR (liq.pur) : ν SiH : 2150 cm⁻¹ ν SiPh : 1435 et 1125 cm⁻¹
 ν Si-O-C : 1080 cm⁻¹ ν C=C : 1665 cm⁻¹

* Triéthylsilyloxy-3 para menthadiène-2,4(5)(55, C₁₆H₃₀OSi , M = 266)

Obtenu par hydrosilylation de la pipériténone 51

Rendement : 50 % (chromatographie sur alumine activité 2 éluee à l'hexane)

RMN (CCl₄) : m $\delta = 0,5$ à $1,2$ (24H) : SiEt₃ + CH₃-CH + (CH₃)₂CH
m $\delta = 1,6$ à $2,8$ (4H) : protons du cycle + proton en 8
d $\delta = 4,78$ (J = 4Hz) (1H) : éthylénique en 2
t $\delta = 5,58$ (J = 4Hz) (1H) : éthylénique en 5

IR (liq.pur) : ν C=C : 1650 et 1595 cm⁻¹
 ν Si-O-C : 1200 et 1250 cm⁻¹

Par hydrolyse, ce produit donne quantitativement la

* Para menthène-4(5) one-3 (56, C₁₀H₁₆O, M = 152)

RMN (CCl₄) : d $\delta = 1,00$ (J = 8,2Hz) (6H) : (CH₃)₂CH-
d $\delta = 1,08$ (J = 6,7Hz) (3H) : CH₃
m $\delta = 1,8$ à 2,7 (5H) : cycle
heptuplet $\delta = 2,88$ (1H) : (CH₃)₂CH-
multiplet non résolu $\delta = 6,66$ (1H) : H éthylénique

IR (liq.pur) ν C=O : 1680 cm⁻¹
 ν C=C : 1630 cm⁻¹

* Triéthylsilyloxy-3 para menthène-3(4) (57, C₁₆H₃₂OSi, M = 268)

Obtenu par hydrosilylation de la pulégone ou de la pipéritone et purifié par chromatographie sur alumine (éluant : hexane)

Rendement : 50 %

RMN (CCl₄) : m $\delta = 0,5$ à 0,8 (6H) : CH₂Si
m $\delta = 0,8$ à 1,2 (15H) : (CH₃CH₂)₃Si et (CH₃)₂CH
quintuplet $\delta = 1,3$ (J = 7Hz) (1H) : CHCH₃
m $\delta = 1,5$ à 2,3 (6H)
heptuplet (J = 7,5Hz) (1H) : CH(CH₃)₂

Par hydrolyse ce composé donne quantitativement un mélange de menthone et iso-menthone.

2. Hydrosilylations asymétriques des α -cétols et de leurs esters

* S(-) diphényl-2,2 tertibutyl-4 dioxa-1,3 silolanne-2 (61, R = tBu, C₁₈H₂₂O₂Si, M = 302)

Ce produit est préparé par hydrosilylation de la diméthyl-3,3 hydroxy-1 butanone-2 (40 mMoles) par le diphénylsilane (40 mMoles) dans 2 ml de benzène catalysée par 0,2 % de RhCl(+)-DIOP. On obtient une bouillie que l'on reprend dans un peu d'éther isopropylique. Le produit est essoré et lavé à l'éther isopropylique puis séché au dessiccateur sous vide.

Rendement : 55 %

PF = 168°C. (brut)

RMN (CCl_4) : s $\delta = 0,97$ (9H) : t-butyle
système ABM mal résolu $\delta = 3,6$ à $4,3$ (3H) : $\text{CH}-\text{CH}_2$
m $\delta = 7,4$ à $7,65$ (4H et 6H) : aromatiques

IR (Nujol) : ν Si-Ph : 1430 cm^{-1}
 ν Si-O-C : plusieurs bandes de 1050 à 1130 cm^{-1}

$(\alpha)_D^{25} = -0,64^\circ$ (c = $3,46$ - CHCl_3) (avant recristallisation)

PF (après recristallisation dans le benzène) = 172°C

* (-)-diphényl-2,2 isopropyl-4 dioxo-1,3 silonnane (61, R = iPr,
 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$, M = 272)

Comme précédemment, à partir de 40mmoles de méthyl-3 hydroxy-1 butanone-2

Rendement : 25 %

PF = 155°C (brut)

RMN (CDCl_3) : d $\delta = 0,98$ (J = 7Hz) (6H) : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
m $\delta = 1,73$ (1H) : $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
m $\delta = 3,5$ à $4,1$ (3H) : $\text{CH}-\text{CH}_2$
2 massifs $\delta = 7,4$ et $7,65$ (4H et 6H) : aromatiques

IR (Nujol) : ν Si-Ph : 1430 cm^{-1}
 ν Si-O-C : 2 bandes à 1050 et 1120 cm^{-1}

$(\alpha)_D^{25} = -1,1^\circ$ (c = $4,19$ - CHCl_3)

PF (après recristallisation dans l'acétone) = 158°C

* S(-)-diphényl-2,2 méthyl-4 dioxo-1,3 silolanne-2 (61, R = CH_3 ,
 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$, M = 256)

Comme précédemment à partir de l'hydroxy-1 propanone-2

Rendement : 15 %

PF = 147°C (brut)

RMN (CDCl_3) : d $\delta = 1,20$ (J = 7Hz) (3H) : CH_3
m $\delta = 3,7$ à $3,9$ (2H) : CH_2
m $\delta = 4,36$ (1H) : CH
2 massifs $\delta = 7,5$ et $7,9$ (4H et 6H) : aromatiques

IR (Nujol) : ν Si-Ph : 1430 cm^{-1}
 ν Si-O-C : 1110 et 1160 cm^{-1}

$(\alpha)_D^{25} = -1,62$ (c = $5,57$ - CHCl_3)

* S(+) propane diol-1,2 (62 R = CH₃, C₃H₈O₂, M = 76)

Par méthanolyse (quantitative) du dioxasilolanne précédent (61, R = CH₃).

Extraction à l'eau et lavage à l'éther (élimination du diphényl diméthoxysilane) et réextraction en continu à l'éther de la phase aqueuse.

$$\alpha_D^{25} = + 0,54 \quad (\text{liquide pur, } l = 0,1 \text{ dm})$$

* S(+) diméthyl-3,3 butane diol-1,2 (62, R = tBu, C₆H₁₄O₂, M = 118)

La réduction de 2,5 g de dioxasilolanne (61, R = tBu) par LiAlH₄ dans l'éther donne le produit isolé par passage dans la phase aqueuse, lavage à l'éther puis réextraction en continu à l'éther.

Rendement : 50 %

$$(\alpha)_D^{25} = 0,7 \quad (c = 0,74 - \text{CHCl}_3)$$

* Méthyl-3 butane diol-1,2 (62, R = iPr, C₅H₁₂O₂, M = 104)

Le produit est obtenu comme ci-dessus par réduction du dioxasilolanne

Rendement : 75 %

$$(\alpha)_D^{23} = 0 \quad (c = 1,09 - \text{CHCl}_3)$$

* R(-) Phényl-1 éthane diol-1,2 (62, R = Ph, C₈H₁₀O₂, M = 138)

Il est préparé par hydrosilylation de l'α-hydroxyacétophénone et méthanolyse suivie de purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane-éther)

RMN et IR identiques à ceux d'un échantillon authentique

$$(\alpha)_D^{25} = - 2,74 \quad (c = 2,7 - \text{éthanol absolu})$$

* S(+) benzoyloxy-2 phényl-1 éthanol-1 (66, R = Ph, C₁₅H₁₄O₃, M = 242)

Hydrosilylation de l'α-benzoyloxyacétophénone (15 mmoles) par le diphénylsilane (16,5 mmoles) catalysée par RhCl(-)DIOP suivie d'une hydrolyse acide et chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane/éther - 80/20)

Rendement : 70 % (huile incolore)

RMN (CDCl₃) : s δ = 3,3 (1H) (disparait en présence de D₂O) : OH
spectre ABM (J_{AM} = 4Hz J_{BM} = 7Hz)
partie AB δ = 4,45 (2H) CH₂OCOPh
partie M δ = 5,08 (1H) : -CH(OH)
dd δ = 8,05 (J_{om} = 1,5Hz J_{op} = 8Hz) (2H) H ortho de
C₆H₅CO₂⁻
massif δ = 7,2 à 7,7 (8H) : autres aromatiques

IR (liq.pur) : ν OH : 3450 cm⁻¹ (large)
ν C=O : 1695 cm⁻¹
ν aromatiques : 1600, 1595 et 1495 cm⁻¹
ν C-O : 1280, 1140 et 1080 cm⁻¹

(α)_D²⁵ = + 1,66 (c = 5,22 - éthanol absolu)

Par réduction par LiAlH₄ dans l'éther, on obtient le S(+) phényl éthane diol-1,2

(α)_D²⁰ = + 10,93 (c = 4 - éthanol absolu)

* S(+) benzoyloxy-1 diméthyl-3,3 butanol-2 (66, R = tBu, C₁₃H₁₈O₃, M = 222)

Hydrosilylation de la benzoyloxy-1 diméthyl-3,3 butanone (15 mMoles) par l'α-naphthyl phénylsilane (16,5 mMoles) catalysée par RhCl(-)DIOP (0,2 %)

RMN (CDCl₃) : s δ = 0,98 (9H) : (CH₃)₃C-
s δ = 2,5 (1H) disparait en présence de D₂O : OH
spectre ABM (J_{AM} = 3Hz, J_{BM} = 8Hz, J_{AB} = 12Hz)
partie A δ = 4,45, partie B δ = 4,15, partie C
partie C δ = 3,53 : tBu CH(OH)-CH₂OCOPh
dd δ = 8,0 (J_{om} = 8 Hz J_{op} = 2Hz) : H ortho de C₆H₅-CO₂⁻
m δ = 7,4 (3H) : autres aromatiques

IR (liq. pur) : ν OH : 3500 cm⁻¹
ν C=O : 1710 cm⁻¹

(α)_D²⁰ = + 19,6 (c = 1,48 - CH₂Cl₂)

* S(+) benzoyloxy-1 heptanol-2 (66, R = C₅H₁₁, C₁₄H₂₀O₃, M = 236,3)

Hydrosilylation de la benzoyloxy-1 heptanone-2 (12,5 mMoles) par le diphenylsilane (14 mMoles) catalysée par RhCl(-)DIOP (Benzène : 2 ml, 80h à 20°C, avancement 85 %) . Le produit est isolé par distillation.

Rendement : 41 %

Eb : 130°/1 mm Hg

On isole également du (-) cis diphényl-3,3 méthyl-7 oxo-8 oxa-2 sila-3 bicyclo
(5.3.0) décane (82) $(\alpha) \frac{25}{D} = -12,94$ (c = 5,85 - CHCl_3)

RMN (CDCl_3): s $\delta = 0,93$

massif complexe $\delta = 0,7$ à $2,7$ (13H) : CH_3 et CH_2 cycliques
multiplet non résolu $\delta = 6,6$ (1H) : CH-O

m $\delta = 7,2$ à $7,7$ (10H) : caractéristique $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

IR (liq.pur) : $\nu \text{C=O}$: 1730 cm^{-1} ν aromatiques : 1595 cm^{-1}

νSiPh : 1435 et 1130 cm^{-1}

$\nu \text{Si-O-C}$: 1080 cm^{-1} (large)

* Triéthylsilyl-3 propyl)-2 méthyl-2 cyclopentanedione-1,3 ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$,
M = 268,5)

Hydrosilylation de l'allyl-2 méthyl-2 cyclopentanedione-1,3 par le triéthylsilane ;
méthanolyse et chromatographie sur couche mince de silice (éluant : hexane-éther
1/2).

Rendement : 43 % (et 22 % de produit de départ)

RMN (CDCl_3) : q $\delta = 0,44$ (J = 8Hz) (6H) : $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$

t $\delta = 0,88$ (J = 8Hz) (9H) : $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$

s $\delta = 1,04$ (3H) : CH_3

m $\delta = 1,6$ (2H) : CH_2

s $\delta = 2,71$ (4H) : $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (cycle)

IR (liq.pur) : $\nu \text{C=O}$: 1720 cm^{-1}

Analyse : Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ C = 67,10 % ; H = 10,51 % ; Si = 10,46 %

Trouvé C = 67,05 % ; H = 10,55 % ; Si = 10,75 %

5. Hydrosilylations asymétriques d' α -cétoesters

* R(+) heptanediol-1,2 ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$, M = 132,2)

Hydrosilylation de l'oxo-2 heptanoate de propyle (14 mMoles) par l' α -naphtylphénylsilane (28 mMoles) catalysée par $\text{RhCl}(-)\text{DIOP}$. Après 40h à 20°C , il ne reste plus de produit de départ. On concentre sous vide et on reprend par 40 ml d'éther et ajoute 600 mg de LiAlH_4 , après 1 heure à 20°C , on hydrolyse en versant, dans de la glace. La phase étherée est lavée deux fois à l'eau ; les phases aqueuses

sont extraites en continu à l'éther. La solution étherée obtenue est séchée sur K_2CO_3 et concentrée. Le résidu est distillé.

Rendement : 60 %

Èb : 80°/1 mm Hg (litt.(154) : 68-70°/0,04 mm Hg)

$(\alpha)_D^{25} = + 10,7$ (c = 1,64 - Ethanol absolu)

VI. HYDROGENATIONS D'ETHERS D'ENOLS

* R(+) triméthylsilyloxy-1 phényl-1 éthane ($C_{11}H_{18}OSi$, M = 194)

18 mMoles d' α -triméthylsilyloxy styrène (90, R = Ph) sont placés dans un autoclave que l'on purge et remplit d'azote (sous 1 Bar) avant d'introduire à la seringue la solution catalytique (22,2 mg de $RhCODCl$ + 44,9 mg de (-)DIOP dans 10 ml de benzène). On met sous hydrogène (60 Bars) et agite à 20°C. Après 14 heures la réaction est complète (CPV). Le catalyseur est filtré sur une courte colonne de silice éluée à l'hexane.

Rendement : 96 %

RMN (CCl_4) : s $\delta = 0,08$ (9H) : O-Si(CH₃)₃
d $\delta = 1,43$ (J = 6,5Hz) (3H) : CH₃-CH-O
q $\delta = 4,83$ (J = 6,5Hz) (1H) : CH₃CH-O
s $\delta = 7,28$ (5H) : aromatiques

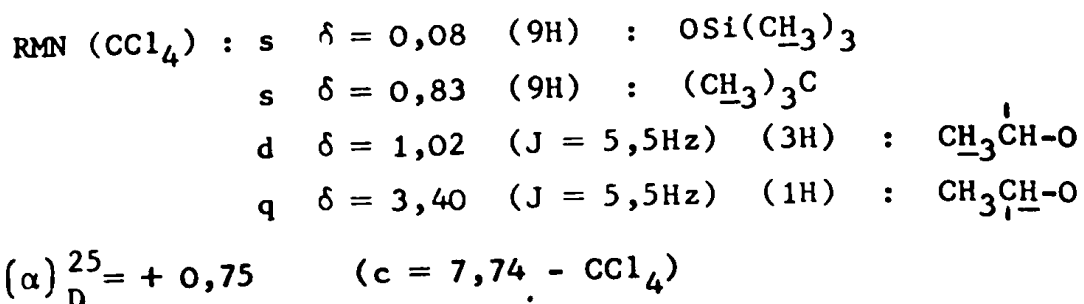
$(\alpha)_D^{25} = + 4,16$ (c = 7,13 - CCl_4)

Par méthanolyse (MeOH + 2 % acide paratoluène sulfonique), on obtient quantitativement le R(+) phényl-1 éthanol : $(\alpha)_D^{25} = + 3,73$ (c = 2,25 - CH_2Cl_2)

* (+) diméthyl-2,2 triméthylsilyloxy-3 butane ($C_9H_{22}OSi$, M = 174)

Préparé de la même façon que le précédent par hydrogénation du diméthyl-3,3 triéthylsilyloxy-2 butène-1 (90, R = tBu)

Rendement : 50 %



Le diméthyl-2,2 butanol-3 obtenu après méthanolyse est inactif.

VI. DETERMINATION DES PURETES OPTIQUES ET DES CONFIGURATIONS ABSOLUES

Les puretés optiques des produits sont généralement déterminées par polarimétrie (après contrôle de pureté par CPV, RMN et IR) sur les produits de réaction ou après transformation en dérivés connus.

Dans certains cas, la mesure de l'excès énantiomérique est effectuée par examen des spectres de RMN enregistrés dans CCl₄ en présence de complexes chiraux d'Europium : tris(trifluoroacétylcamphorato)europium Eu(tfacam)₃ et tris(dicampholyl-méthanato)europium Eu(DCM)₃ préparés selon les méthodes décrites (62) (63).

* (Nitro-3 phényl)-1 éthanol

- en présence de Eu(DCM)₃ dans CCl₄, on observe le dédoublement des signaux du méthyle, du proton benzylique et des protons ortho mais la séparation est insuffisante même avec 0,4 équivalents de complexe.

- en présence de Eu(fFc)₃ dans CCl₄, le dédoublement du signal du benzylique est important, mais l'élargissement des signaux ne permet pas l'intégration même après irradiation sur le méthyle. Cependant, le signal du proton ortho en position 5 en présence de 0,2 équivalents de complexe apparaît sous forme de deux doublets (J_{H4-H5} = 7,5Hz) bien séparés ; l'irradiation sur le proton H₄ permet de découpler pour obtenir deux singulets (ΔΔδ = 13Hz) la mesure de l'excès énantiomérique est alors possible par intégration et pesée des signaux :

e.e. = 45 ± 3 %.

* (bromo-4 phényl)-1 éthanol (156)

$$(\alpha)_D^{25} = + 16,57^\circ \quad (c = 7,22 - \text{CHCl}_3)$$

a. En présence de 0,3 équivalents de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ dans CCl_4 , les signaux des méthyles (doublets ($J = 6,2\text{Hz}$) sont suffisamment dédoublés (21 Hz) pour permettre la mesure de l'excès énantiomérique. Il en est de même des signaux des protons benzyliques (env. 30Hz) malgré l'étalement des signaux. On mesure ainsi, une valeur de $36 \pm 4 \%$.

b. Cette valeur est en bon accord avec celle mesurée par corrélation chimique. Par réduction par LiAlH_4 en excès (reflux au THF pendant 120 heures), le (+)bromo-4 phényl-1 éthanol ($(\alpha)_D^{25} = + 16,57$ $c = 7,22 - \text{CHCl}_3$) est converti (rendement : 70 %) en R(+) phényl-1 éthanol : $(\alpha)_D^{25} = + 17,6$ ($c = 2,25 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$) de pureté optique 33,5 %.

* Bromo-2 phényl-1 éthanol

$$\alpha_D^{25} = + 9,59 \quad (\text{liquide pur, } l = 0,1 \text{ dm})$$

En présence de $\text{Eu}(\text{TFacam})_3$ dans CCl_4 , les dédoublements ne sont pas suffisants pour permettre la mesure. Par contre, avec 0,3 équivalents de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ dans CCl_4 , on observe le dédoublement des signaux du méthylène ($\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$) : $\delta = 40\text{Hz}$. La pureté optique mesurée par intégration est de $45 \pm 3 \%$.

* Diméthyl-2,3 cyclopentène-2 ol-1 one-4

$$(\alpha)_D^{25} = - 2,04 \quad (\text{CHCl}_3)$$

En présence de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ (0,25 équivalents) dans CDCl_3 , le signal du méthyle en 2 se dédouble ($\Delta\delta = 19\text{Hz}$) permettant la mesure de l'excès énantiomérique par intégration soit e.e. = $36,0 \pm 1 \%$.

* Chloro-1 heptanol-2

$$(\alpha)_D^{25} = -1,82 \quad (\text{liquide pur, } l = 0,1 \text{ dm})$$

L'élargissement des signaux en présence de 0,4 équivalents de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ est tel que l'on ne peut effectuer de mesure précise. La pureté optique est évaluée à

25 % par intégration des signaux du méthylène ($\Delta\Delta\delta$ 38Hz).

* Benzoyloxy-1 diméthyl-3,3 butane ol-2

$$(\alpha)_D^{20} = + 19,6 \quad (c = 1,484 - \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

En présence de 0,4 équivalents de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ dans CCl_4 , les signaux du tertio-butyle sont bien dédoublés ($\Delta\Delta\delta$ 120Hz). La pureté optique mesurée est de 50 %.

* (Trifluorométhyl-4 phényl)-1 éthanol

$$(\alpha)_D^{22} = + 13,0 \quad (c = 4,8 - \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

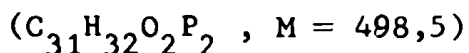
a. présence de 0,6 équivalents de $\text{Eu}(\text{DCM})_3$ dans CCl_4 , on observe un dédoublement ($\Delta\Delta\delta = 40\text{Hz}$) des signaux du proton benzylique ce qui permet d'évaluer la pureté optique à 43 ± 3 %.

b. Par chromatographie en phase vapeur des carbonates mixtes (-) menthol-trifluorométhyl-4 phényl-1 éthanol selon WESTLEY et HALPERN (110) et mesure du rapport des diastéréoisomères (mesure des surfaces par intégrateur numérique) on mesure une pureté optique de 45 ± 1 %.

c. La configuration absolue est déterminée par la méthode de HOREAU (112) sur l'alcool précédent. L'acide α -phénylbutyrique obtenu en excès est dextrogyre ($(\alpha)_{578}^{22} = + 5,9$ ($c = 9,1 - \text{C}_6\text{H}_6$)). Le (trifluorométhyl-4 phényl)-1 éthanol dextrogyre a donc la configuration absolue R.

Ce résultat est confirmé par la mesure des temps de rétention CPV des carbonates mixtes avec le (-) menthol, l'isomère le plus abondant étant celui qui a le temps de rétention le plus élevé, c'est-à-dire selon les auteurs (110) celui dans lequel l'alcool a la configuration R.

Les configurations R que nous avons déterminées pour le (trifluorométhyl-4 phényl)-1 éthanol et le (bromo-4 phényl)-1 éthanol dextrogyres sont également en accord avec les règles empiriques de CERVINKA (114) et de PRELOG (202) selon lesquelles les aryl-1 éthanol dextrogyres ont la configuration R.

VIII. LIGANDS1. (-)-DIOP : (-) 0,0 isopropylidène bis(diphénylphosphino)-1,4 butane diol-2,3

Nous avons préparé ce produit à partir de l'acide (+) tartrique selon la méthode décrite (47).

$$PF = 88^\circ C$$

$$[\alpha]_{578}^{25} = - 13,05 \quad (c = 2 - C_6H_6)$$

Les diphosphines analogues à la DIOP étaient disponibles au laboratoire. Elles ont été préparées de façon similaire (13) (47) (53).

2. Phosphinites* (+)-O-diphénylphosphino N-méthyléphédrine ($C_{23}H_{26}ONP$, M = 363,4)

40 mMoles de (-)N-méthyléphédrine sont traitées par 1 équivalent (virage du jaune au rouge en présence de bipyridyle) de butyllithium dans l'éther sous azote.

On ajoute la diphénylchlorophosphine (40 mMoles) en solution dans 50 ml de THF anhydre. On agite à 20°C pendant 20 heures. Le LiCl formé est filtré. Le filtrat concentré est chromatographié sur colonne de silice (250 g, éluant : éther).

Rendement : 31 %

RMN ($CDCl_3$) : d $\delta = 1,05$ (J = 6,5Hz) (3H) : \underline{CH}_3
 s $\delta = 1,14$ (6H) : $(\underline{CH}_3)_2N-$
 quintuplet $\delta = 2,85$ (J = 6,5Hz) (1H) : $\underline{CH} N$
 doublet de doublets ($^3J_{P-H} = 9Hz$, $^3J_{HH} = 6,5Hz$) (1H) :
 $\underline{CH-OP}$

m $\delta = 7,05$ à 7,7 (15H) : aromatiques

IR (liq.pur) : ν CH (CH_3N) : 2815 et 2790 cm^{-1}
 ν P-Ph : 1440 cm^{-1}
 ν P-O-C : 1015 cm^{-1} (large)

$$[\alpha]_D^{25} = + 10,26 \quad (c = 2,83 - CH_2Cl_2)$$

Analyse : Calculé pour $C_{23}H_{26}ONP$

C = 76,01 % ; H = 7,21 % ; N = 3,85 % ; P = 8,52 %

Trouvé C = 74,97 % ; H = 7,22 % ; N = 3,66 % ; P = 8,64 %

* (+)-O-diphénylphosphino cinchonidine ($C_{31}H_{31}N_2OP$, M = 478,58)

Ce produit est obtenu de la même façon à partir de 10 mMoles de (-) cinchonidine

Rendement : 36 %

RMN ($CDCl_3$) : compatible avec la structure

$(\alpha)_D^{25} = + 60,76$ (c = 4,98 - EtOH absolu)

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

- (1) E.ELIEL : "Stereochemistry of Carbon Compounds", Mc Graw-Hill, New York, (1962).
- (2) R.BENTLEY : "Molecular asymmetry in Biology", Academic Press, New York, (1970).
- (3) J.D.MORRISON et H.S.MOSHER : "Asymmetric Organic Reactions", Prentice Hall, New York, (1971).
- (4) A.MORADPOUR, J.F.NICOUD, G.BALAVOINE, H.B.KAGAN et G.TSOUCARIS J. Amer. Chem. Soc., 93, 2353 (1971).
- (5) H.B.KAGAN : Pure and Applied Chem., 43, 401 (1975).
- (6) a. M.TANAKA, Y.IKEDA et I.OGATA : Chem. Lett., 1115 (1975).
b. A.STEPHANI, C.CONCLIGLIO, C.BOTTEGHI et P.PINO ;
J. Am. Chem. Soc., 99, 1058 (1977) et références citées
- (7) T.HAYASHI, T.MISE et M.KUMADA : Tet. Lett., 4351 (1976).
- (8) K.YAMAMOTO, T.HAYASHI, Y.URAMOTO, R.ITO et M.KUMADA :
J. Organometal. Chem., 118, 331 (1976).
- (9) W.DUMONT, J.C.POULIN, T.P.DANG et H.B.KAGAN : J. Amer. Chem. Soc., 95, 8295 (1973).
- (10) R.J.P.CORRIU et J.J.E.MOREAU : J.Organometal. Chem., 85, 19 (1975).
- (11) I.OJIMA, T.KOGURE, M.KUMAGAI, S.MORIUCHI et T.SATO :
J.Organometal. Chem., 122, 83 (1976).
- (12) W.J.KNOWLES, M.J.SABACKY et B.D.VINEYARD : Chem. Comm., 10 (1972) ; Ibid : Chem. Technol. 520 (1972).
- (13) T.P.DANG, J.C.POULIN et H.B.KAGAN : J. Organometal. Chem., 91, 105 (1975).
- (14) B.HEIL, S.TÖRÖS, S.VASTAG et L.MARKÓ : J. Organometal. Chem. 94 C 47 (1975).

- (15) R.R.SCHROCK et J.A.OSBORN : Chem. Comm., 567 (1970).
- (16) M.TANAKA, Y.WANATABE, T.MITSUDO, Y.YASUNORI et Y. TAKEGAMI : Chem. Lett., 137 (1974).
- (17) Brevets Monsanto Company Ger. Offen 2.306.222 et 2.312.924 Chem. Abstr. 79, 146179 (1973) , 80,3672 (1974)
- (18) a. Y.OHGO, Y.NATORI, S.TAKEUCHI et J.YOSMIMURA : Chem. Lett., 1327 (1974) ; Ibid. 709 (1974).
b. Y.OHGO, S.TAKEUCHI et Y.YOSMIMURA : Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 583 (1974).
- (19) C.BOTTEGHI, M.BIANCHI, E.BENEDETTI et U.MATTEOLI : Chimia, 29, 256 (1975).
- (20) B.BOGDANOVIC, B.HENC, A.LÖSLER, B.MEISTER, H.PAULIN et G.WILKE : Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 954 (1973).
- (21) J.P.VIGNERON et I.JACQUET : Tet. Lett., 2065 (1974).
- (22) R.CALAS et N.DUFFAUT : C.R. Acad. Sci., 245, 906 (1957).
- (23) R.CALAS, N.DUFFAUT et M.F.MENARD : Rev. Fse Corps Gras, 2, 1 (1959).
- (24) R.CALAS, E.FRAINNET et A.BAZOIN ; C.R. Acad. Sci., 252, 420 (1961).
- (25) E.FRAINNET, A.BAZOIN et R.CALAS ; C.R. Acad. Sci., 257, 1304 (1963).
- (26) I.OJIMA et N.NIHONYANAGI : Chem. Comm., 938 (1972).
- (27) K.YAMAMOTO, T.HAYASHI et M.KUMADA : J. Organometal. Chem. 46, C 65 (1972).
- (28) R.J.P. CORRIU et J.J.E. MOREAU : Chem. Comm., 38 (1973).
- (29) I.OJIMA et T.KOGURE : Tet. Lett., 2475 (1973).
- (30) I.OJIMA, S.INABA et Y.NAGAI : Tet. Lett., 4363 (1973).

- (31) I.OJIMA et S.INABA : J. Organometal. Chem., 72, C11 (1974).
- (32) A.J.CHALK et J.F.HARROD : J. Amer. Chem. Soc., 89, 1640 (1967).
- (33) I.OJIMA et T.KOGUPE : Chem. Lett., 541 (1973).
- (34) K.YAMAMOTO, T.HAYASHI et M.KUMADA : J.Organometal. Chem., 54, C 45 (1973).
- (35) N.LANGLOIS, T.P.DANG et H.B.KAGAN : Tet.Lett., 5865 (1973).
- (36) R.J.P.CORRIU et J.J.E.MOREAU : Tet.Lett., 4469 (1973).
Ibid.: J.Organometal. Chem., 64, C 51 (1974).
- (37) T.HAYASHI, K.YAMAMOTO et M.KUMADA : Tet.Lett., 331 (1974).
- (38) Y.KISO, K.YAMAMOTO, K.TAMAO et M.KUMADA : J. Amer. Chem. Soc 94, 4373 (1972). 94, 4373 (1972).
- (39) a. K.NAUMAN, G.ZON et K.MISLOW : J. Amer. Chem. Soc., 91 7012, (1969).
b. W.S.KNOWLES, M.J.SABACKY et B.D.VINEYARD : Adv. Chem. Series. 132, 274 (1974).
- (40) R.J.P. CORRIU et J.J.E.MOREAU : Nouveau. J. Chim., 1, (1977).
- (41) F. de CHARENTENAY, J.A.OSBORN et G.WILKINSON : J. Chem. Soc., (A) 787 (1968).
- (42) a. R.N. HASZELDINE, R.V.PARISH et D.J.PARRY : J. Chem. Soc (A). 683 (1969).
b. R.N. HASZELDINE, R.V.PARISH et R.J.TAYLOR : J. Chem. Soc. (A), 2311 (1974).
- (43) a. Y.DEMORTIER et J. DE AGUIRRE : Bull. Soc. Chim.Fr. 1614 (1974).
b. C.A.TOLMAN, P.Z.MEAKIN, D.L.LINDNER et J.P.PESSON: J.Amer. Chem. Soc., 96 2762 (1974).
c. J.HALPERN, T.OKAMOTO et A.ZAKHARIEV. J. Mol. Cat., 2 65 (1977).
- (44) R.GLASER : Tet. Lett., 2127 (1975).
- (45) T.HAYASHI, K.YAMAMOTO et M.KUMADA: Tet. Lett., 4405 (1974).

- (46) T.IWAMI, T.YOSMIDA et M.SATO : Nippon Kagaku Kaishi, 1652 (1976).
- (47) a. T.P.DANG : Thèse de Doctorat, Orsay (1972).
b. H.B.KAGAN et T.P.DANG : J.Am. Chem. Soc., 94, 6929 (1972).
- (48) a. A.M.AGUIAR, J.GIACIN et A.MILLS : J.Org. Chem., 27, 674 (1962).
b. A.M.AGUIAR, J.BEISLER et A.MILLS : J. Org. Chem., 27, 1001 (1962).
- (49) R.R.SHROCK et J.A.OSBORN : J. Amer. Chem. Soc., 93, 2397 (1971).
- (50) D.SINOUE et H.B.KAGAN : J.Organometal. Chem., 114, 325 (1976).
- (51) J.BENES et J.HETFLEJS : Collect. Czech.Chem. Comm., 41, 2264 (1976).
- (52) U.NAGAI, T.SHISHIDO, R.CHIBA et M.MITSUMASHI : Tetrahedron, 21, 1701 (1965).
- (53) J.C.POULIN : Thèse de Doctorat ; Orsay (1977).
- (54) E.BAER et H.O.L.FISHER : J.Biol. Chem., 128, 463 (1939).
- (55) P.BRIGL et H.GRÜNER : Chem. Ber. 67 B, 1969 (1934).
- (56) J.BENES et J. HETFLEJS : Collect. Czech. Chem. Comm., 41, 2256 (1976).
- (57) M.TANAKA et I.OGATA : Chem. Comm., 735 (1975).
- (58) M.BOTTRILL et M.GREEN : J. Organometal. Chem., 111, C 6 (1976).
- (59) T.MITOBEDZKI et J.M.KOLITOWSKA Roczniki Chem. 6, 67 (1926) (Chem. Abstr. 21, 1806²).
- (60) H.FRITZSCHE, U.MASSERODT et F.KORTE: Chem. Ber. 97, 1988 (1964) ; *ibid.*, 98, 171 (1965) ; *ibid.*, 98, 1681 (1965).

- (61) H. KONO et I.OJIMA : Org. Prep. Proc. Int., 5, 135 (1973).
- (62) V.SHURIG : Inorg. Chem., 11, 736 (1972).
- (63) M.D.Mc CREARY, D.W.LEWIS, D.L.WERNICK et G.M.WHITESIDES :
J. Amer. Chem. Soc., 96, 1038 (1974).
- (64) M.L.GOERING, J.N.EIKENBERRY, G.S.KOERMER et C.J.LATTIMER:
J. Amer. Chem. Soc., 96, 1493 (1974)
- (65) R.CRAMEER : "Inorganic Synthesis" Mac Graw Hill., vol.15
p. 16.
- (66) J.CHATT et G.HAYTER : J. Chem. Soc., 896 (1961).
- (67) H.B.KAGAN, N.LANGLOIS et T.P.DANG : J. Organometal. Chem.,
90, 353 (1975).
- (68) T.HAYASHI, K.YAMAMOTO, K.KASUGA, H.OMIZU et M.KUMADA :
J. Organometal. Chem., 113, 127 (1976).
- (69) a. N.KOHLER et F.DAWANS, Rev. Inst. Franc. Petrole, 27
105 (1972).
b. F.DAWANS : Inf. Chim., 163, 191 (1977).
c. G.BERNARD, Y.CHAUVIN et D.COMMEREUC:
Bull. Soc. Chim. Fr.: 1163 (1977) ; Ibid. 1168 (1977).
- (70) a. M.CAPKA, P.SVOBODA, M.CRENY et J.HETFLEJS.
Tet. Lett., 4787 (1971).
b. M.CAPKA, P.SVOBODA, M.KRAUS et J.HETFLEJS : Chem. Ind.
(London), 650 (1972).
- (71) J.REBEK et F.GAVINA : J. Amer. Chem. Soc., 96, 7112 (1974)
- (72) F.GLOCKING et G.C.HILL : J. Chem. Soc. (A), 2138 (1971).
- (73) A.J.OLIVER et W.A.J. GRAHAM : Inorg. Chem., 10,1 (1971).
- (74) C.EABORN, T.N.METHAM et A.PIDCOCK : J. Organometal. Chem.,
63, 107 (1973).
- (75) a. C.EABORN, B.RATCLIFF et A.PIDCOCK :
J. Organometal. Chem., 65, 181 (1974).
b. J.CHATT, C.EABORN et A.PIDCOCK : J. Chem. Soc. (A)

- (76) M.F.LAPPERT et G.SPEIER : J. Organometal. Chem., 80 ,
329 (1974) .
- (77) R.J.P. CORRIU et J.J.E. MOREAU : J. Organometal. Chem.,
114, 135 (1976) ; ibid. : 127, 7 (1977) .
- (78) I.OJIMA, T.KOGURE, M.NIHONYANAGI, H.KONO, S.INABA et Y.
NAGAI : Chem. Lett., 501 (1973) .
- (79) D.M.JERINA et J.W.DALEY : Science, 185, 573 (1974) .
- (80) J.BENES et J.HETFLEJS : 6th Int. Congress. Catalysis
Londres (Juillet 1976), Article B 42.
- (81) G.GELBARD, H.KAGAN et R.STERN : Tetrahedron, 32, 233(1976) .
- (82) a. C.EABORN : "Organosilicon compounds", Butterworth Sc.
Publ. London (1960) .
b. V.BAZANT, V.CHVALOVSKY et J.RATHOUSKY. "The Chemistry
of organosilicon compounds" Academic Press, New York (1965) .
- (83) Brevet U.S. 3.704.261 (28.11.1972) (Chem. Abstr. 78,
43687 (1973) .
- (84) a. R.N.MEALS Pure and Applied. Chem., 13, 141 (1966) .
b. P.N.RYLANDER "Organic Syntheses with noble metal cata-
lysts". Academic Press, New York (1973) p. 274.
c. C.EABORN et R.W.BOTT : "Organometallic compounds of
the group. IV elements" A.G. Mc DIARMID (Ed.), Vol. 1, Part 1
Marcel Dekker Inc. New York (1968) .
- (85) R.WEST et E.G.ROCHOW : J. Org. Chem., 18, 303 (1953) .
- (86) a. W.S.MILLER, J.S.PEAKE et W.H.NEBERGALL, J. Amer. Chem.
Soc., 79, 5604 (1957) .
b. O.KLEJNOT : Angew. Chem. 72, 41 (1960) .
c. R.MUELLER et G.MEIER : Z.Inorg. Allgem. Chem., 332,
281 (1964) .
- (87) H.GILMAN et E.A.ZUECH : J. Amer. Chem. Soc., 81, 5925 (1959)

- (88) H.C.BEYERMAN, J. Royal. Netherlands Chem. Soc., 95, 24 (1976).
- (89) J.L.SPEIER, R.ZIMMERMAN et J.WEBSTER : J. Amer. Chem. Soc., 78, 2278 (1956).
- (90) R.J.P.CORRIU et G.F.LANNEAU : Bull. Soc. Chim. Fr., 459 (1968).
- (91) W.T. WIPKE et P.GUND : J. Amer. Chem. Soc., 96, 299 (1974).
- (92) J.P.GUETTE, J.CAPILLON, M.PERLAT et M.GUETTE, Tetr. Letters, 2409 (1974).
- (93) J.CAPILLON : Thèse de Doctorat, Paris (1975).
- (94) a. A.K.COLTER et L.M.CLEMENS : J. Amer. Chem. Soc., 87 847 (1965).
b. F.M.MENGER : J. Amer. Chem. Soc., 90, 4387 (1968).
c. K.OKAMOTO, I.NITTA et H.SHINGU : Bull. Chem. Soc., Japan, 41, 1433 (1968).
- (95) a. P.A.LEVENE et H.L.HALLER : J. Biol. Chem., 72, 591 (1927).
b. W. Von E.DOERING, W.R.W.YOUNG, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2997 (1952).
- (96) a. W.KLYNE : Prog. Stereochem. 1, 195
b. R.LUKES, J.KOVAR, J.K.LOUBEK et K.BLAMA : Collect. Czech. Chem. Comm., 25, 483 (1960).
- (97) R.J.P. CORRIU et J.J.E.MOREAU : J. Organometal. Chem. 120, 337 (1976).
- (98) a. R.J.P.CORRIU, G.F.LANNEAU et M.LEARD : J. Organometal. Chem., 64, 79 (1974).
b. R.J.P.CORRIU et G.F.LANNEAU : J. Organometal. Chem., 67, 243 (1974).
- (99) J.MOREAU : Thèse de Doctorat, Montpellier (1976).
- (100) M.F.TATIBOUET : Bull. Soc. Chim. Fr., 867 (1951).
- (101) Y.KISO, M.KUMADA, K.TAMAO et M.UMENO : J. Organometal.

- (102) R.CALAS et E.FRAINNET : C.R. Acad. Sci., 240, 203 (1955)
ibid., 243, 595 (1956).
- (103) M.GIELEN : L'actualité Chimique, 10, 8 (1976).
- (104) a. C.E.SCOTT et C.C.PRICE : J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670
(1959).
b. R.Y.MIXER et D.L.BAILEY : J.Polym. Sci., 18, 573 (1955)
c. M.MORTON, A.REMBAUM et E.E.BOSTICK : J. Polym., Sci.,
32, 530 (1958).
- (105) B.I.YAKOVLEV, J. Gen. Chem., 19, 1969 (1949).
- (106) N.M.WEINSHENKER, G.A.CROSBY et J.Y.WONG, J. Org. Chem.
40, 1966 (1975).
- (107) R.H.GRUBBS et S.C.H. SU : J. Organometal. Chem., 122, 151
(1976).
- (108) K.TAMAO, M.YAMAMOTO, M.MATSUMOTO, N.NIYAKE, T.HAYASHI
et M.KUMADA : Tet. Lett., 1389 (1977).
- (109) C.LAURENCE et B.WOJTKONIAK : Ann. Chim., 5, 163 (1970).
- (110) J.W.WESTLEY, B.HALPERN : J. Org. Chem., 33, 3978 (1968).
- (111) H.L.GOERING, R.G.BRIODY et G.SANDROCK : J. Amer. Chem.
Soc., 92, 7401 (1970).
- (112) a. A.HOREAU : Tet. Lett., 506 (1961).
b. A.HOREAU et H.B.KAGAN : Tetrahedron, 20, 2431 (1964).
- (113) O.CERVINKA, P.MALON et P.TRŠKA : Collect. Czech. Chem.
Comm., 38, 3299 (1973).
- (114) O.CERVINKA : Collect. Czech. Chem. Comm., 30, 1684 (1965).
- (115) R.WEIDMAN et J.P.GUETTE : C.R. Acad. Sci., 268, 2295 (1969).
- (116) T.A.COLLYER et J.KENJON : J. Chem.Soc., 676 (1940).
- (117) A.SIEWINSKY : Bull. Acad. Pol.(Ser. Sci. Chim.), 17, 475
(1969).
- (118) M.C.MOSHER et F.D.PARKER : J. Amer. Chem. Soc., 78, 4081

- (119) O.CERVINKA, V. ŠUCHAN et P. MASAR : Collect. Czech. Chem. Comm : 30, 1693 (1965).
- (120) a. M. PERLAT, Thèse de 3ème cycle, Paris (1974).
b. J.P. GUETTE, M. PERLAT, J. CAPILLON et D. BOUCHEROT : Tet. Lett. 2411 (1974).
- (121) a. Y. TATSUNO, A. KONISHI, A. NAKAMURA et S. OTSUKA, Chem. Comm., 588 (1974).
b. T. ARATANI, Y. YONEYOSHI et T. NAGASE : Tet. Lett. 1707, (1975).
- (122) a. S. YAMADA, T. MASHIKO et S. TERASHIMA, J. Amer. Chem. Soc., 99, 1988 (1977).
b. R.C. MICHAELSON, R.E. PALERMO et K.B. SHARPLESS. J. Amer. Chem. Soc., 99, 1990 (1977).
- (123) B.M. TROST et P.E. STREGE : J. Amer. Chem. Soc., 99, 1649 (1977).
- (124) I. OJIMA et T. KOGURE : Tet. Lett., 1889 (1974).
- (125) I. OJIMA et Y. NAGAI : Chem. Lett., 191 (1975).
- (126) I. OJIMA : "23rd Symposium on organometallic chemistry", Tokyo, Japan (Octobre 1975) Abstract n° 111B.
- (127) I. OJIMA et T. KOGURE : Chem. Lett., 985 (1975).
- (128) T. HAYASHI, K. YAMAMOTO et M. KUMADA : Tet. Lett., 3 (1975).
- (129) J. OJIMA, M. NIHONYANAGI, T. KOGURE, M. KUMAGAI, S. MORIUCHI, K. NAKATSUGAWA et Y. NAGAI : J. Organometal. Chem., 94, 449 (1975).
- (130) I. OJIMA, M. KUMAGAI et Y. NAGAI : J. Organometal. Chem., 111, 43 (1976).
- (131) I. OJIMA et M. KUMAGAI : Tet. Lett., 4005 (1974).
- (132) E.J. COREY et A. VENKATESWARLU : J. Amer. Chem. Soc., 53 2975 (1975).
- (133) S. HANESSIAN et P. LAVALLEE : Can J. Chem., 53, 2975 (1975)

- (134) L.M.SOMMER et J.E.LYONS : J. Amer. Chem. Soc., 91, 7061 (1969).
- (135) A.HOLT, A.W.P. JARVIE et J.J. MALLABAR : J. Organometal. Chem., 59, 141 (1973).
- (136) P.J.BORONI, R.J.P. CORRIU et C.GUERIN : J. Organometal. Chem., 104, C 17 (1976).
- (137) P.A.GRIECO, M.NISHIZAWA, N.MARINOVIC et W.J.EHMANN : J. Amer. Chem. Soc., 98, 7102 (1976).
- (138) J.K.RASMUSSEN : Synthesis, 91 (1976).
- (139) M.TANAKA, Y.WANATABE, T.MITSUDO Y.YASUNORI et Y.TAKEGAMI : Chem. Lett., 137 (1974).
- (140) J.M.CONIA et C.GIRARD : Tet. Lett., 2767 (1973).
- (141) P.AMICE, L.BLANCO et J.M.CONIA : Synthesis, 196 (1976).
- (142) a. G.L.LARSON, D.HERNANDEZ et A.HERNANDEZ : J. Organometal. Chem., 76, 9 (1974).
b. H.KONO et Y.NAGAI : Org. Prep. Proc. Int., 6, 19, (1974).
- (143) a. R.M.REUSS et A.HASSNER : J. Org. Chem., 39, 1785 (1974).
b. L.BLANCO, P.AMICE et J.M.CONIA, Synthesis, 194 (1976)
- (144) R.D.CLARK et C.HEATHCOCK, J. Org. Chem., 41, 1396 (1976)
- (145) a. T.MUKAIYAMA, K.BANNO, K.NARASAKA : J. Amer. Chem. Soc., 96, 7503 (1974).
b. R.NOYORI, K.YOKOYAMA, J.SAKATA, I.KUWAJIMA, E.NAKAMURA et M.SHIMIZU : J. Amer. Chem. Soc., 99, 1265 (1977).
- (146) G.STORK et P.F.HUDRLIK : J. Amer. Chem. Soc., 90, 4464, (1968).
- (147) I.OJIMA et S.INABA : Tet. Lett., 4272 (1973).

- (148) a. G.RUBOTTOM, J.M.GRUBER et G.M.MONG : J. Org. Chem. 41, 1673 (1976).
b. G.M.RUBOTTOM et J.M.GRUBER : J. Org. Chem., 42, 1051, (1977).
c. G.M.RUBOTTOM J.M.GRUBER et K.KINCAID, Synth.Comm. 6, 59 (1976).
- (149) a. G.STORK et P.F.HUDRLIK : J. Amer. Chem. Soc., 90, 4462 (1968).
b. H.O.HOUSE, L.J.CZUBA, M.GALL et M.D.OLMSTEAD, J. Org. Chem., 34, 2324 (1969).
- (150) E.NAKAMURA, T.MUROFUS H.L.SHIMIZU et I.KUWAJIMA J. Amer. Chem. Soc., 98, 2346 (1976).
- (151) G.H.POSNER , J.J.STERLING, C.E. WHITTEN, C.M.LENZ et D.J.BRUNELLE : J. Amer. Chem. Soc., 97, 107 (1975).
- (152) J.P.GUETTE et N.SPASKY : Bull. Soc., Chim. Fr., 4217, (1973).
- (153) M.G.VORONKOV : Chel. Brit. 9, 411 (1973).
- (154) J.BARRY : Thèse de Doctorat, Orsay (1977).
- (155) J.W.MARTGERINK, L.C.J. VAN DER LAAN, J.B.F.ENGBERTS et T.J. DEBOER : Tetrahedron, 27, 4323 (1971).
- (156) G.BERTI, F.BOTTARI, P.L.FERRARINI et B.MACCHIA, J. Org. Chem., 30, 4090 (1965).
- (157) D.D.RIDLEY et M.STRALOW : Chem. Comm., 400 (1975).
- (158) M.N. AKHTAR et D.R.BOYD : Chem. Comm., 916 (1975).
- (159) G.BERTI : "Topics in stereochemistry" 7, 93 (1973).
- (160) C.R.JOHNSON et C.W.SCHROECK : J. Amer. Chem. Soc., 95, 7419 (1973).
- (161) T.HIYAMA, T.MISHIMA et H.SAWADA : J. Amer. Chem. Soc., 97, 1626 (1975) ; ibid. 98, 641 (1976).
- (162) a. C.J.SIH, J.B.HEATHER, R.SOOD, P.PRICE, G.PERUZZOTTI, L.M.F.LEE et S.S.LEE : J. Amer. Chem. Soc., 97, 865, (1975)

- b. J.VAN HOOLAND, P.DECLERCQ et M.VANDEWALLE, *Tet Lett.*, 4343 (1974).
- c. B. VAN BRUSSEL, J.VAN HOOLAND, P. DECLERCQ et M. VANDEWALLE : *Bull. Soc. Chim. Belges*, 84, 813 (1975).
- (163) M.VANDEWALLE et E.MADELEYN, *Tet. Lett.* 3551 (1970).
- (164) L.VAN WIJNSBERGHE et M.VANDEWALLE : *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 699 (1970).
- (165) N. COHEN : *Accounts, Chem. Res.*, 9, 412 (1976).
- (166) K. MORI : *Tetrahedron*, 31, 3011 (1975).
- (167) S.TERABE, K.KURUMA et R.KONAKA : *J.C.S. Perkin Trans. II*, 1252 (1973).
- (168) M.J.PERKINS, P.WARD et A.HORSFIELD : *J. Chem. Soc.(B)*, 395 (1970).
- (169) J.OJIMA, S.INABA, T.KOGURE et Y.NAGAI : *J. Organometal. Chem.*, 55, C 7 (1973).
- (170) J.A.OSBORN, F.H.JARDINE, J.F.YOUNG et G.WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)*, 1711 (1966).
- (171) R.M.RICHMAN, T.C.KUECHLER, S.P.TANNER et R.S.DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1055 (1977).
- (172) G.M.WHITESIDES, D.E.BERGBREITER et P.E.KENDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 2806 (1974).
- (173) P.K.WONG, K.S.Y.LAU et J.K.STILLE : *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 5956 (1974).
- (174) M.F.LAPPERT et P.W.LEDNOR : *Chem. Comm.*, 948 (1973).
- (175) I.OJIMA, M.NIHONYAGI et Y.NAGAI : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3722 (1972).
- (176) K.W.MUIR et J.A.IBERS : *Inorg. Chem.*, 9, 440 (1970).
- (177) H.KONO, N.WAKAO, I.OJIMA et Y.NAGAI : *Chem. Lett.*, 189 (1975).

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Etude de modifications du système catalytique et du milieu réactionnel	9
I. RECHERCHE DE NOUVEAUX LIGANDS CHIRAUX	9
1. Utilisation de diphosphines chirales analogues à la DIOP	11
2. Utilisation de diphosphines-1,2	19
3. Utilisation de ligands phosphites et phosphinites	21
4. Utilisation de ligands β -dicétoniques	28
II. AUTRES MODIFICATIONS APPORTEES AU SYSTEME CATALYTIQUE	29
1. Catalyseurs solubles divers	29
2. Etude des catalyseurs insolubilises	32
III. ETUDE DE DIVERS FACTEURS	45
1. Effets de solvants	45
2. Effet de température	46
3. Effet du rapport cétone/silane	46
4. Effet du rapport rhodium/ligand	46
5. Influence de l'oxygène	48
6. Influence d'autres additifs	48
IV. CONCLUSION	49
CHAPITRE II : Influence de la structure du silane sur l'hydrosilylation des cétones	50
I. SYNTHÈSE DES SILANES	51
II. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES PAR DIVERS SILANES	57

1. Hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone
2. Hydrosilylations asymétriques de cétones aliphatiques
3. Stéréochimie de l'hydrosilylation asymétrique au niveau de l'atome de silicium

III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES D'IMINES

IV. PREPARATION ET UTILISATION DE SILANES CHIRAUX

V. PREPARATION ET UTILISATION D'UN SILANE INSOLUBILISE

VI. CONCLUSION

CHAPITRE III : Hydrosilylations asymétriques de cétones aromatiques

I. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES D'ARYLALKYLCETONES

II. HYDROSILYLATIONS D'ACETOPHENONES PARASUBSTITUEES

III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE BENZOPHENONES PARASUBSTITUEES

IV. CONCLUSION

CHAPITRE IV : Hydrosilylations asymétriques de cétones fonctionnelles

I. INTRODUCTION

II. SUR LES METHODES DE COUPURE DES INTERMEDIAIRES ORGANOSILYLIQUES FORMES FORMES PAR HYDROSILYLATION

1. Hydrolyse
2. Alcoolyse
3. Traitement par un réactif organométallique
4. Réduction par l'hydrure d'aluminium et lithium
5. Clivage par les ions fluorures
6. Autres méthodes. Cas des silylamines

III. HYDROSILYLATIONS DES CETONES α - β -INSATUREES

IV. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES α -CETONES ET DE LEURS DERIVES

V. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES α -HALOGENEES

VI. HYDROSILYLATIONS DE DICETONES	126
1. Hydrosilylations de cyclopentène-2 diones-1,4	126
2. Hydrosilylations des méthyl-2 cyclopentanediones-1,3	129
VII. ETUDE DE L'HYDROSILYLATION DE DIVERS COMPOSES	131
1. Epoxyde	131
2. Ester d'oxime	132
3. Nitrobenzène	132
4. Cétone éthylénique	132
5. α -cétoester	133
VIII. HYDROGENATION ASYMETRIQUE D'ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES	134
IX. CONCLUSION	135
CHAPITRE V : Discussion du mécanisme de l'hydrosilylation des cétones	138
I. INTRODUCTION	138
II. ETUDE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	138
1. Introduction	138
2. Résultats	140
3. Discussion	149
III. GEOMETRIE DES COMPLEXES DU RHODIUM	152
1. Complexes rhodium-silane	152
2. Complexes avec des diphosphines chélatantes	155
3. Complexation de la cétone	157
IV. ORIGINE DE L'INDUCTION ASYMETRIQUE	160
1. Stéréochimie de l'atome de silicium	161
2. Induction asymétrique au niveau du carbone	165
CONCLUSION	168

PARTIE EXPERIMENTALE	170
I. APPAREILLAGE ET TECHNIQUES GENERALES	170
II. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS CARBONYLES (SUBSTRATS)	171
1. α -énone	171
2. Cétones α -halogénées	171
3. α -cétols	172
4. Esters des α -cétols	172
5. Dicétones	174
6. Cétones aliphatiques	175
III. AUTRES SUBSTRATS : ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES	176
IV. SYNTHÈSE DES SILANES	177
1. Trialcoxysilanes	177
2. Silanes disubstitués	177
3. Silanes disubstitués symétriques	18
4. Trihydrosilanes	18
5. Triméthylsilane	18
6. Chlorosilanes	18
7. Silanes chiraux	18
8. Silanes insolubilisés	19
V. HYDROSILYLATIONS	19
A. GENERALITES	19
B. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES ALIPHATIQUES	19
C. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES AROMATIQUES	19
D. SYNTHÈSE DE SILANES CHIRAUX PAR HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE	19
1. Cyclohexyl(naphtyl-1)phénylsilane	19
2. Détermination de la configuration absolue et du pouvoir rotatoire du cyclohexyl(naphtyl-1)phénylsilane	20

E. HYDROSILYLATIONS DE CETONES FONCTIONNELLES	200
1. Hydrosilylations des cétones α , β -insaturées	200
2. Hydrosilylations asymétriques des α -cétols et de leurs dérivés	202
3. Hydrosilylations asymétriques des cétones α -halogénées	206
4. Hydrosilylations asymétriques de dicétones	207
5. Hydrosilylations asymétriques d' α - cétoesters	208
VI. HYDROGENATIONS D'ETHERS D'ENOLS	209
VII. DETERMINATION DES PURETES OPTIQUES ET DES CONFIGURATIONS ABSOLUES	210
VIII. LIGANDS	213
1. (-)DIOP	213
2. Phosphinites	213
BIBLIOGRAPHIE	215

1. Hydrosilylations asymétriques de l'acétophénone	57
2. Hydrosilylations asymétriques de cétones aliphatiques	64
3. Stéréochimie de l'hydrosilylation asymétrique au niveau de l'atome de silicium	66
III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES D'IMINES	71
IV. PREPARATION ET UTILISATION DE SILANES CHIRAUX	73
V. PREPARATION ET UTILISATION D'UN SILANE INSOLUBILISE	79
VI. CONCLUSION	83
CHAPITRE III : Hydrosilylations asymétriques de cétones aromatiques	84
I. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES D'ARYLALKYLKETONES	85
II. HYDROSILYLATIONS D'ACETOPHENONES PARASUBSTITUEES	89
III. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE BENZOPHENONES PARASUBSTITUEES	95
IV. CONCLUSION	101
CHAPITRE IV : Hydrosilylations asymétriques de cétones fonctionnelles	103
I. INTRODUCTION	103
II. SUR LES METHODES DE COUPURE DES INTERMEDIAIRES ORGANOSILYLIQUES FORMES FORMES PAR HYDROSILYLATION	104
1. Hydrolyse	104
2. Alcoolyse	106
3. Traitement par un réactif organométallique	107
4. Réduction par l'hydrure d'aluminium et lithium	107
5. Clivage par les ions fluorures	108
6. Autres méthodes. Cas des silylamines	109
III. HYDROSILYLATIONS DES CETONES α - β -INSATUREES	110
IV. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES α -CETONES ET DE LEURS DERIVES	117
V. HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES α -HALOGENEES	123

VI. HYDROSILYLATIONS DE DICETONES	126
1. Hydrosilylations de cyclopentène-2 diones-1,4	126
2. Hydrosilylations des méthyl-2 cyclopentanediones-1,3	129
VII. ETUDE DE L'HYDROSILYLATION DE DIVERS COMPOSES	131
1. Epoxyde	131
2. Ester d'oxime	132
3. Nitrobenzène	132
4. Cétone éthylénique	132
5. α -cétoester	133
VIII. HYDROGENATION ASYMETRIQUE D'ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES	134
IX. CONCLUSION	135
CHAPITRE V : Discussion du mécanisme de l'hydrosilylation des cétones	138
I. INTRODUCTION	138
II. ETUDE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	138
1. Introduction	138
2. Résultats	140
3. Discussion	149
III. GEOMETRIE DES COMPLEXES DU RHODIUM	152
1. Complexes rhodium-silane	152
2. Complexes avec des diphosphines chélatantes	155
3. Complexation de la cétone	157
IV. ORIGINE DE L'INDUCTION ASYMETRIQUE	160
1. Stéréochimie de l'atome de silicium	161
2. Induction asymétrique au niveau du carbone	165
CONCLUSION	168

PARTIE EXPERIMENTALE	170
I. APPAREILLAGE ET TECHNIQUES GENERALES	170
II. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS CARBONYLES (SUBSTRATS)	171
1. α -énone	171
2. Cétones α -halogénées	171
3. α -cétols	172
4. Esters des α -cétols	172
5. Diccétones	174
6. Cétones aliphatiques	175
III. AUTRES SUBSTRATS : ETHERS D'ENOLS SILYLIQUES	176
IV. SYNTHÈSE DES SILANES	177
1. Trialcoxysilanes	177
2. Silanes disubstitués	178
3. Silanes disubstitués symétriques	184
4. Trihydrosilanes	186
5. Triméthylsilane	187
6. Chlorosilanes	187
7. Silanes chiraux	188
8. Silanes insolubilisés	191
V. HYDROSILYLATIONS	193
A. GENERALITES	193
B. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES ALIPHATIQUES	195
C. HYDROSILYLATIONS ASYMETRIQUES DE CETONES AROMATIQUES	196
D. SYNTHÈSE DE SILANES CHIRAUX PAR HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE	198
1. Cyclohexyl(naphtyl-1)phénylsilane	198
2. Détermination de la configuration absolue et du pouvoir rotatoire du cyclohexyl(naphtyl-1)phénylsilane	200

E. HYDROSILYLATIONS DE CETONES FONCTIONNELLES	200
1. Hydrosilylations des cétones α -halogénées	200
2. Hydrosilylations asymétriques des α -cétoles et de leurs dérivés	202
3. Hydrosilylations asymétriques des cétones α -halogénées	206
4. Hydrosilylations asymétriques de dicétones	207
5. Hydrosilylations asymétriques d' α -cétoesters	208
VI. HYDROGENATIONS D'ETHERS D'ENOLS	209
VII. DETERMINATION DES PURETES OPTIQUES ET DES CONFIGURATIONS ABSOLUES	210
VIII. LIGANDS	213
1. (-)DIOP	213
2. Phosphinites	213
BIBLIOGRAPHIE	215

ERRATA

Page 154 10^{ème} ligne ajouter v devant Rh-Cl.

Page 184 lire 3. et non 2.

186 lire 4. et non 3.

210 lire VII. et non VI.